

УДК 666.233

А. П. Возняковский*, **В. Ю. Долматов****,
Ф. А. Шумилов*** (Санкт-Петербург)

*voznap@mail.ru

**diamondcenter@mail.ru

***itachi16@mail.ru

Влияние условий детонационного синтеза на поверхностные характеристики детонационных наноалмазов

Рассмотрено влияние условий детонационного синтеза на поверхностные свойства детонационных наноалмазов. Экспериментально показано, что введение в состав бронировки заряда и в сам заряд модифицирующих элементов является перспективным путем получения ансамбля частиц детонационных наноалмазов с заранее заданными поверхностными характеристиками.

Ключевые слова: детонационный синтез, детонационные наноалмазы, управление синтезом, модифицирующие элементы.

ВВЕДЕНИЕ

Привыкание и рост сопротивления болезнетворных микроорганизмов и вирусов к новейшим антибиотикам становится серьезной общемировой проблемой защиты здоровья человека. Наиболее эффективным решением этой проблемы в настоящее время считается обеспечение доставки лекарственных препаратов непосредственно к пораженному участку. В этой связи усилия многих исследовательских групп направлены на использование в биологии и медицине наноразмерных частиц [1–5]. Интенсивно исследуют высокоактивные наноразмерные частицы металлов [6]. Например, способность наночастиц золота взаимодействовать с клеткой и проникать в ее объем стимулирует исследования по прививке различных биологических макромолекул (протеинов, аминокислот) к их поверхности. В последнее время все больше внимания уделяют перспективе применения в медицине и биологии детонационных наноалмазов (ДНА) [7–10]

Практически все попытки внедрения ДНА в практику связаны с особенностями структуры кристаллов ДНА, являющимися следствием технологии синтеза, с высокой дисперсностью частиц и наличием функциональных групп на их поверхности.

По типу организации частиц ДНА относятся к классу наноструктурированных веществ [11]. Технология выделения ДНА из продуктов детонационного синтеза предусматривает их обработку сильными окислительными агентами. Следствием этого является наличие функциональных групп с лабильным протоном на поверхности частиц ДНА и, соответственно, гидрофильность их поверхности. В свою очередь, наличие функциональных групп на поверхности ДНА открывает возможность ее химической модификации. С точки зрения медико-биологической практики весьма ценна возможность формирования сложных комплексов ДНА с физиологически активными мо-

лекулами, предназначенными для целенаправленной доставки лекарств к пораженному органу [12].

Следует отметить, что наиболее сложным этапом для многих случаев практического применения является получение высокодисперсных суспензий ДНА в жидких средах (как полярных, так и неполярных). Во многом это связано с тем, что основные усилия исследователей направлены на обеспечение роста выхода и совершенства кристаллической структуры синтезируемых ДНА. При этом поверхностные характеристики ДНА, как правило, специально не исследуют. Между тем не только дисперсность, но и поверхностные характеристики определяют устойчивость суспензий ДНА и, следовательно, перспективы применения в биологии и медицине.

В соответствии с теорией строения твердых тел, развитой в работах В. Б. Алесковского [13], любое твердое вещество можно представить как совокупность химически инертного остова (X) и реакционноспособных функциональных групп поверхности (Y) (например, групп с лабильным протоном).

Таким образом, решение проблемы направленного регулирования процесса детонационного синтеза для обеспечения предсказуемого характера поверхности (совокупности как дисперсных, так и химических ее параметров) представляет не только научный, но и практический интерес.

В данной работе авторы исследовали влияние условий детонационного синтеза на поверхностные характеристики ДНА.

Детонационный синтез может быть представлен как множественный процесс окислительно-восстановительных реакций. Характерной особенностью детонационного синтеза является его проведение при отрицательном кислородном балансе реакционной среды. В этих условиях продукт синтеза представляет собой механически неразделяемую смесь промежуточных продуктов, формирующихся в процессе взаимодействия свободных атомов, радикалов в их быстрых реакциях с исходными реагентами и между собой. Теория множественных процессов предсказывает, что процессы окисления, лежащие в основе детонационного синтеза, могут эффективно регулироваться введением в реакционную среду соответствующих соединений и элементов [14]. Принципиально, что этот прием дает возможность повлиять как на состав продуктов детонационного синтеза, так и на поверхностные свойства ДНА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ДНА

Были исследованы ДНА производства ФГУП СКТБ “Технолог”. Изучено шесть образцов, полученных детонационным синтезом, который осуществляли подрывом смеси тротила и гексогена (заряда) в соотношении 50/50 (ТГ 50/50) в специальных условиях. Использованные составы зарядов и их бронировки приведены в табл. 1.

