

Подражая природе (13 баллов)

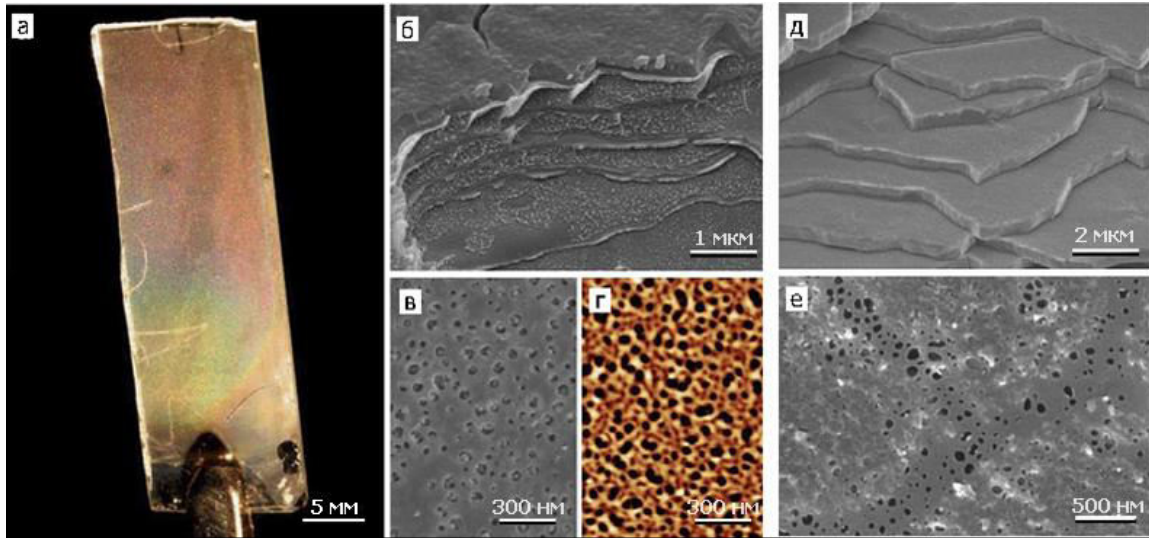


Рис. 1. а) Фотография аналога природного материала **X** – синтетического материала **Y**; синтетический материал **Y**: б) СЭМ-изображение скола, в) и г) СЭМ и АСМ изображения поверхности; природный материал **X**: д) СЭМ-изображение скола, е) СЭМ-изображение поверхности.

Человек часто создает что-то новое, подсматривая идеи у природы. Так цветок лотоса подарил нам незагрязняющиеся покрытия, а репей стал застежкой-липучкой.

1. Как называется такой подход к поиску новых материалов? Приведите еще четыре примера его применения в нанотехнологиях. (2 балла)

Иногда для воссоздания не только микроструктуры, но и требуемых свойств природного материала приходится пошагово воспроизводить весь путь его создания. Одна из таких методик синтеза искусственного материала **Y** в упрощенном виде приведена на рис. 2. Внешний вид полученного продукта **Y** и сравнение его микроструктуры с природным прототипом **X** приведены на рис. 1.

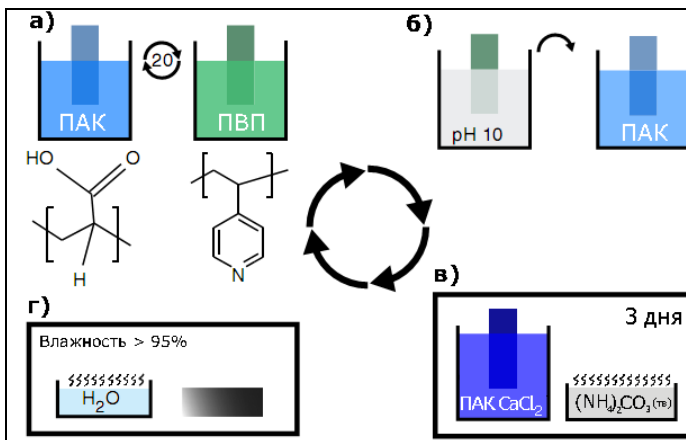


Рис.2 Синтез материала **Y**.

а) нанесение на подложку органической тонкой гибридной пленки «полиакриловая кислота (ПАК)/поливинилпирролидин (ПВП)» путем попеременного погружения образца в растворы этих полимеров; б) формирование нанопор в пленке: погружение в слабощелочной раствор и повторная обработка ПАК; в) образование стабилизированного аморфного покрытия, содержащего вещество **Z**; г) кристаллизация неорганического вещества **Z** в условиях высокой влажности и температуры. Процедуры а) - г) повторяют необходимое число раз, до достижения требуемой толщины материала.

