

ISSN 0023-2912

Том 86, Номер 2

Март - Апрель 2024



КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 86, номер 2, 2024

Академику Российской академии наук — Ивану Александровичу Новакову — 75 лет!	151
Рефракция гидрозолей с частицами состава алмаз/аморфный углерод <i>О. С. Везо, А. В. Войтылов, В. В. Войтылов, М. П. Петров, А. А. Трусев</i>	153
Сорбция радия-226 на малослойном графене, синтезированном в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза <i>А. А. Возняковский, А. П. Возняковский, С. В. Кидалов, А. П. Карманов, Н. Г. Рачкова, Н. Д. Подложнюк</i>	162
Влияние pH и концентрации индифферентного электролита на агрегативную устойчивость водного золя детонационного наноалмаза <i>А. В. Волкова, А. А. Белобородов, В. А. Водолажский, Е. В. Голикова, Л. Э. Ермакова</i>	169
Синтез и исследование сверхконцентрированных органозолой наночастиц серебра <i>С. А. Воробьев, М. Ю. Флерко, С. А. Новикова, Е. В. Мазурова, Е. В. Томашевич, М. Н. Лихацкий, С. В. Сайкова, А. С. Самойло, Н. А. Золотовский, М. Н. Волочаев</i>	193
Механохимическое получение композитов поливиниловый спирт/карбоксиметилцеллюлоза <i>О. Н. Дабига, О. А. Шилова, Е. М. Иванькова</i>	204
Влияние гомогенной нуклеации на интенсивность процессов испарения/конденсации <i>В. Ю. Левашов, А. П. Крюков, И. Н. Шишкова</i>	218
Зависимость структуры сегрегаций от избыточного объема межкристаллитных границ <i>С. Л. Ломаев, Л. С. Васильев</i>	227
Кинетические закономерности синтеза наночастиц диоксида кремния при гетерогенном гидролизе тетраэтоксисилана с использованием L-аргинина в качестве катализатора <i>В. М. Масалов, Н. С. Сухина, Д. Н. Совык, В. Г. Ральченко, Г. А. Емельченко</i>	234
Влияние факторов свертывания на свойства адсорбционных пленок фибрина <i>О. Ю. Миляева, А. Р. Рафикова</i>	244
Ферментативный золь—гель переход в молоке <i>И. Т. Смыков, Д. С. Мяконосов</i>	253
Механохимический синтез нанокомпозитов с заданным составом добавкой растворителя прекурсоров <i>Ф. Х. Уракаев</i>	266
Особенности взаимодействия лизоцима с блок-сополимерами PGLU–PEG <i>Л. Ю. Филатова, Н. Г. Балабушевич</i>	276
Особенности полиимидных пленок с молекулярными отпечатками эритрозина и индигокармина <i>С. А. Хальзова, А. Н. Зяблов, А. Ю. Выборный</i>	286
Эффект электростатических взаимодействий в червеобразных мицеллах ПАВ на основе бетаина и заряженного третичного амина с одинаковыми гидрофобными группами <i>У. Хао, В. С. Молчанов, Ю. М. Чесноков, П. Р. Подлесный, О. Е. Филиппова</i>	294



2 июля 2024 года исполняется 75 лет академику Российской академии наук — Ивану Александровичу Новакову.

Научная, педагогическая и организационная работа Ивана Александровича неразрывно связана с Волгоградским государственным техническим университетом (ВолгГТУ). В период с 1988 по 2014 год И. А. Новаков являлся ректором университета, а с 2014 г. по 2024 г. — президентом ВолгГТУ, являясь по совместительству заведующим кафедрой «Аналитическая, физическая химия и физико-химия полимеров» с 1991 года.

И. А. Новаков имеет множество наград и достижений, в том числе почетный работник высшего профессионального образования Российской Федерации (1998 г.), заслуженный деятель науки Российской Федерации (2004 г.), лауреат премии издательской компании «Наука/Интерпериодика» за лучшую публикацию (2005 г.), почетный работник науки и техники Российской Федерации (2009 г.). И. А. Новаков награжден орденом «За заслуги перед Отечеством» III степени «За большие заслуги в научно-педагогической деятельности, подготовке высококвалифицированных специалистов и многолетнюю добросовестную работу».

И. А. Новаков автор более 1500 научных работ, в том числе 7 монографий и 262 патентов.

И. А. Новаков является членом редколлегии более десяти научных изданий, среди которых журналы «Высокомолекулярные соединения», «Журнал прикладной химии», «Пластические массы», «Тонкие химические технологии» и др.

И. А. Новаков является председателем диссертационного совета 24.2.282.01 при ВолгГТУ. Под его руководством успешно защищены 56 кандидатских и 12 докторских диссертаций.

Фундаментальные исследования Новакова И. А. разноплановы и актуальны. И. А. Новаковым с коллегами разработаны эластомерные материалы из реакционноспособных олигомеров методом свободно-литьевого формования. Ключевые преимущества данного метода состоят в том, что не требуется применения энергоемкого и металлоемкого оборудования, а физико-химический процесс формирования покрытия реализуется при стандартном давлении и температурных условиях окружающей среды, что предопределило возможность решения актуальных задач в области спортивного строительства при устройстве синтетических покрытий, отвечающих международным стандартам. Получаемые покрытия отличаются высокой стойкостью к атмосферному старению и разрешены к применению как в открытых, так и в закрытых помещениях. Результаты работы внедрены более чем на

3000 спортивных объектов общей площадью более 3 млн м². В 2016 году авторский коллектив удостоен премии Правительства Российской Федерации в области науки и техники.

И. А. Новаковым развито одно из приоритетных направлений современной химии полимеров, связанное с созданием тепло-, термо- и химически устойчивых полимеров на основе каркасных структур. Методы синтеза функциональных производных адамантана были реализованы в НПО “Биолар” (Латвия), адамантансодержащие полиимидные пленки апробированы в НПО “Пластик” (Москва), а адамантансодержащие сополиамидные волокна прошли успешные испытания в производственных условиях Черниговского ПО “Химволокно”. На основе адамантансодержащих диаминов разработан ассортимент новых оптических клеев со специальным комплексом свойств, которые внедрены на предприятиях радиоэлектронной промышленности. За серию работ в этом направлении И. А. Новаков с коллегами удостоен премии С. В. Лебедева (2007 г.).

Под руководством И. А. Новакова впервые проведены систематические исследования радикальной полимеризации ионизирующихся мономеров в присутствии органических пероксидов и соединений — доноров атома водорода, а также матричных систем. Найдены подходы к регулированию

кинетических параметров процесса и молекулярных характеристик образующихся полимеров для получения катионных полиэлектролитов, обладающих высокой флокулирующей активностью. Выявленные закономерности позволили разработать оригинальную рецептуру и технологию производства катионного флокулянта КФ-91 и организовать его промышленное производство мощностью 1500 т/год. За эту работу И. А. Новаков с коллегами удостоен в 2004 г. “Премии города-героя Волгограда” в области науки и техники.

Разработана технология получения коагулянта на основе гидроксихлорида алюминия для подготовки воды, получен гигиенический сертификат на подготовку воды хозяйственного назначения и на очистку оборотной воды. Организовано производство коагулянта на АООТ «Волжский азотно-кислородный завод» мощностью 800 т/год.

Под его руководством осуществлены систематические исследования по синтезу ранее неописанных азометиновых соединений, используемых в качестве ускорителей вулканизации, стабилизаторов термоокислительного старения и промоторов адгезии, внедренных на ряде заводов Волжского региона.

Коллеги, ученики и редколлегия Коллоидного журнала сердечно поздравляют Ивана Александровича с 75-летием и желают ему доброго здоровья и новых творческих успехов.

РЕФРАКЦИЯ ГИДРОЗОЛЕЙ С ЧАСТИЦАМИ СОСТАВА АЛМАЗ/АМОРФНЫЙ УГЛЕРОД

© 2024 г. О. С. Везо¹, А. В. Войтылов¹, В. В. Войтылов¹, М. П. Петров^{1,*}, А. А. Трусов¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Физический факультет,
Ульяновская ул., 1, Петропавловская, Санкт-Петербург, 198504 Россия

*e-mail: m.p.petrov@spbu.ru

Поступила в редакцию 08.12.2023 г.

После доработки 29.12.2023 г.

Принята к публикации 29.12.2023 г.

В данной работе проведены рефрактометрические исследования гидрозолей, содержащих наночастицы алмаза. Образцы для исследования были получены из порошка алмаза статического синтеза, прошедшего предварительную стандартную очистку отмыванием в сильных кислотах и ультразвуковую обработку. После дополнительного многократного отмывания, центрифугирования, ультразвуковой обработки и отстаивания в течение месяца были получены образцы, частицы которых отличались долей аморфного углерода в них. Размер частиц в образцах был менее 100 нм. Для анализа данных рефрактометрических исследований были получены формулы, позволяющие по результатам измерений показателя преломления и плотности зольей, содержащих частицы алмаза, определять долю аморфного углерода в частицах и толщину поверхностного слоя, который он образует. Согласно проведенным рефрактометрическим исследованиям, определены соотношения между долями кристаллического алмаза и аморфного углерода в частицах. Проведенные исследования показали, что рефрактометрический анализ состава частиц может быть использован для контроля качества при промышленном получении наноалмазов.

Ключевые слова: наноалмаз, аморфный углерод, рефракция, рассеяние света, электрооптический метод, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0023291224020014, **EDN:** DHVOWX

ВВЕДЕНИЕ

Оптические методы являются мощными инструментами, позволяющими проводить неразрушающий анализ коллоидов и суспензий, контролировать их устойчивость.

Золи алмаза, получаемые различными способами, обладают ярко выраженными оптическими свойствами. К таким свойствам относятся люминесценция [1], поглощение и рассеяние света [2–5], электрооптический эффект [6–8]. Люминесцентное излучение большой интенсивности создается дефектами внутри и на поверхности частиц алмаза [9–12]. Высокая коагуляционная устойчивость гидрозолей алмаза и инертность частиц создали широкие перспективы для их использования в качестве меток для биосистем в медицине взамен полупроводниковых квантовых точек, обладающих высокой токсичностью [13, 14]. Изучение оптической плотности зольей наноалмаза позволило подтвердить гипотезу о существовании на поверхности частиц цепочек Панди [15]. Также отмечалось, что на поверхности частиц алмаза возможны

модификации углерода, содержащие π -электроны, способные перемещаться по поверхности аналогично свободным электронам в металлах [16]. Важными задачами являются получение устойчивых зольей наноалмаза и изучение кинетики образования агрегатов из частиц. Методы статического и динамического светорассеяния используются при анализе размеров и формы частиц, определении порога их коагуляции [17]. Электрооптические методы позволяют определять функции распределения частиц по размерам и значениям поляризуемости в полидисперсных системах, а также изучать кинетику коагуляции зольей алмаза на стадии образования агрегатов из малого числа частиц [18]. Они также использованы при исследовании поляризуемости и поверхностной проводимости частиц алмаза в водных электролитах [19].