Конструкция взрывной камеры, получение заряда, формирование его бронировки и технология детонационного синтеза подробно описаны в [15–17].

Определение групп с лабильным протоном

Для определения групп с лабильным протоном использовали метод Чу-гаева-Церевитинова, описанный в [18], который основан на измерении объема выделяющегося метана при реакции алкилмагнигалогида (реактив Гриньяра) с группами исследуемого вещества, содержащими лабильный водород.

Таблица 1. Состав зарядов и их бронировки

Образец	Состав заряда	Состав бронировки заряда
1	ТГ 50/50	Вода
2	ТГ 50/50	Вода с добавкой гексаметиленetetрамина
3	ТГ 50/50	Вода с добавкой соли бора
4	ТГ 50/50	Вода с добавкой соли фосфора
5	ТГ 50/50 + 2 % (по массе) соли фосфора	Вода
6	ТГ 50/50	Вода с добавкой динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б)

Реактив Гриньяра получали взаимодействием йодистого метила с магниевыми стружками в среде дибутилового эфира:



Функциональные группы, содержащие лабильный протон, реагируют с алкилмагниийодидом:



Каждая группа, содержащая лабильный протон, выделяет при реакции одну молекулу метана, поэтому метод является количественным. Для исключения вклада групп с лабильным протоном, связанных с поверхностью частиц ДНА адсорбционными силами, и, соответственно, минимизирования систематической ошибки измерения все исследованные образцы были подвергнуты криогенной сушке.

Определение распределения частиц ДНА по размерам

Распределение частиц ДНА по размерам проводили методом динамического светорассеяния на приборе для определения размеров субмикронных частиц Coulter Counter (“Beckman Coulter, Inc.”, Франция). Определяли параметры как среднечисленного, так и среднемассового распределений частиц ДНА в их водной суспензии. Время выдержки суспензии в поле ультразвука определяли экспериментально [19, 20].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Свойства нанодисперсных систем существенно зависят от размера и формы наночастиц. В большинстве случаев частицы нанодисперсных систем не одинаковы, что приводит к необходимости при описании их свойств использовать функции распределения случайных величин. Иначе говоря, при исследовании реальных наносистем необходимо учитывать их полидисперсность, так как монодисперсные приближения могут приводить к неверным заключениям.

Данные по влиянию условий синтеза на дисперсность ДНА приведены в табл. 2. Представленные данные демонстрируют явную зависимость параметров полидисперсности от состава бронировки заряда. В качестве эталона сравнения принят традиционный подрыв в водной среде (образец 1 в табл. 2). Сопоставительный анализ данных табл. 2 показывает, что изменение условий подрыва заряда взрывчатых веществ приводит к значительному различию в

параметрах полидисперсности ансамбля синтезированных частиц ДНА. Можно утверждать, что основной вклад в формирование ансамбля частиц вносят добавки модифицирующего элемента (соли бора и фосфора в бронировках образцов 3 и 4). Следует также отметить, что введение соли фосфора непосредственно в объем заряда значительно сужает интервал распределения частиц ДНА по размерам (образец 5). В принципе, это можно считать тенденцией связи модификации бронировки заряда с параметрами кривых полидисперсности синтезированных частиц ДНА. Исключением является стандартный подрыв исходного взрывчатого вещества в водной среде с добавкой сильного комплексона динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты – трилона Б (образец 6), приводящей к значительному расширению распределения частиц по размерам. Вероятно, это можно связать с сильной акцепторной способностью трилона Б по сравнению с другими использованными акцепторами.