2. Какой неорганический компонент **Z** составляет основу материала **Y**? Напишите уравнение реакции его образования. Расшифруйте материал **X**. К какому классу материалов относятся **X** и **Y**? (2 балла)

3. При образовании в природе материала **X** в его структуру включаются две основные органические компоненты – хитин и богатые аргинином гидрофильные белки. Какие механические и химические функции в структуре **X** они выполняют? Какой из реагентов в методике синтеза **Y** заменяет хитин, а какой – гидрофильные белки? Какие структурные особенности **X** воспроизводятся в методике получения **Y**? (3,5 балла)

4. Поясните, как оптические свойства и прочность материалов **X** и **Y** связаны с их структурой? Устойчивы ли они к трещинам и точечным ударам? (2 балла) Почему при отсутствии стадии «б» микроструктура материала **Y** выглядит как на рис. 3. (1 балл)

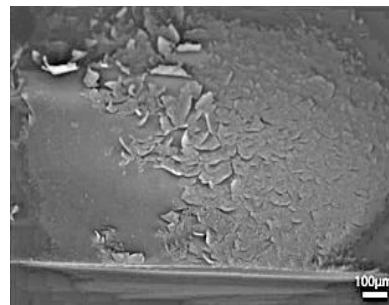


Рис. 3.

5. Можно ли получить материал **Y**, если на стадии «в» (рис.2) к реакционному раствору прилить раствор карбоната аммония? Поясните. (1,5 балла)

6. Где может найти применение новый синтетический материал **Y**? (1 балл)

Ответ.

1. Подход носит название биомиметика (бионика) – заимствование идей у природы и использование их для решения задач, стоящих перед человеком.

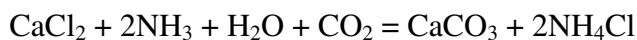
Гекко-скотч – приклеивание без клея, наподобие лапок геккона.

Наноструктура крыла бабочки подсказала идею фотонных кристаллов.

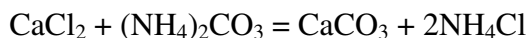
«Панцирь» голотурии вдохновил на создание полимерного материала на основе целлюлозных волокон, мягкого в присутствии воды и жесткого при высыхании.

Материалы, имитирующие структуру мышечной ткани.

2. Неорганический компонент **Z** – карбонат кальция.



или



Материал **X** – перламутр. **X** и **Y** являются композитными материалами.

3. Перламутр образуется вне клеток в изолированном пространстве между раковиной и эпителием клеток мантии. Эти клетки выделяют относительно гидрофобный хитин (его роль играет ПВП), укладываемый в пористые листы, образующие матрицу. Эти листы затем

покрываются двумя гидрофильными белками – содержащим карбоксильные остатки (аспарагиновая кислота) люстрином и белком, напоминающим шелк (их роль выполняет ПАК). Эти два белка создают переход от хитина к неорганической фазе и скрепляют отдельные слои. Затем происходит выделение химически стабилизированного белками аморфного карбоната кальция (в синтезе роль стабилизатора выполняет ПАК), который далее кристаллизуется в виде плоского слоя арагонита, сложенного из шестиугольных «плиток».

Описанная в условии циклическая методика получения **У** воспроизводит, прежде всего, слоисто-пористое строение перламутра (пластины карбоната кальция перемежаются полимерным слоем, поры которого также заполнены карбонатом).

4. Оптические свойства как перламутра, так и его аналога обусловлены их слоистой структурой. Толщина отдельных пластинок и расстояние между ними сопоставимы с длиной волны света, поэтому свет различных длин волн испытывает множественные отражения между границами пластинок и многочисленную разнообразную интерференцию, приводя к различной окраске в зависимости от угла взгляда.

Механические свойства материалов **Х** и **У** обусловлены их композитным строением. Как натуральный, так и искусственный материал имеют в своей структуре систему сквозных пор, пронизывающих органические слои и заполненных кристаллическим CaCO_3 . Эти поры соединяют в одно целое неорганические пластинки из разных слоев, что придает достаточно высокую прочность данным материалам. В то же время, наличие границ раздела между отдельными пластинками (т.е., отсутствие единой кристаллической структуры) повышает устойчивость материалов **Х** и **У** к трещинам. В свою очередь, наличие органической «амортизирующей» прослойки позволяет отдельным пластинкам при локальных воздействиях не ломаться, а «пружинить», что гасит энергию удара и делает рассматриваемые материалы достаточно устойчивыми к точечным ударам.

Если синтезировать материал **У** без дополнительно скрепляющих пор, заполненных карбонатом кальция, то у него существенно уменьшится прочность, отдельные слои будут слабо связаны друг с другом, и он будет расслаиваться на отдельные хрупкие пластинки.

5. На стадии «в» (рис. 2 условия) для получения аморфного карбоната кальция, стабилизированного ПАК в гидратированной форме, необходимо медленное поступление карбонат-анионов в реакционный раствор, что достигается постепенным растворением аммиака и углекислого газа, образующихся при разложении твердого карбоната аммония. В свою очередь, аморфный карбонат кальция необходим, чтобы на стадии кристаллизации получить тонкие монолитные пластинки.

Если на стадии «в» к реакционному раствору добавить раствор карбоната аммония, то это приведет к быстрому росту концентрации карбоната кальция и, следовательно, высокому пресыщению и быстрому образованию мелкокристаллического нерастворимого осадка CaCO_3 , из которого уже невозможно получить однородные кристаллические пластинки, подобные тем, что имеются в природном перламутре.

6. Декоративные и защитные покрытия, легкие бронежилеты.