Широкий научный интерес представляют композитные материалы, в состав которых входят алмаз и аморфный углерод [20, 21]. Такие композиты используются при производстве пленок. Структурные оболочки некристаллического углерода на поверхности частиц алмаза во многом определяют

свойства самих частиц и материалов, содержащих такие частицы [22, 23]. Как показали исследования, функциональные группы определяют оптические свойства как нано-, так и микроалмазов, а также дисперсных систем, в которые они входят [24]. Если в жидких дисперсных системах, содержащих микрочастицы, интенсивное рассеяние света частицами определяет их основные оптические свойства, то в случае жидких дисперсных систем с наночастицами, слабо рассеивающими свет, рефрактометрические исследования могут предоставить важную информацию как о внутреннем, так и поверхностном составе частиц. Результаты исследований показателя преломления гидрозолей, содержащих наноразмерные частицы, в состав которых входят кристаллический алмаз и аморфный углерод, представлены и анализируются в данной работе.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Если дисперсная система содержит малые по сравнению с длиной световой волны частицы (релеевские частицы), то они рассеивают свет как диполи, помещенные в однородное электрическое поле световой волны. Если концентрация частиц достаточно высокая, в сфере, диаметр которой не превышает длину световой волны, находится большое число частиц, а наведенные световой волной их электрические дипольные моменты усиливаются полями других частиц, то рефракция света в такой дисперсной системе аналогична рефракции молекулярного раствора [25]. Такой подход ранее рассматривался при изучении сажи для определения показателя преломления графита [26]. При малых концентрациях частиц в дисперсной системе они рассеивают свет как одиночные частицы.

Показатель преломления таких дисперсных систем следует считать комплексным, даже если частицы и дисперсионная среда не поглощают свет, так как проходящий через дисперсную систему световой луч теряет интенсивность по причине рассеяния света частицами. При описании рефракции света дисперсных систем можно использовать амплитудную функцию рассеяния, которая определяется суммой амплитудных функций рассеяния частиц. Для отдельной сферической частицы амплитудная функция рассеяния $S_j(\vartheta, \varphi)$, если полагать амплитуду падающей волны равной единице, определена формулой [27]:

$$u = S_j(\vartheta, \varphi) \frac{e^{-ikr + i\omega t}}{ikr},$$

где u — рассеянная волна на большом расстоянии от частицы, k — волновой вектор, r — расстояние до частицы, ω — частота падающей световой волны.

При описании рефракции необходимо рассматривать рассеяние вперед, что соответствует $\vartheta = 0$ и $\varphi = 0$.

При низкой концентрации частиц показатели преломления дисперсной системы m_s и дисперсионной среды m_0 близки и можно полагать, что [27]

$$m_s - m_0 = -i \cdot 2\pi k'^{-3} S(0), \quad (1)$$

где $S(0) = \sum_{j=1}^N S_j(0)$, $k' = 2\pi|m_0|/\lambda$, λ — длина световой волны в вакууме, N — число частиц в единице объема.

Для монодисперсных систем с малыми частицами, которые поляризуются в поле световой волны как отдельные частицы, амплитудную функцию для дисперсной системы $S(0)$ можно представить соотношением [27]:

$$S(0) = \alpha N \left(ik'^3 + \frac{2}{3} k'^6 \alpha \right). \quad (2)$$

При определении поляризуемости частицы α , входящей в (2), можно использовать соотношение [28]:

$$\alpha = \frac{3V}{4\pi} \cdot \frac{m_p^2 - m_0^2}{m_p^2 + 2m_0^2}, \quad (3)$$

в котором V — объем частицы и m_p — показатель преломления частицы. Если частицы поглощают свет, то m_p — это комплексная величина.

Учитывая (3), αN можно представить соотношением

$$\alpha N = \frac{3\theta}{4\pi} \cdot \frac{m_p^2 - m_0^2}{m_p^2 + 2m_0^2}, \quad (4)$$

в котором $\theta = V \cdot N$ — объемная доля частиц в дисперсной системе.

Подставив (4), (3) и (2) в (1), приходим к соотношению:

$$m_s - m_0 = \frac{3\theta}{2} \left(\frac{m_p^2 - m_0^2}{m_p^2 + 2m_0^2} - i \frac{k'^3 V}{2\pi} \left(\frac{m_p^2 - m_0^2}{m_p^2 + 2m_0^2} \right)^2 \right). \quad (5)$$

Если $V \ll \lambda^3$, то второй член в скобках мал, и им можно пренебречь. Объемную долю частиц можно определить, если известны плотности дисперсионной среды ρ_0 , дисперсной системы ρ_s и частиц ρ_p . Величину θ можно представить соотношением:

$$\theta = \frac{\rho_s - \rho_0}{\rho_p - \rho_0}, \quad (6)$$

а с учетом (5) инкремент показателя преломления M можно представить соотношением:

$$M = \frac{m_s - m_0}{\rho_s - \rho_0} = \frac{3}{2(\rho_p - \rho_0)} \cdot \frac{m_p^2 - m_0^2}{m_p^2 + 2m_0^2}. \quad (7)$$

Правая часть (7) не зависит от m_s и ρ_s . График зависимости m_s от ρ_s — это прямая линия, тангенс угла наклона которой — это правая часть соотношения (7). Левая часть (7) может быть определена экспериментально, если варьировать концентрацию частиц в исследуемой дисперсной системе и экспериментально определять возникающие при этом изменения m_s и ρ_s . Если значения ρ_p , ρ_0 и m_0 известны, то m_p может быть определено как решение уравнения (7). В соотношение (7) не входят размеры частиц, и оно применимо к полидисперсным системам, если частицы малы.

Если частицы соизмеримы с длиной световой волны, то вклад частиц в показатель преломления дисперсной системы существенно снижается при увеличении размеров частиц. В случае монодисперсной системы, содержащей сферические частицы, общее соотношение (1) можно преобразовать к виду

$$m_s - m_0 = -i \frac{3S_p(0)\theta}{2(k'r)^3}. \quad (8)$$

Здесь r — радиус частиц, $S_p(0)$ — их амплитудная функция.

При определении $S_p(0)$ можно использовать теорию Ми, главы VI и VII в [29]. Определив зависимость $m_s - m_0$ от размеров частиц, можно оценить область их изменения, для которой соотношение (7) применимо. Численными методами, согласно теории Ми, были проведены расчеты действительных частей показателей преломления частиц n_s при использовании (8), для наибольшей длины волны ($\lambda = 657.2$ нм) используемого нами рефрактометра. Зависимости от размера r разности $n_s - n_0 = \text{Re}(m_s - m_0)$ для водных дисперсных систем с частицами алмаза и графита представлены на рис. 1. При расчетах полагалось, что объемная доля θ не меняется.

Как можно видеть из рис. 1, при $r < 100$ нм изменение размеров частиц слабо влияет на $(n_s - n_0)/(\rho_s - \rho_0)$. В этой области размеров частиц можно использовать соотношение (7) при длине волны 657.2 нм. При больших длинах волн соотношение (7) также применимо. Однако, как следует из рис. 1, увеличение размеров r в области 100–200 нм приводит к существенному уменьшению $(n_s - n_0)/(\rho_s - \rho_0)$. При $r > 200$ нм, как видно из рис. 1, в дисперсных системах с частицами алмаза отношение $(n_s - n_0)/(\rho_s - \rho_0)$ — пренебрежимо малая величина, а в случае частиц графита она уменьшается более чем в два раза.

При определении мнимой части показателя преломления m_s можно использовать нефелометриче-

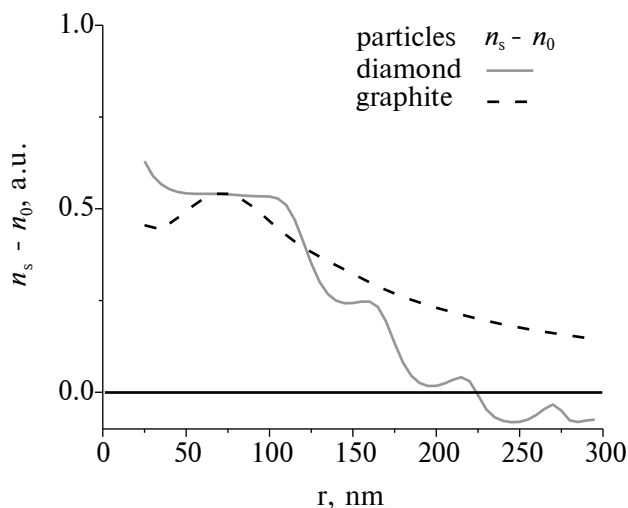


Рис. 1. Зависимость $(n_s - n_0)/(\rho_s - \rho_0)$ от r при $\lambda = 657.2$ нм.

ский метод. Однако при исследованиях полидисперсных систем этим методом необходимо учитывать распределение частиц по размерам, даже если частицы малы. Это связано с тем, что рассеянная частицами световая энергия, которая определяет интенсивность проходящего сквозь дисперсную систему луча, существенно зависит от размеров частиц. В данной работе представлены результаты исследования действительной части m_s .

ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

При экспериментальных исследованиях определялись: показатели преломления водных дисперсных систем алмаза, объемная доля частиц в них, кривые релаксации электрооптического эффекта, наблюдаемого в дисперсных системах, электронно-микроскопические снимки частиц и спектры рентгеноструктурного анализа дисперсной фазы.

При определении объемной доли частиц использовалось соотношение (6). Входящие в это соотношение плотности дисперсных систем и дисперсионной среды были определены при помощи плотнометра DMA 5000M с точностью 5×10^{-6} г/см³.

При определении абсолютных значений показателей преломления исследованных дисперсных систем и дисперсионной среды был использован рефрактометр Abbemat WR/MW. Точность измерений показателя преломления дисперсной системы составляла 4×10^{-5} nD. Для относительных измерений был использован метод Релея. Измерения были проведены с помощью рефрактометра интерференционного типа — ИТР-2. Точность таких измерений была не ниже 1×10^{-6} nD.