Таблица 2. Полидисперсность ДНА образцов, полученных при различных условиях подрыва заряда (среднемассовое (*Mw*) и среднечисленное (*Mn*) распределение частиц)

Диаметр частиц ДНА, нм	Образец											
	1		2		3		4		5		6	
	<i>Mw</i>	<i>Mn</i>										
18											0,73	30,90
32											6,58	49,60
56											12,00	16,10
100			4,56	21,50					16,40	52,60	10,60	2,52
178	1,28	6,85	93,80	78,30	0,82	4,49			83,20	47,30	14,40	0,61
316	97,30	93,10	1,64	0,24	97,10	95,10	2,19	31,50	0,41	0,04	25,80	0,20
562	0,43	0,07			2,13	0,37	20,30	51,80			20,20	0,03
1000	0,00	0,00					36,10	16,30			6,57	0,00
1780	0,00	0,00					4,65	0,37			1,57	0,00
3160	1,00	0,10					1,24	0,02			1,29	0,00
5620							10,90	0,03			0,03	0,00
10000							24,70	0,01				

Немаловажной характеристикой детонационного синтеза является массовая доля нанодисперсной фракции частиц ДНА (табл. 3). Условной верхней границей нанодисперсного диапазона частиц был выбран диаметр 316 нм.

Таблица 3. Нанодисперсная ($D < 316$ нм) фракция ДНА образцов 1–6 для *Mw* и *Mn* распределений частиц

Образец	<i>Mw</i>	<i>Mn</i>
1	98,58	99,95
2	100,00	100,00
3	97,92	99,59
4	2,19	31,50
5	100,00	99,94
6	70,11	99,92

Данные табл. 3 демонстрируют, что состав бронировки заряда заметным образом не сказывается на массовой доле частиц ДНА наноразмерного интервала в образцах. Исключением является состав образца 4, условие получения которого приводит к резкому снижению дисперсности частиц ДНА.

Другая важная характеристика частиц ДНА – наличие функциональных групп на их поверхности. Этот вопрос давно привлекал внимание исследователей (например, пионерская работа И. И. Кулаковой [21]).

В данной работе авторы сосредоточились на исследовании групп с лабильным протоном, наличие которых в настоящее время считается надежно установленным. Концентрация групп с лабильным протоном определяет гидрофильно-гидрофобный характер поверхности частиц ДНА, поэтому ее оценка весьма важна для практики. Результаты эксперимента, полученные авторами, приведены на рис. 1. Для построения модели, объясняющей такое значительное различие в концентрации групп с лабильным протоном, следует обратить внимание на время протекания реакции (2) для образцов, полученных при различных условиях подрыва заряда (табл. 4). Ранее было показано, что наиболее вероятным механизмом стабилизации агрегатов ДНА являются интерфейсные водородные связи [22]. Реакция (2) приводит к замене групп с лабильным протоном на органический радикал. При этом уменьшается концентрация водородных связей, что, в свою очередь, является движущей силой распада агрегатов ДНА. Можно предположить, что имеется некая иерархия агрегатов ДНА – от легко разрушаемых агрегатов до практически неразрушаемых. В этом случае вид кинетической кривой реакции будет характеризоваться быстрым ростом в начальный период с постепенным выходом на плато. Экспериментальная кривая, приведенная в качестве примера на рис. 2, хорошо отвечает предложенной модели.

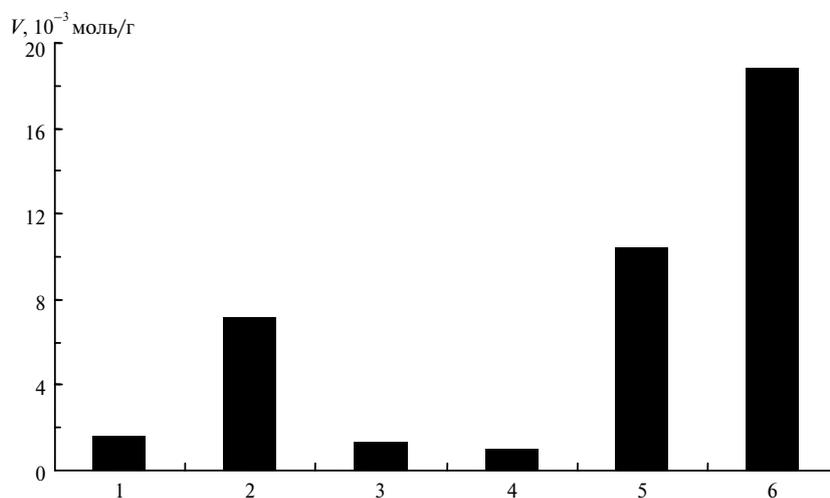


Рис. 1. Содержание групп с лабильным протоном на поверхности ДНА при различных условиях подрыва заряда (образцы 1–6).