При определении средних размеров r частиц наноалмаза использован стандартный метод

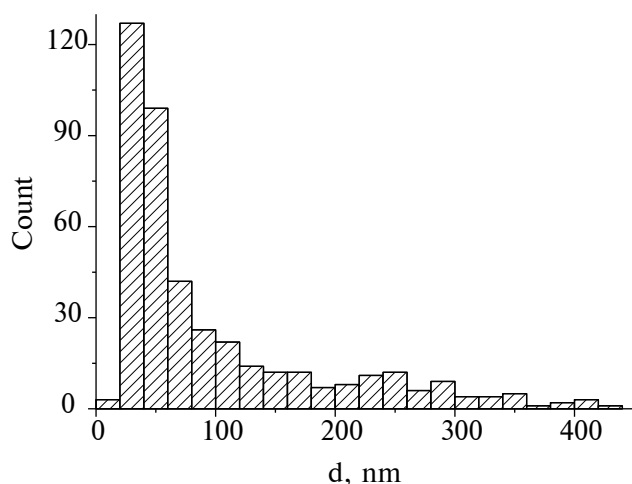


Рис. 2. Распределение частиц алмаза по размерам.

динамического рассеяния света (ДРС метод). При проведении экспериментальных исследований был использован серийный прибор Photocor Complex.

Электрооптический метод (ЭО метод) использован для определения функций распределения по размерам частиц наноалмаза и агрегатов из них в области размеров более 25 нм. Точность ее определения ЭО методом выше, чем ДРС методом, но ЭО метод не применим к дисперсным системам, которые разрушаются при воздействии на них импульсных электрических полей, создающих ориентационную упорядоченность частиц. Исследованные в данной работе дисперсные системы не обладали высокой электропроводностью и были устойчивы к воздействию на них электрических полей. В золях алмаза и графита ярко выражен электрический дихроизм (ЭД). А именно, при ориентации частиц в электрическом поле появляется свойственная дихроизму разность значений оптической плотности для лучей света, поляризованных параллельно и перпендикулярно электрическому полю, создающему ориентационную упорядоченность частиц. ЭД можно определить как разность наведенных электрическим полем относительных изменений оптической плотности для этих лучей. Релаксационная зависимость ЭД связана с функцией распределения частиц по размерам соотношением [30]:

$$N(t) = \int \exp(-6D_r t) \Delta K(r) \varphi(r) dr. \quad (9)$$

Здесь $N(t)$ — релаксационная зависимость ЭД, $\varphi(r)$ — функция распределения частиц по размерам, D_r — константа вращательной диффузии частиц и агрегатов (она меняется обратно пропорционально r^3). Если при определении $N(t)$ используется белый свет, то $\Delta K(r) = C r^2$, C — коэффициент

нормировки [31]. Определив зависимость $N(t)$ экспериментально, можно рассчитать $\varphi(r)$ как решение интегрального уравнения (9). В данной статье при определении $N(t)$ использовалась созданная авторами экспериментальная установка [19], а функция $\varphi(r)$ определялась методом регуляризации [8].

При проведении рентгеноструктурного анализа частиц использован дифрактометр R-axis Rigaku (в исследованиях было использовано CoK_α -излучение, $\lambda = 1.789 \text{ \AA}$), а при получении электронно-микроскопических снимков использован сканирующий микроскоп Zeiss Supra 40VP.

ИССЛЕДУЕМЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

При получении образцов для исследования был использован коммерческий порошок, содержащий частицы наноалмаза статического синтеза, прошедший предварительную очистку. Для проведения исследований потребовалась его дополнительная очистка. Согласно литературным данным, частицы, образовавшиеся в процессе синтеза, после их очистки кислотами и механической очистки содержат внутреннюю кристаллическую структуру алмаза, покрытую оболочкой из углерода иных форм [32]. После дополнительной очистки, включающей отмывание в дистиллированной воде и многократные и чередующиеся ультразвуковую обработку и центрифугирование, была получена дисперсная фаза, не содержащая крупных частиц и агрегатов из них. Гистограмма распределения частиц алмаза в дисперсной фазе по размерам d (d — средний размер на снимке), полученная по результатам обработки электронно-микроскопических снимков частиц, представлена на рис. 2.

С целью определения в дисперсной фазе аллотропных форм углерода, отличных от кристаллического алмаза, был проведен ее рентгеноструктурный анализ, который показал, что дисперсная фаза алмаза содержала поликристаллическую структуру, свойственную агрегатам из малых частиц, содержащим добавки аморфного углерода. Далее в процессе седиментации в течение месяца взвешенная в воде дисперсная фаза фракционировалась на слои, однородные по составу и различающиеся по цвету, разделенные четко выраженными границами. Для исследований были выделены четыре образца, полученных в ходе седиментации изначальной дисперсной системы. Оттенок изменялся от темного-серого для верхнего слоя (образец № 1) до светло-серого для нижнего слоя (образец № 4). Полученные образцы были использованы для приготовления гидрозолей с содержанием частиц менее 0.01% по массе. Встряхивание и ультразвуковая обработка позволяли поддерживать золи с неизменными оптическими свойствами в течение длительного и необходимого для исследований времени.

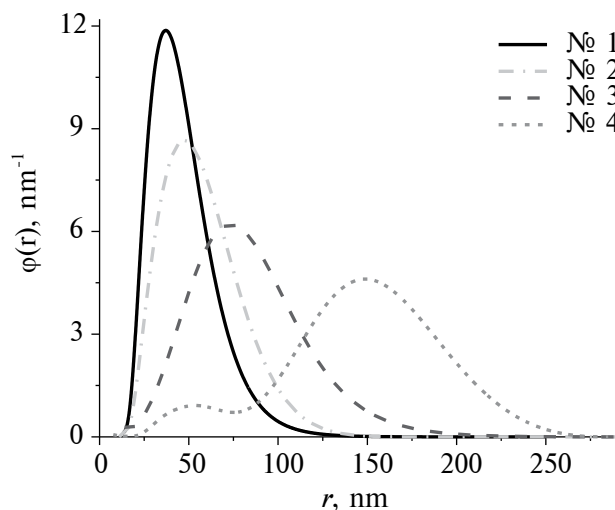


Рис. 3. Функции распределения частиц по размерам.

Ранее проведенные исследования светорассеяния золей алмаза [33] позволили заключить, что частицы алмаза рассеивают свет как сферические частицы, несмотря на то, что имеют неправильную форму. Это позволяет использовать при исследовании водных дисперсных систем алмаза формулы (7) и (8), полученные в предположении, что частицы поляризуются в поле световой волны как сферические.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Для всех выделенных фракций электрооптическим методом были определены функции распределения частиц по размерам $\phi(r)$. Образцы № 1, № 2, № 3 и № 4 содержали частицы и агрегаты, отличающиеся по размерам. Функции $\phi(r)$ этих образцов представлены на рис. 3.

Контрольные измерения методом ДРС соответствовали представленным на рис. 3 результатам. Дифрактограмма, полученная при рентгеноструктурном анализе (CoK_α -излучение, $\lambda = 1.789 \text{ \AA}$) дисперсной фазы этих образцов, представлена на рис. 4.

Как видно из рис. 4, в области углов дифракции 51.3° , 90.3° и 112.3° для всех образцов наблюдаются пики, свойственные алмазу. В области угла 30.5° для всех образцов присутствует пик, характерный для графита 2H (30.5°) и 3R (31.0°). Широкой полосе с максимумом при 20° соответствует аморфный углерод. Пики, характерные для графитоподобной структуры и аморфного углерода, указывают на то, что часть углерода в частицах всех образцов находится в состоянии отличном от алмазной кристаллической решетки. Количественная оценка содержания аморфного углерода

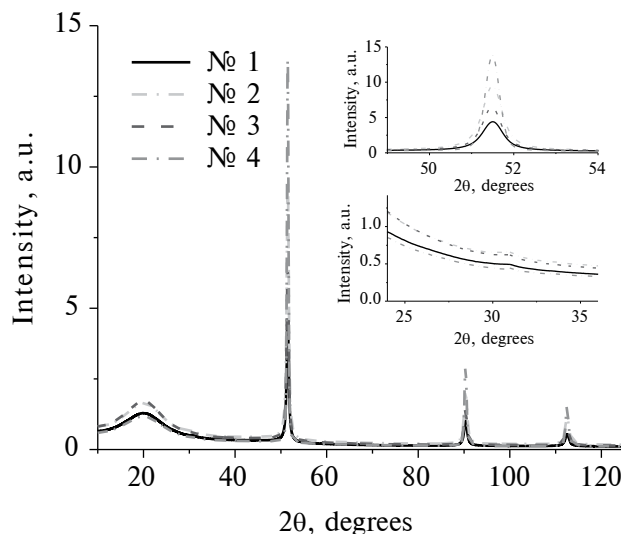


Рис. 4. Дифрактограмма дисперсной фазы.

в этом случае не представляется возможной. Однако можно утверждать, что для первого образца доля аморфного углерода в частицах больше, чем для остальных.

Объемная доля частиц в исследованных образцах θ менялась их разбавлением дистиллированной водой. Максимально допустимая для измерения показателя преломления образцов объемная доля частиц зависела от мутности образцов и не превышала $3 \cdot 10^{-4}$. Разбавлением образцов дистиллированной водой были получены дисперсные системы, для которых экспериментально определялись их плотность ρ_s и показатель преломления $n_s = \text{Re}(m_s)$. Для образца № 4, размеры частиц в котором близки к длине световой волны, влияния частиц на показатель преломления выявлено не было. Это связано с крайне малым отличием показателя преломления дисперсных систем, полученных из этого образца, от показателя преломления воды, даже при максимально допустимой по мутности для данного образца объемной доле частиц $\theta = 0.33 \cdot 10^{-4}$. Для дисперсных систем, содержащих частицы остальных образцов, зависимости n_s от ρ_s были линейными. Зависимость n_s от ρ_s , определенная для образца № 2, представлена на рис. 5.

На рис. 5 также представлены теоретически рассчитанные при использовании (7) изменения действительной части показателя преломления дисперсных систем для случая частиц, состоящих из аморфного углерода, и частиц, состоящих из алмаза, для которых инкремент показателя преломления $(n_s - n_0)/(\rho_s - \rho_0)$ был равен 0.87 и $0.26 \text{ см}^3/\text{г}$ соответственно.

Для образцов № 1, № 2 и № 3 значения $(n_s - n_0)/(\rho_s - \rho_0)$, полученные при $\lambda = 657.2 \text{ нм}$, представлены

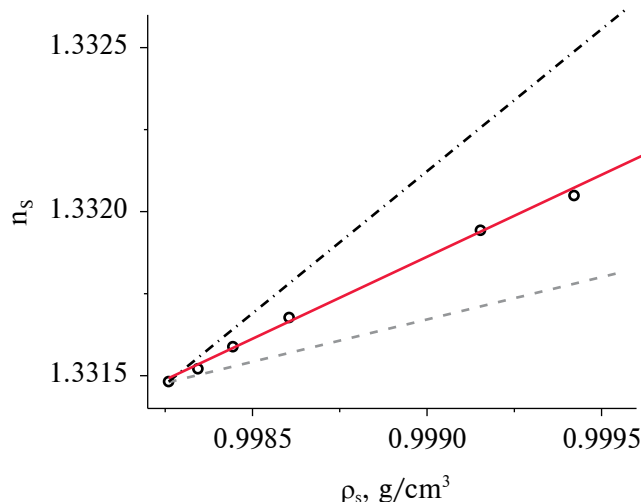


Рис. 5. Зависимость n_s от ρ_s при $\lambda = 657.2$ нм. Точки — эксперимент, частицы алмаза — штрих, частицы аморфного углерода — штрихпунктир.

в табл. 1. Погрешность представленных значений составляла 2%.

Здесь следует учитывать, что если частица имеет поверхностный слой, то его влияние на поляризацию частицы в электрическом поле существенно выше влияния внутренней части частицы. В случае малых коллоидных частиц даже мономолекулярный слой, содержащий адсорбированные молекулы поверхностно-активных веществ и имеющий дополнительные химические связи, может заметно повлиять на поляризуемость частиц в дисперсионной среде, а значит, на разность показателей преломления $m_s - m_0$. Такую частицу можно рассматривать как многослойную, и входящий в соотношение (7) показатель преломления m_p должен учитывать оптические свойства поверхностного слоя частиц.

Как следует из теории, основной вклад в поляризацию двухслойного шара вносит поляризация внешнего слоя, а поляризация внутренней части шара — лишь малая добавка к общей поляризации шара [27, 34]. Формула (3), позволяющая определить поляризуемость частицы, применима, если размер частиц мал по сравнению с длиной световой волны как вне, так и внутри частицы, а именно: $2\pi|m_0|r \ll \lambda$ и $2\pi|m_p|r \ll \lambda$. Если же частица или ее поверхностный слой высокоэлектропроводные, то электрическое поле световой волны не проникает в частицу, и второе неравенство меняется на обратное [27]. Следует заметить, что для алмаза и аморфного углерода значения $\text{Re}(m^2)$ близки и поляризация частицы алмаза, покрытой слоем аморфного углерода, слабо зависит от толщины слоя. Поглощение $\text{Im}(m^2)$ наружным слоем световой энергии только ослабляет влияние

Таблица 1. Экспериментально определенные значения $(n_s - n_0)/(\rho_s - \rho_0)$

Образец	№ 1	№ 2	№ 3
$(n_s - n_0)/(\rho_s - \rho_0)$	0.49	0.44	0.43

поляризуемости внутренней части частицы на ее поляризуемость.

Для однородных частиц алмаза следует полагать $m_p = n_p = 2.42$, если частицы покрыты слоем аморфного углерода, то $m_p = 2.70 - i \cdot 1.29$, а для частиц с электропроводной поверхностью $|m_p| \approx \infty$.

Плотность частицы с поверхностным слоем (двуслойный шар) существенно зависит от толщины слоя, так как плотности алмаза и аморфного углерода существенно различаются.

Были рассчитаны значения $M = (m_s - m_0)/(\rho_s - \rho_0)$ для водных дисперсных систем, содержащих частицы, отвечающие всем трем рассмотренным случаям. Полагалось, что поверхностный слой тонкий и плотность частицы равна плотности алмаза $\rho_p = 3.5$ г/см³. Результаты расчета M по формуле (7) представлены в табл. 2.

Возрастание толщины h поверхностного слоя слабо влияет на показатель преломления частиц, однако его влияние на плотность ρ_p частиц необходимо учитывать, так как плотности алмаза и аморфного углерода существенно отличаются. Учитывая плотности алмаза ρ_A и аморфного углерода ρ_r , а также объемную долю β поверхностного слоя в частице, ее плотность ρ_p можно представить соотношением:

$$\rho_p = (1 - \beta)\rho_A + \beta\rho_r. \quad (10)$$

Подставив значение ρ_p из соотношения (10) в соотношение (7) и учитывая, что $\text{Re}(M) = (n_s - n_0)/(\rho_s - \rho_0)$, объемную долю β можно представить соотношением:

$$\beta = \frac{\rho_A - \rho_0}{\rho_A - \rho_r} - \frac{3}{2(\rho_A - \rho_r)} \left(\frac{n_s - n_0}{\rho_s - \rho_0} \right)^{-1} \times \times \text{Re} \left(\frac{m_p^2 - m_0^2}{m_p^2 + 2m_0^2} \right). \quad (11)$$

Отношение h/r для сферической частицы:

$$\frac{h}{r} = 1 - \sqrt[3]{1 - \beta} \quad (12)$$

позволяет определить толщину h поверхностного слоя частиц заданного размера.

Для образцов № 1, № 2 и № 3 значения β и h/r представлены в табл. 3. При расчетах, выпол-

Таблица 2. Рассчитанные значения M при разной поляризации поверхностного слоя частиц алмаза в водных золях

Поверхностный слой частиц	Отсутствует	Аморфный углерод	Электропроводный слой
m_p	2.42	$2.70 - i \cdot 1.29$	∞
$M, \text{ см}^3/\text{г}$	0.26	$0.38 - i \cdot 0.17$	0.60

ненных по формулам (11) и (12), полагалось, что $m_p = 2.70 - i \cdot 1.29$, а плотность слоя аморфного углерода $\rho_r = 2.15 \pm 0.08 \text{ г/см}^3$ [35]. Необходимые при расчете β значения $(n_s - n_0)/(\rho_s - \rho_0)$ для этих образцов представлены в табл. 1. При определении толщины h поверхностного слоя частиц использованы наиболее вероятные значения r частиц в образцах № 1, № 2 и № 3. Значения h также представлены в табл. 3. Погрешность определения β , учитывающая неточность определения ρ_r , составляла 8%.

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования показали, что рефрактометрический метод применим к исследованию дисперсных систем, частицы которых малы по сравнению с длиной световой волны. В сочетании с электрооптическим методом или методом динамического светорассеяния рефрактометрический метод может быть использован при изучении свойств поверхностного слоя частиц и структуры агрегатов из них. При исследовании водных дисперсных систем алмаза была определена доля аморфного углерода в частицах и произведена оценка толщины слоя из него.

Рассмотренная в данной работе методика позволяет проводить экспресс-анализ качества очистки наноалмазов при их промышленном производстве для частиц малых по сравнению с длиной световой волны. Она связана только с измерением плотности и показателя преломления коллоидных растворов алмаза, которые можно выполнить быстро и точно.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Анализ частиц и их поверхности проводился при поддержке ресурсных центров Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета: Междисциплинарного ресурсного центра по направлению “Нанотехнологии”; Оптических и лазерных методов исследования вещества; Центра диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники; Физических методов исследования поверхности; Рентгенодифракционных методов исследования. Авторы благодарны сотрудникам центров за оказанную поддержку.

Таблица 3. Объемная доля и толщина слоя аморфного углерода в составе частиц

Образец	№ 1	№ 2	№ 3
β	(0.40–0.45)	(0.25–0.27)	(0.21–0.24)
Метод рефракции			
h/r	0.16	0.06	0.08
$h, \text{ нм}$	4.8	3.9	6.8

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при ее финансировании из средств Санкт-Петербургского государственного университета.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мухеев К.Г., Шендерова О.А., Когай В.Я., Могилева Т.Н., Мухеев Г.М. Раман-спектры наноалмазов детонационного и статического синтеза и влияние лазерного воздействия на их спектры люминесценции // Химическая Физика и Мезоскопия. 2017. Т. 19. № 3. С. 397–408.
2. Рейх К.В. Оптические свойства суспензий наноалмазов // Письма ЖЭТФ. 2011 Т. 94. № 1. С. 23–27. <https://doi.org/10.1134/S0021364011130169>
3. Мухеев Г.М., Ванюков В.В., Могилева Т.Н., Пузырь А.П., Бондарь В.С., Свирко Ю.П. Насыщающее поглощение в водных суспензиях детонационных наноалмазов при облучении фемтосекундными лазерными импульсами // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. № 24. С. 9–16. <https://doi.org/10.1134/S1063785015120263>
4. Гриняев Н.С., Нявро А.В., Концев А.П., Черепанов В.Н. Широкополосное поглощение нанокластеров алмаза // Изв. ВУЗов. Физика. 2012. Т. 55. № 8/2. С. 173–174.
5. Mikheev G.M., Vanyukov V.V., Mogileva T.N., Mikheev K.G., Aleksandrovich A.N., Nunn N.A., Shenderova O.A. Femtosecond optical nonlinearity of nanodiamond suspensions // Applied Sciences. 2021. V. 11. № 12. P. 5455. <https://doi.org/10.3390/app11125455>
6. Klemeshev S.A., Petrov M.P., Trusov A.A., Vojtylov V.V. Light scattering in colloids of diamond and