Учитывая данные табл. 2, 3 и рис. 1, можно заключить, что наиболее хорошо организованные агрегаты частиц ДНА формируются при подрывах заряда в условиях 1, 3 и 4, наиболее рыхлые агрегаты – в условиях 6.

Таблица 4. Время протекания реакции (2) для ДНА образцов, полученных при различных условиях подрыва заряда

Образец	Время протекания реакции (2), ч
1	8
2	56
3	8
4	8
5	24
6	128

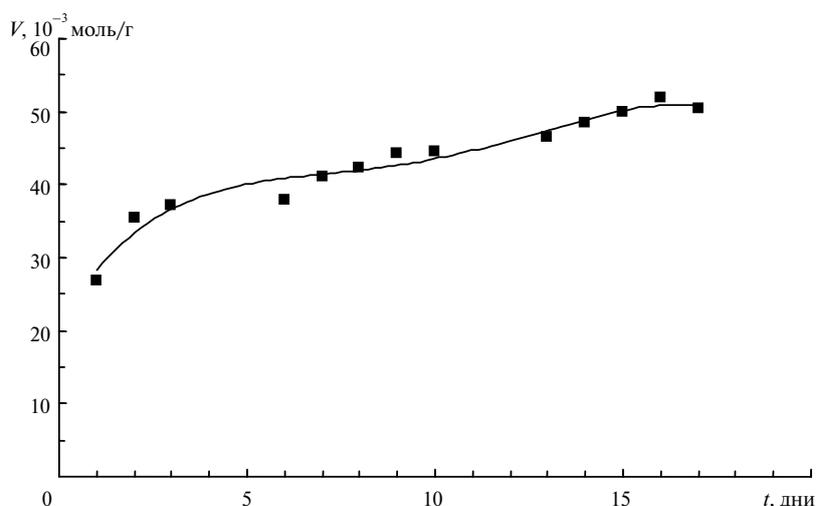


Рис. 2. Кинетика протекания реакции (2) для состава 6 (подрыв заряда в растворе трилона Б).

ВЫВОДЫ

Модификация самого заряда или его бронировки веществами с выраженной акцепторной способностью является перспективным способом получения ДНА с заранее заданными поверхностными характеристиками, такими, например, как дисперсность частиц ДНА, массовая доля частиц наноразмерного диапазона, степень окисления поверхности. Таким образом, детонационный синтез по праву можно отнести к управляемым процессам.

Сочетание методов динамического светорассеяния и химического метода определения групп с лабильным протоном (метод Чугаева-Церевитонова) при исследовании ансамбля частиц ДНА позволило установить наличие иерархии стабильности агрегатов их частиц по отношению к внешним воздействиям.

Массовая доля частиц ДНА наноразмерного диапазона (до 316 нм) практически не зависит от технологии подрыва.

Розглянуто вплив умов детонаційного синтезу на поверхневі властивості детонаційних наноалмазів. Експериментально показано, що введення в склад бронювання заряду і в самий заряд модифікуючих елементів є перспективним шляхом отримання ансамблю частинок детонаційних наноалмазів з наперед заданими поверхневими характеристиками.

Ключові слова: детонаційний синтез, детонаційні наноалмази, керування синтезом, модифікуючі елементи.

The influence of an amour protection composition of an explosive compound on the colloid-chemical properties of the detonation nanodiamonds was investigated. It was experimentally shown, that an introduction of an inhibitor of the oxidation processes into the amour protection composition and in explosive bulk is a perspective way of assemble of the nanodiamonds aggregates with predetermined surface characteristics obtaining.