- graphite // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2012. V. 400. P. 52–57. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.02.045>
7. Петров М.П., Войтылов В.В., Клемешев С.А. Влияние электрического поля на рассеяние света водными коллоидами алмаза и графита // *Опт. Спектр*. 2011. Т. 111. № 5. С. 871–879. <https://doi.org/10.1134/S0030400X11090207>
 8. Babadzhanyants L.K., Voitylov A.V., Voitylov V.V., Trusov A.A. Analysis of polydispersity of macromolecular and nanodisperse systems by electrooptical methods // *Polymer Science Series C*. 2010. V. 52. P. 93–104. <https://doi.org/10.1134/S181123821001011X>
 9. Vlasov I.I., Shenderova O., Turner S., Lebedev O.I., Basov A.A., Sildos I., Rähn M., Shiryayev A.A., Van Tendeloo G. Nitrogen and luminescent nitrogen-vacancy defects in detonation nanodiamond // *Small*. 2010. V. 6. № 5. P. 687–694. <https://doi.org/10.1002/sml.200901587>
 10. Baranov P.G., Soltamova A.A., Tolmachev D.O., Romanov N.G., Babunts R.A., Shakhov F.M., Kidalov S.V., Vul' A.Y., Mamin G.V., Orlinskii S.B., Silkin N.I. Enormously high concentrations of fluorescent nitrogen-vacancy centers fabricated by sintering of detonation nanodiamonds // *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*. 2011. V. 7. № 11. P. 1533–1537. <https://doi.org/10.1002/sml.201001887>
 11. Boudou J.P., Curmi P.A., Jelezko F., Wrachtrup J., Aubert P., Sennour M., Balasubramanian G., Reuter R., Thorel A., Gaffet E. High yield fabrication of fluorescent nanodiamonds // *Nanotechnology*. 2009. V. 20. № 23. P. 235602. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/23/235602>
 12. Tisler J., Balasubramanian G., Naydenov B., Kolesov R., Grotz B., Reuter R., Boudou J.-P., Curmi P.A., Sennour M., Thorel A., Börsch M., Aulenbacher K., Erdmann R., Hemmer P.R., Jelezko F., Wrachtrup J. Fluorescence and spin properties of defects in single digit nanodiamonds // *ACS Nano*. 2009. V. 3. № 7. P. 1959–1965. <https://doi.org/10.1021/nn9003617>
 13. Vaijayanthimala V., Lee D.K., Kim S.V., Yen A., Tsai N., Ho D., H.-Ch. Chang, Shenderova O. Nanodiamond-mediated drug delivery and imaging: challenges and opportunities // *Expert Opinion on Drug Delivery*. 2015. V. 12. № 5. P. 735–749. <https://doi.org/10.1517/17425247.2015.992412>
 14. Chao J.I., Perevedentseva E., Chung P.H., Liu K.K., Cheng C.Y., Chang C.C., Cheng C.L. Nanometer-sized diamond particle as a probe for biolabeling // *Biophysical J*. 2007. V. 93. № 6. P. 2199–2208. <https://doi.org/10.1529/biophysj.107.108134>
 15. Pandey K.C. New dimerized-chain model for the reconstruction of the diamond (111)-(2×1) surface // *Phys. Rev. B*. 1982. V. 25. № 6. P. 4338–4346. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.25.4338>
 16. Алексенский А.Е., Вуль А.Я., Коняхин С.В., Рейх К.В., Шаронова Л.В., Эйдельман Е.Д. Оптические свойства гидрозолей детонационных наноалмазов // *ФТТ*. 2012. Т. 54. № 3. С. 541–548.
 17. Williams O.A., Hees J., Dieker C., Jager W., Kirste L., Nebel C.E. Size-dependent reactivity of diamond nanoparticles // *ACS nano*. 2010. V. 4. № 8. P. 4824–4830. <https://doi.org/10.1021/nn100748k>
 18. Везо О.С., Войтылов А.В., Войтылов В.В., Петров М.П., Трусов А.А. Агрегация частиц алмаза и графита в водных электролитах AlCl₃. Электрооптические исследования // *Коллоид. журн.* 2022. Т. 84. № 3. С. 251–262. <https://doi.org/10.31857/S0023291222030132>
 19. Petrov M.P., Shilov V.N., Trusov A.A., Voitylov A.V., Voitylov V.V. Electro-optic research of polarizability dispersion in aqueous polydisperse suspensions of nanodiamonds // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2016. V. 506. P. 40–49. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.05.087>
 20. Popov C., Kulisch W., Gibson P.N., Ceccone G., Jelinek M. Growth and characterization of nanocrystalline diamond/amorphous carbon composite films prepared by MWCVD // *Diamond and Related Materials* // 2004. V. 13 № 4–8. P. 1371–1376. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2003.11.040>
 21. Popov C., Kulisch W., Boycheva S., Yamamoto K., Ceccone G., Koga Y. Structural investigation of nanocrystalline diamond/amorphous carbon composite films // *Diamond and Related Materials* // 2004. V. 13. № 11–12. P. 2071–2075. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2004.04.001>
 22. Xu H., Zang J., Yuan Y., Yan S., Tian P., Wang Y., Xu X. Fabrication and microstructural characterization of the diamond@amorphous carbon nanocomposite core/shell structure via in-situ polymerization // *Ceramics International*. 2019. V. 45. № 15. P. 18430–18438. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.060>
 23. Vul' A.Ya., Eydelman E.D., Sharonova L.V., Aleksenskiy A.E., Konyakin S.V. Absorption and scattering of light in nanodiamond hydrosols // *Diamond and Related Materials*. 2011. V. 20. № 3. P. 279–284. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2011.01.004>
 24. Calderón-Martínez M.C., Gil-Tolano M.I., Navarro-Espinoza S., Meléndrez R., Chernov V., Barboza-Flores M. Optical properties and functional groups characterization of commercial HPHT micro-diamond samples // *Optical Materials*. 2022. V. 131. P. 112592. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112592>
 25. Вукс М.Ф. Электрические и оптические свойства молекул и конденсированных сред. Ленинград: Изд-во ЛГУ, 1984.
 26. Graham S.C. The refractive indices of isolated and of aggregated soot particles // *Combustion Science and Technology*. 1974. V. 9. № 3–4. P. 159–163. <https://doi.org/10.1080/00102207408960351>

27. Ван де Хюлст Г. Рассеяние света малыми частицами. М.: Наука, 1961. 536 с.
28. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М.: Наука, 1973. 720 с.
29. Шифрин К.С. Рассеяние света в мутной среде. М.: Гослитиздат, 1951.
30. Vezo O.S., Voitylov A.V., Voitylov V.V., Petrov M.P., Trusov A.A. Aggregation of diamond and graphite particles in aqueous AlCl_3 electrolytes. Electrooptical studies // *Colloid Journal*. 2022. V. 84. № 3. P. 243–253. <https://doi.org/10.1134/S1061933X22030139>
31. Trusov A.A., Voitylov V.V. Electrooptics and conductometry of polydisperse systems, CRC Press, 1993. 145 p.
32. Денисов С.А., Дзидзигури Э.Л., Спицын Б.В., Соколина Г.А., Болдырев Н.Ю. Очистка и модификация продукта детонационного синтеза алмаза // Ученые записки Петрозаводского государственного университета. 2011. № 2. С. 89–98.
33. Klemeshev S.A., Petrov M.P., Rolich V.I., Trusov A.A., Voitylov A.V., Voitylov V.V. Static, dynamic and electric light scattering by aqueous colloids of diamond // *Diamond and Related Materials*. 2016. V. 69. P. 177–182. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2016.08.016>
34. Шифрин К.С. Рассеяние света на двуслойных частицах // Изв. АН СССР. Серия геофизическая. 1952. № 2. С. 15–21.
35. Iwaki M. Estimation of the atomic density of amorphous carbon using ion implantation, SIMS and RBS // *Surface and Coatings Technology*. 2002. V. 158. P. 377–381. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00247-5](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00247-5)

УДК 544.77:541.18

СОРБЦИЯ РАДИЯ-226 НА МАЛОСЛОЙНОМ ГРАФЕНЕ, СИНТЕЗИРОВАННОМ В УСЛОВИЯХ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

© 2024 г. А. А. Возняковский^{1, *}, А. П. Возняковский², С. В. Кидалов¹, А. П. Карманов³,
Н. Г. Рачкова³, Н. Д. Подложнюк¹

¹Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Политехническая ул., 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия

²Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. академика С. В. Лебедева,
Гапсальская ул., 1, Санкт-Петербург, 198035 Россия

³Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук,
Коммунистическая ул., 28, Сыктывкар, Республика Коми, 167982 Россия

*e-mail: alexey_inform@mail.ru

Поступила в редакцию 23.10.2023 г.

После доработки 12.12.2023 г.

Принята к публикации 12.12.2023 г.

В ходе промышленной деятельности человека образуются огромные объемы воды, загрязненной радионуклидами, в том числе радием-226, которые представляют серьезную опасность для человека. Одним из наиболее перспективных материалов для очистки воды от радионуклидов являются графеновые наноструктуры. В данной работе была исследована эффективность малослойного графена, синтезированного в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из целлюлозы, а также отходов деревообрабатывающей промышленности (технический лигнин, кора деревьев) при очистке воды от радия-226. Ключевым достоинством выбранной методики синтеза малослойного графена является возможность синтеза больших объемов материала с приемлемой себестоимостью, что крайне важно при промышленном применении. Было установлено, что синтезированные образцы малослойного графена могут эффективно очищать воду от радия-226 (степень сорбции более 99%). Также было показано, что степень десорбции при повторной промывке водой не превышает 0.5%.

Ключевые слова: малослойный графен, сорбция, радий-226, лигнин, кора

DOI: 10.31857/S0023291224020027, **EDN:** DHROSB

ВВЕДЕНИЕ

В ходе технологической деятельности человека, например, при добыче полезных ископаемых, по всему миру огромные объемы воды загрязняются содержащимися в земле радионуклидами [1–3], одним из которых является радий-226. Радий-226 при попадании в организм человека имеет свойство накапливаться в костях (до 80% от поступившей массы) [4]. Поэтому длительное потребление воды, загрязненной даже незначительными объемами радия-226, приводит к ужасным последствиям для здоровья [5].

Для очистки воды от радионуклидов в настоящее время используют различные типы адсорбентов. Например, для очистки воды применяются различные марки активированного угля [6], цеолиты [7], бентониты [8], оксид марганца [9] и т.д. Однако, несмотря на широкий спектр известных сорбентов,

они имеют ряд недостатков, которые не позволяют полностью очищать воду от радия-226. Классические сорбенты не способны очищать воду от низких концентраций радионуклидов. Кроме того, при повторной промывке водой или при попадании сорбента в воду сорбированные радионуклиды могут десорбироваться и снова попасть в воду, что значительно усложняет их применение [10].

Одним из наиболее перспективных классов адсорбентов для очистки воды от радионуклидов являются графеновые наноструктуры (ГНС). ГНС представляют из себя материалы, состоящие из не более чем 10 слоев графена [11]. Причиной интереса к ГНС являются их рекордные характеристики: так, удельная поверхность ГНС может достигать до 2630 м²/г [12–14]. В ходе сравнительных экспериментов исследователями было установлено, что различные типы ГНС, такие как оксид графена [15, 16], малослойный графен [17] и т.д., демонстрируют

более высокую эффективность при очистке от радионуклидов, чем классические сорбенты [18, 19].

Однако, несмотря на показанную экспериментально высокую эффективность ГНС, их применение на практике до сих пор не произошло по ряду причин. Основным препятствием для внедрения ГНС в реальную промышленность является несовершенство методик синтеза ГНС. В настоящее время выделяют 2 основных подхода к синтезу ГНС: “сверху-вниз” и “снизу-вверх”. Синтез ГНС по подходу “сверху-вниз” основан на выделении ГНС из содержащих их материалов, таких как графит. К данной группе методик синтеза относятся такие, как метод Хаммерса и его модификации [20], метод ультразвукового отщепления с использованием ПАВ [21], метод электрохимического отшелушивания [22], а также метод механического отшелушивания [23]. Большинство методик, основанных на подходе “сверху-вниз”, позволяют синтезировать объемы ГНС, необходимые для лабораторных исследований, и являются относительно высокопроизводительными, однако ГНС, синтезированные по данному подходу, имеют высокую дефектность, что непосредственно влияет на их эффективность. Альтернативной подходу “сверху-вниз” является подход “снизу-вверх”, который основан на синтезе ГНС из углеродсодержащего материала. На основе данного подхода были разработаны такие методики, как метод химического осаждения из газовой фазы (Chemical vapor deposition (CVD)) [24], метод роста графена на поверхности неорганического соединения кремния с углеродом — монокристаллической подложки карбида кремния (SiC) [25, 26], метод термопрограммируемого синтеза графена [27] и т.д. Использование подхода “снизу-вверх” позволяет синтезировать ГНС с крайне низкой дефектностью, однако производительность методик, основанных на данном подходе, крайне невелика. Кроме того, в ряде методик синтеза ГНС сами ГНС неотделимы от подложки, на которой их синтезируют, что уменьшает спектр их возможных применений. В результате на данный момент не существует методики, позволяющей синтезировать большие объемы ГНС высокого качества с приемлемой себестоимостью. Поэтому множество научных групп разрабатывают новые методики синтеза ГНС.

В данной работе представлены результаты исследований перспективности использования малослойного графена (МГ, количество слоев не более 5), синтезированного в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из различных биополимеров для очистки воды от радия-226. Данная методика синтеза позволяет синтезировать большие объемы МГ [28] из различных биополимеров, в т.ч. из таких отходов, как стебли борщевика Сосновского [29], не содержащего дефекты Стоуна-Уэльса [30]. Кроме того, в предыдущих работах была показана высокая

эффективность МГ, синтезируемого в условиях СВС-процесса, при очистке воды от таких радионуклидов, как уран-238 и торий-232 [31].

Целью данной работы являлась оценка перспективности использования МГ, синтезированного в условиях СВС-процесса, при использовании в качестве адсорбента при очистке воды от радия-226.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика синтеза МГ в условиях СВС-процесса

В качестве исходных материалов для синтеза МГ в условиях СВС-процесса использовались такие биополимеры, как лигнин технический (черный шлох от сульфатной варки), кора сосновая и целлюлоза. Для синтеза МГ исходные биополимеры перемешивались в гомогенизаторе типа “пьяная бочка” с окислителем (нитрат аммония, Ч.Д.А., Россия) в массовом соотношении 1 к 1 до гомогенной смеси. Полученные смеси нагревались в реакторе до запуска процесса СВС. Запуск СВС-процесса детектировали по началу активного газовыделения, а его конец — по прекращению газовыделения. Подробно методика синтеза описана в [28]. Затем полученные образцы последовательно промывались водой и изопропиловым спиртом и высушивались до прекращения потери массы в вакуумном сушильном шкафе при температуре 200°C. В результате синтеза были получены образцы МГ из целлюлозы (FLG-cel), коры (FLG-b) и лигнина технического (FLG-lg).

Методики характеристики синтезированных МГ

Электронные изображения образцов МГ были получены с помощью электронного микроскопа Tescan Mira 3-M (Tescan, Чехия) с приставкой энергодисперсионного анализа (EDX, Oxford instruments X-max, Abingdon, Великобритания). Измерения дисперсности образцов проводились методом лазерной дифракции на приборе Mastersizer 2000 (Malvern, Великобритания). Для определения удельной площади поверхности и исследования пористой структуры образцов МГ использовали автоматизированную систему ASAP 2020MP (Micromeritics, США), предназначенную для измерения характеристик адсорбционной емкости объемным методом с использованием различных газов. Исследования проводили методом низкотемпературной адсорбции азота (77 К). Инструментальная погрешность измерений 0.12–0.15%.

Исследование сорбционных свойств МГ

Сорбционные характеристики образцов определяли в статических условиях при комнатной температуре, для чего их навески приводили в контакт со стандартными растворами хлорида радия-226 (Сертификат эталонного раствора типа ЕВ 105

№ 429/74 Nuclear Physics Institute of the CAS, Чехия) с концентрацией 10.110^{-12} г/мл. Концентрация радия в эталонном растворе определялась путем сличения уровня излучения с первичными эталонами с учетом коэффициента разбавления раствора радиевой соли. Величина pH раствора составляла 6.0 (pH Meter, WTW GmbH, Германия). Соотношение фаз образца сорбента и раствора хлорида радия-226 составляло 1(грамм):20(мл). После контакта (экспозиция – 24 ч) исследуемые сорбенты отделяли от жидкой фазы фильтрованием. В фильтрате определяли содержание радия-226, на основе чего рассчитывали (массу) радия m (г), сорбированного 1 г сорбента, по формуле:

$$m = C_{\text{исх}}V_{\text{исх}} - C_{\text{ф}}V_{\text{ф}},$$

где $C_{\text{исх}}$ и $C_{\text{ф}}$ – содержания радия-226 в исходном растворе и фильтрате, пг/мл; $V_{\text{исх}}$ ($V_{\text{исх}} = 20$ мл) и $V_{\text{ф}}$ – объемы, мл.

Степень сорбции S определяли по соотношению:

$$S(\%) = 100m / (C_{\text{ф}}V_{\text{исх}}),$$

Способность образцов удерживать сорбированный радий-226 оценивали путем десорбции радионуклида методом последовательных вытяжек. Для этого образец МГ с сорбированным радием-226 последовательно обрабатывали в течение 24 ч дистиллированной водой, 1 М раствором ацетата аммония и 1 М раствором соляной кислоты. Время экспозиции на каждой стадии – 24 ч. После отделения жидкой и твердой фаз определяли количество радионуклида, перешедшего в экстракт, и рассчитывали показатели десорбции $D_{\text{H}_2\text{O}}$, $D_{\text{CH}_3\text{COONH}_4}$, D_{HCl} в процентах от первоначально сорбированного радия-226. Остаточное количество радионуклида после промывки водой, обозначенное как $S_{\text{F-1}}$, считалось условно-прочно (необратимо) сорбированным. Остаточное количество радионуклида после промывки, обозначенное как $S_{\text{F-2}}$, считалось прочно (необратимо) сорбированным. Для исключения потерь радионуклида в экспериментах использовали полипропиленовую химическую посуду. Радий-226 в фильтрате и экстрактах определяли радиометрическим эманационным методом [32] по количеству альфа-частиц, испускаемых в результате радиоактивного распада радона-222 – продукта распада радия-226. Исследуемые растворы помещали в барботеры для накопления радона-222, барботеры запаивали. Счет альфа-частиц проводили на радиометре “Альфа-1” (Россия). Чувствительность метода – 2 пг радия, ошибка измерений не выше 15%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены электронные изображения синтезированных образцов МГ.

Как видно из рис. 1, все синтезированные образцы имеют микронные линейные размеры и имеют малослойную структуру. Следует отметить, что образцы МГ, синтезированные из целлюлозы, состоят из агрегатов относительно высокодисперсных частиц с линейными размерами в несколько микрон, в то время как в образцах МГ, синтезированных из лигнина и коры, помимо данных, присутствуют и частицы с линейными размерами до нескольких десятков микрон. Данные различия в дисперсности были подтверждены результатами измерения латеральных размеров синтезированных образцов МГ (рис. 2).

Как видно из рис. 2, линейные размеры частиц МГ значительно зависят от типа исходного биополимера. Так, средний размер для частиц МГ, синтезированных из целлюлозы, коры сосны и лигнина технического, составляет 0.6–0.9 мкм, 1.1–1.6 мкм и 2.9–4.1 мкм соответственно.

В табл. 1 представлены результаты исследования элементного состава синтезированных образцов.

Как видно из табл. 1, синтезированные образцы состоят из углерода (96%) и кислорода (3–4%).

В предыдущих работах методом рентгенофазового анализа из дифрактограмм были определены размеры кристаллитов и значения межплоскостных расстояний для синтезированных образцов МГ [31, 33]. Используя формулу Шерера, было показано, что количество слоев в таких образцах не превышает 5 (табл. 2).

На рис. 3 представлены изотермы низкотемпературной адсорбции и распределения пор по размерам для синтезированных образцов.

Как видно из рис. 3, все полученные изотермы адсорбции относятся к 4-му типу изотерм по международной системе ИЮПАК (мезопористые материалы).

В табл. 3 представлены результаты измерений удельной поверхности и пористости образцов МГ.

Как видно из табл. 3, все синтезированные образцы имеют развитую удельную поверхность (>200 м²/г), однако образец из целлюлозы значительно превосходит образцы из коры и лигнина и обладает удельной поверхностью более 600 м²/г.