Keyword: *detonation syntheses, detonation nanodiamonds, syntheses control, modifying elements.*

1. Singh N. K., Purkayastha B. D., Roy J. K. et al. Nanoparticle-induced controlled biodegradation and its mechanism in poly (ϵ -caprolactone) // Appl. Mater. Interfaces. – 2010. – **2**, N 1. – P. 69–81.
2. Kurek N. A., Grudniak A. M., Kraczkiewicz-Dowjat A., Wolska K. I. New antibacterial therapeutics and strategies // Pol. J. Microbiol. – 2011. – **60**, N 1. – P. 3–12.
3. Пиотровский Л. Б., Кисилев О. И. Фуллерены в биологии / Сев.-Зап. отд-ние Рос. акад. мед. наук. – СПб.: ООО Изд-во “Росток”, 2006. – 336 с.
4. Першина А. Г., Сазонов А. Э., Мильто И. В. Использование магнитных наночастиц в биомедицине // Бюл. Сибир. медицины: науч.-практ. журн. – 2008. – **7**, № 2. – С. 70–78.
5. Chaloupka K., Malam Y., Seifalian A. M. Nanosilver as a new generation of nanoparticle in biomedical applications // Trends in Biotechnology. – 2010. – **28**, N 11. – С. 580–588
6. Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. Е. Наночастицы металлов в полимерах. – М.: Химия, 2000. – 672 с.
7. Патент РФ № 2203068, МПК AG1 K33/44. Биологически активные ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза / В. Ю. Долматов. – Заяв. 12.04.2001; Оpubл. 27.04.2003.
8. Шугалей И. В., Возняковский А. П., Гарабарджиу А. В. и др. Биологическая активность детонационных наноалмазов и перспективы их медико-биологического использования // Журнал общей химии. – 2013. – **83**, № 5. – С. 709–744
9. Шугалей И. В., Судариков А. М., Возняковский А. П. и др. Химия поверхности детонационных наноалмазов как основа создания продукции биомедицинского назначения. – СПб: ЛГУ им. А. С. Пушкина, 2012. – 152 с.
10. Бондарь В. С. Пузырь А. П. Наноалмазы для биологических исследований // Физика твердого тела, 2004. – № 4. – С. 698–701.
11. Долматов В. Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза: свойств и применение // Успехи химии. – 2001. – **70**, № 7. – С. 687–708.
12. Langer R. Drug delivery and targeting // Nature. – 1998. – **392**, N 6679 Suppl. – P. 5–10.
13. Алесковский В. Б. Химия надмолекулярных соединений. – СПб.: Изд-во СПбГУ, 1996. – 250 с.
14. Азатян В. В. Неизотермические режимы разветвленно-цепных процессов и их химическое регулирование // Успехи химии. – 1999. – **68**, № 12. – С. 1122–1141.
15. Долматов В. Ю. Детонационные наноалмазы. Получение, свойства, применение. – СПб.: НПО “Профессионал”, 2011. – 536 с.
16. Долматов В. Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. Получение. Свойства. Применение. – СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2003. – 344 с.
17. Пат. № 2348580 РФ. Наноалмаз и способ его получения / В. Ю. Долматов. – Заявл. 30.15.2005; Оpubл. 27.06.2009, БИ № 18.
18. Возняковский А. П., Калинин А. В., Агибалова Л. В. Модификация наноалмазов детонационного синтеза углеводородным радикалом как метод получения их высокодисперсных водных суспензий // Сверхтв. материалы. – 2011. – № 4. – С. 39–45.
19. Поздняков А. О., Возняковский А. П., Попов Е. О., Поздняков О. Ф. Тонкая структура термодеструкционной кинетики полиметилметакрилата, наполненного детонационными наноалмазами // Физика твердого тела. – 2011. – **53**, № 11. – С. 2246–2250.
20. Возняковский А. П., Кудояров М. Ф., Поздняков О. Ф. Процессы самоорганизации и седиментационная устойчивость суспензий детонационных наноалмазов // Письма в ЖТФ. – 2007. – **33**, вып. 20. – С. 29–36.
21. Кулакова И. И. Модифицирование детонационного наноалмаза: влияние на физико-химические свойства // Рос. хим. журн. – 2004. – **48**. – С. 97–106.
22. Возняковский А. П. Самоорганизация в нанокompозитах на основе наноалмазов детонационного синтеза // Физика твердого тела. – 2004. – № 4. – С. 629–632.

ФГУП «НИИСК»
СКТБ «Технолог»

Поступила 10.12.13