Резюмируя вышеописанные данные, можно сделать вывод, что тип исходного биополимера оказывает значительное влияние на латеральные размеры частиц, а также комплекс параметров пористого пространства, но не влияет на количество слоев синтезированных частиц и их элементный состав. Согласно предложенной нами модели синтеза [34] МГ под воздействием условий СВС-процесса, исходные молекулы биополимеров разрушаются на устойчивые углеродные примитивы, которые формируют графеновые плоскости. Остальное удаляется в виде газов. В результате, используя

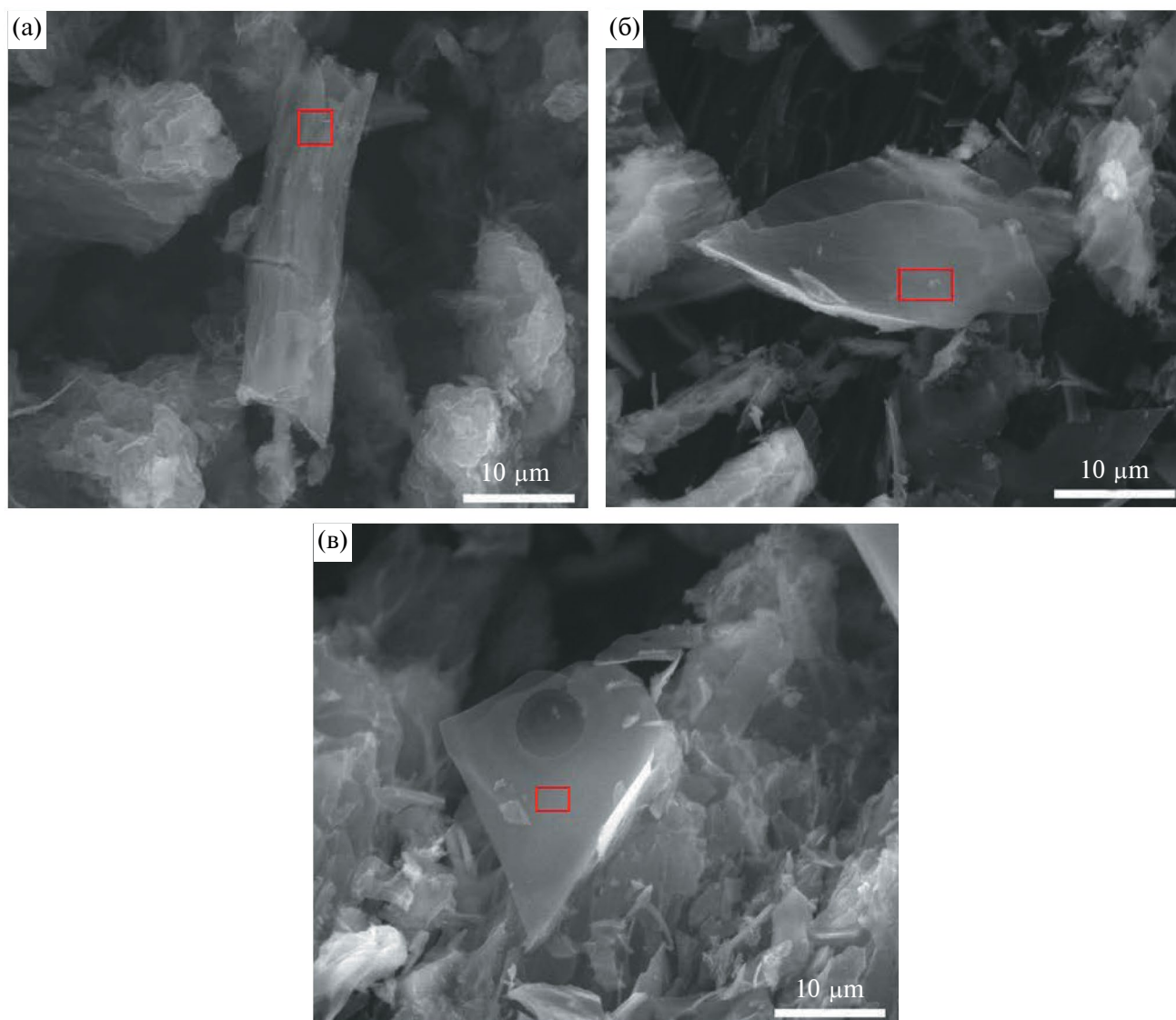


Рис. 1. Электронные изображения образцов МГ, синтезированных из целлюлозы (а), коры сосновой (б), лигнина технического (в). Увеличение $\times 5000$. Красными квадратами показаны области для измерения элементного состава энерго-дисперсионным методом.

предложенный метод синтеза, можно получать стандартизированные по элементному составу и количеству слоев образцы, которые отличаются морфометрическими параметрами (линейные размеры частиц, удельная поверхность, пористость).

В табл. 4 представлены результаты исследований сорбционных свойств синтезированных образцов МГ.

Как видно из табл. 4, все синтезированные образцы показали высокую эффективность при очистке воды от радия-226 (сорбция $>97\%$). Кроме того, взаимодействие МГ с водой для всех образцов практически не приводит к обратной десорбции радия-226 (десорбция $<0.5\%$, условно-необратимая

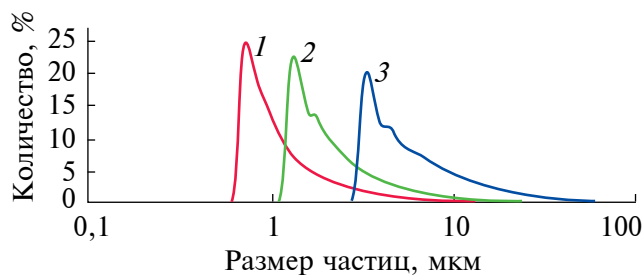


Рис. 2. Результаты измерения линейных размеров образцов МГ методом лазерной дифракции: 1 – целлюлоза, 2 – кора сосновая, 3 – лигнин технический.

Таблица 1. Результаты EDX анализа образцов

Образец	C, ат. %	O, ат. %
FLG-cel	96.57	3.43
FLG-b	96.76	3.24
FLG-lg	96.70	3.30

Таблица 2. Исходные данные для расчета количества слоев в образцах МГ

Образец	Межплоскостное расстояние	Размер кристаллита	Количество слоев
FLG-cel	3.85	12.7	4
FLG-b	3.72	15.4	4
FLG-lg	3.75	18.1	5

Таблица 3. Параметры пористого пространства образцов МГ

Параметр	Образец		
	FLG-cel	FLG-b	FLG-lg
Удельная поверхность, м ² /г	667	288	261
Суммарный объем пор, см ³ /г	0.421	0.236	0.142
Объем мезопор (1,7–50 нм), см ³ /г	0.103	0.109	0.007
Объем микропор, см ³ /г	0.314	0.132	0.123
Средняя ширина микропор, нм	1.14	1.12	1.13
Средняя ширина пор, нм	2.5	3.3	2.2

Таблица 4. Сорбционные свойства МГ, синтезированного из различных биополимеров в отношении радия-226

Параметр	Образец		
	FLG-cel	FLG-b	FLG-lg
Сорбция, %	99.5	99.9	97.1
D _{H₂O} , %	0	0.48	0.45
S _{F-1} , %	100	99.52	99.55
D _{CH₃COONH₄} , %	1.3	22.3	41.8
D _{HCl} , %	50.5	50.7	11.3
S _{F-2} , %	48.2	26.52	46.45

сорбция $S_{F-1} > 99\%$), что позволяет практически полностью исключить повторное попадание данного радионуклида в воду. Следует отметить, что несмотря на то, что синтезированные образцы МГ из различных прекурсоров значительно различаются по параметрам пористого пространства (табл. 1), их адсорбционная эффективность в отношении радия-226 примерно одинакова. В нашей предыдущей работе [29] методом ИК-Фурье спектроскопии было показано, что типичными поверхностными группами для образцов МГ, синтезированных в условиях СВС-процесса, являются С-Н, С-ОН, С-О-С и С-N группы. Исходя из низкой десорбции радия при промывке водой, можно предположить, что радионуклид прочно связан с адсорбентом (МГ), а сам механизм сорбции носит химический характер. Данная гипотеза подтверждается данными десорбции радия-226 при промывке адсорбента химически активными жидкостями, а именно растворами кислот. Как видно из табл. 3, величина необратимой сорбции (S_{F-2}) после промывки растворами кислот составляет 26–48% в зависимости от типа образца МГ. Однако низкая десорбция для образца FLG-cel в присутствии ацетата аммония (1.3%) и образца FLG-lg в присутствии соляной кислоты (11.3%) показывает возможность синтеза образца, устойчивого к десорбции радия-226 и в растворах кислот.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Образцы малослойного графена, синтезированные в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из целлюлозы, коры сосновой и технического лигнина, продемонстрировали высокий потенциал при очистке воды от радия-226. За счет использования в качестве исходного сырья для синтеза малослойного графена таких отходов, как кора и лигнин, помимо решения проблемы очистки воды, возможно решение не менее важной экологической проблемы, а именно переработка таких отходов в полезный продукт. Однако для предотвращения значительной десорбции радия-226 при промывке растворами кислот необходимо исследовать зависимость эффективности малослойного графена в зависимости от типа и концентрации поверхностных групп, что будет являться целью последующих работ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа Возняковского А. А., Возняковского А. П., Кидалова С. В. и Подложнюка Н. Д. выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 23-79-10254.

Работа А. П. Карманова и Н. Г. Рачковой выполнена при финансовой поддержке государственного задания Института биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (тема № 122040600024-5).

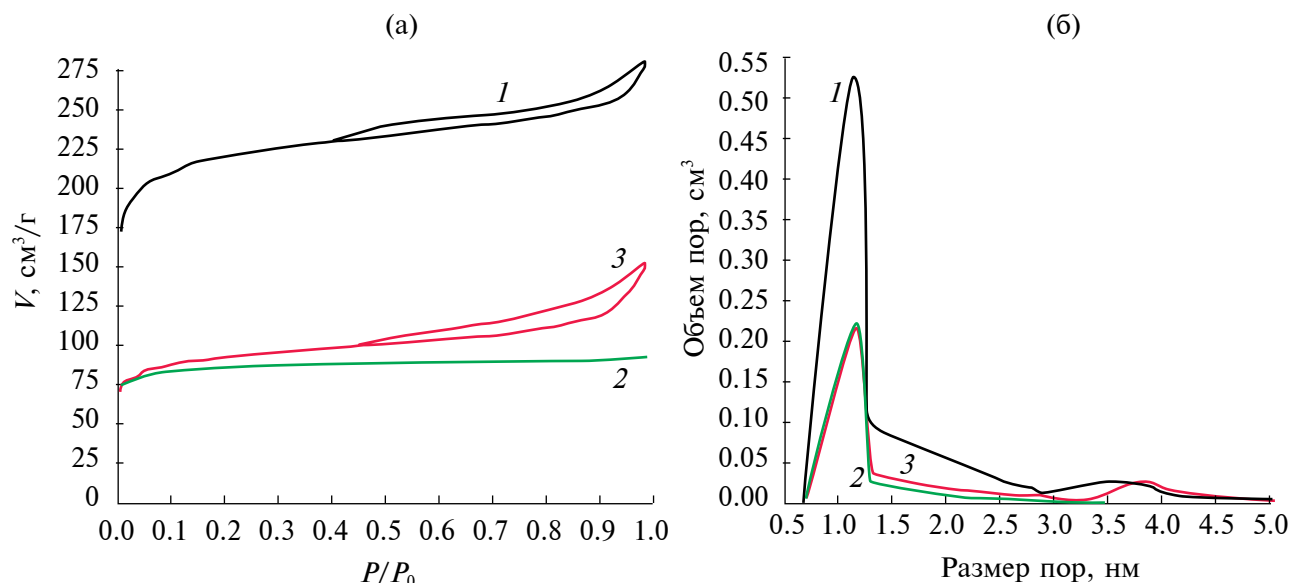


Рис. 3. Результаты исследований поверхностных свойств МГ: а – изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (1 – целлюлоза, 2 – кора сосновая, 3 – лигнин технический); б – распределение пор по размерам (1 – целлюлоза, 2 – кора сосновая, 3 – лигнин технический).

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Maxwell O., Wagiran H., Zaidi E. et al. Radiotoxicity risks of radium-226 (^{226}Ra) on groundwater-based drinking at Dawaki, Kuje, Giri and Sabon-Lugbe area of Abuja, North Central Nigeria // *Environmental Earth Sciences*. 2016. V. 75. P. 1–9. <https://doi.org/10.1007/s12665-016-5884-y>
2. McLaughlin M.C., Borch T., McDevitt B., Warner N.R., Blotvogel J. Water quality assessment downstream of oil and gas produced water discharges intended for beneficial reuse in arid regions // *Science of The Total Environment*. 2020. V. 713. P. 136607. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136607>
3. Кампанер В.П., Луис-Сильва В., Смоук Д.М., Сандерс К.Д. Повышенное содержание радионуклидов в районе расположения предприятий по добыче и сжиганию угля в южной Бразилии // *Радиохимия*. 2018. Т. 60. № 2. С. 189–192.
4. Girault F., Perrier F., Przylibski T.A. Radon-222 and radium-226 occurrence in water: A review // *Geological Society*. 2018. V. 451. № 1. P. 131–154. <https://doi.org/10.1144/SP451.3>
5. Madhav S., Ahamad A., Singh A.K., Kushawaha J., Chauhan J.S., Sharma S., Singh P. Water Pollutants: Sources and Impact on the Environment and Human Health. Singapore. Springer. 2020. P. 43–62. https://doi.org/10.1007/978-981-15-0671-0_4
6. Burakov A.E., Tyagi I., Burakova I.V. et al. Efficient removal of europium radionuclides from natural and seawater using mesoporous carbon-based material // *Journal of Molecular Liquids*. 2022. V. 365. P. 120092. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120092>
7. Smržová D., Szatmáry L., Ecorchard P., Macháľková A., Maříková M., Salačová P., Straka M. Carbon and zeolite-based composites for radionuclide and heavy metal sorption // *Heliyon*. 2022. V. 8. № 12. P. e12293. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e12293>
8. Belousov P., Semenkova A., Egorova T. et al. Cesium sorption and desorption on glauconite, bentonite, zeolite, and diatomite // *Minerals*. 2019. V. 9. № 10. P. 625. <https://doi.org/10.3390/min9100625>
9. Бетенеков Н.Д. Сорбция радия из водопроводной воды неорганическими сорбентами // *Радиохимия*. 2020. Т. 62. № 2. С. 151–156. <https://doi.org/10.1134/S1066362220020071>
10. Chakraborty A., Pal A., Saha B.B. A critical review of the removal of radionuclides from wastewater employing activated carbon as an adsorbent // *Materials*. 2022. V. 15. № 24. P. 8818. <https://doi.org/10.3390/ma15248818>
11. ISO/TS 80004-13:2017(en) Nanotechnologies – Vocabulary – Part 13: Graphene and related two-dimensional (2D) materials

12. Zhu Y., Murali S., Cai W., Li X., Suk J.W., Potts J.R., Ruoff R.S. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications // *Advanced materials*. 2010. V. 22. № 35. P. 3906–3924. <https://doi.org/10.1002/adma.201001068>
13. Qian Y., Ismail I.M., Stein A. Ultralight, high-surface-area, multifunctional graphene-based aerogels from self-assembly of graphene oxide and resol // *Carbon*. 2014. V. 68. P. 221–231. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.10.082>
14. Zhang S., Wang H., Liu J., Bao C. Measuring the specific surface area of monolayer graphene oxide in water // *Materials Letters*. 2020. V. 261. P. 127098. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.127098>
15. Yu S., Wang X., Tan X., Wang X. Sorption of radionuclides from aqueous systems onto graphene oxide-based materials: A review // *Inorganic Chemistry Frontiers*. 2015. V. 2. № 7. P. 593–612. <https://doi.org/10.1039/C4QI00221K>
16. Boulanger N., Kuzenkova A.S., Iakunkov A. et al. Enhanced sorption of radionuclides by defect-rich graphene oxide // *ACS applied materials & interfaces*. 2020. V. 12. № 40. P. 45122–45135. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c11122>
17. Chen X., Wang X., Wang S., Qi J., Xie K., Liu X., Li J. Furfuryl alcohol functionalized graphene for sorption of radionuclides // *Arabian J. Chem*. 2017. V. 10. № 6. P. 837–844. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.06.009>
18. Shubair T., Eljamal O., Tahara A., Sugihara Y., Matsunaga N. Preparation of new magnetic zeolite nanocomposites for removal of strontium from polluted waters // *J. Mol. Liq*. 2019. V. 288. P. 111026. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111026>
19. Xing M., Zhuang S., Wang J. Adsorptive removal of strontium ions from aqueous solution by graphene oxide // *Environmental Science and Pollution Research*. 2019. V. 26. P. 29669–29678. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06149-z>
20. Alam S.N., Sharma N., Kumar L. Synthesis of graphene oxide (GO) by modified hummers method and its thermal reduction to obtain reduced graphene oxide (rGO) // *Graphene*. 2017. V. 6. № 1. P. 1–18. <https://doi.org/10.4236/graphene.2017.61001>
21. Gu X., Zhao Y., Sun K. et al. Method of ultrasound-assisted liquid-phase exfoliation to prepare graphene // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2019. V. 58. P. 104630. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104630>
22. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films // *Science*. 2004. V. 306. № 5696. P. 666–669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
23. Huang Y., Pan Y.H., Yang R. et al. Universal mechanical exfoliation of large-area 2D crystals // *Nature communications*. 2020. V. 11. № 1. P. 2453. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-16266-w>
24. Deng B., Liu Z., Peng H. Toward mass production of CVD graphene films // *Advanced Materials*. 2019. V. 31. № 9. P. 1800996. <https://doi.org/10.1002/adma.201800996>
25. Davydov V.Y., Usachov D.Y., Lebedev S.P. et al. Study of the crystal and electronic structure of graphene films grown on 6 H-SiC (0001) // *Semiconductors*. 2017. V. 51. P. 1072–1080. <https://doi.org/10.1134/S1063782617080073>
26. Лебедев С.П., Елисеев И.А., Давыдов В.Ю. и др. Транспортные свойства пленок графена, выращенных методом термодеструкции поверхности SiC (0001) в среде аргона // *Письма в Журнал технической физики*. 2017. Т. 43. № 18. С. 64–72. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2017.18.45035.16895>
27. Коваленко С.Л., Павлова Т.В., Андрюшечкин Б.В. и др. Эпитаксиальный рост монокристалла графена на поверхности Ni (111) // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2017. Т. 105. № 3. С. 170–174. <https://doi.org/10.7868/S0370274X17030080>
28. Voznyakovskii A.P., Vozniakovskii A.A., Kidalov S.V. New way of synthesis of few-layer graphene nanosheets by the self propagating high-temperature synthesis method from biopolymers // *Nanomaterials*. 2022. V. 12. № 4. P. 657. <https://doi.org/10.3390/nano12040657>
29. Возняковский А.П., Неверовская А.Ю., Возняковский А.А., Карманов А.П., Шугалей И.В. Биомасса борщевика как сырье для получения 2D наноуглеродов. Экологический аспект // *Экологическая химия*. 2020. Т. 29. № 4. С. 190–195.
30. Voznyakovskii A.P., Neverovskaya A.Yu., Vozniakovskii A.A., Kidalov S.V. A quantitative chemical method for determining the surface concentration of stone-wales defects for 1D and 2D carbon nanomaterials // *Nanomaterials*. 2022. V. 12. № 5. P. 883. <https://doi.org/10.3390/nano12050883>
31. Vozniakovskii A.P., Kidalov S.V., Vozniakovskii A.A., Karmanov A.P., Kocheva L., Rachkova N. Carbon nanomaterials based on plant biopolymers as radionuclides sorbent. // *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct*. 2020. V. 28. № 3. P. 238–241. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2019.1686627>
32. Старик И.Е. Основы радиохимии. Л.: Наука, 1969. 647 с.
33. Vozniakovskii A.A., Voznyakovskii A.P., Kidalov S.V., Osipov V.Yu. Structure and paramagnetic properties of graphene nanoplatelets prepared from biopolymers using self-propagating high-temperature synthesis // *J. Struct. Chem*. 2020. V. 61. P. 826–834. <https://doi.org/10.1134/S0022476620050200>
34. Voznyakovskii A.P., Vozniakovskii A.A., Kidalov S.V. Phenomenological model of synthesis of few-layer graphene (FLG) by the selfpropagating high-temperature synthesis (SHS) method from biopolymers // *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct*. 2022. V. 30. № 1. P. 59–65. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2021.1993831>

УДК 544.77.032.12

ВЛИЯНИЕ pH И КОНЦЕНТРАЦИИ ИНДИФФЕРЕНТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА АГРЕГАТИВНУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ ВОДНОГО ЗОЛЯ ДЕТОНАЦИОННОГО НАНОАЛМАЗА

© 2024 г. А. В. Волкова^{1, *}, А. А. Белобородов¹, В. А. Водолажский¹, Е. В. Голикова¹, Л. Э. Ермакова¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: anna.volkova@spbu.ru

Поступила в редакцию 14.11.2023 г.

После доработки 07.12.2023 г.

Принята к публикации 07.12.2023 г.

Экспериментально и теоретически в рамках классической и расширенной теории ДЛФО изучена коагуляция полидисперсного водного золя детонационного наноалмаза (ДНА), содержащего первичные агрегаты с преимущественным средним размером в диапазоне 20–200 нм, в зависимости от концентрации индифферентного электролита (NaCl) и потенциалоопределяющих ионов (pH). Показано, что зарядение поверхности частиц ДНА происходит вследствие ионизации ионногенных амфотерных гидроксильных и кислотных карбоксильных групп на поверхности частиц ДНА. Определенное значение pH изoeлектрической точки частиц ДНА составило 7.5 ед. pH. Установлено, что основной фактор стабилизации водного золя ДНА электростатический. Показано, что теоретическое описание устойчивости и коагуляции золя возможно в рамках обобщенной теории ДЛФО при использовании эффективной константы Гамакера для первичных пористых агрегатов и учете исходной полидисперсности частиц ДНА.

Ключевые слова: детонационный наноалмаз, полидисперсный золь, агрегативная устойчивость, теория ДЛФО, эффективная константа Гамакера, граничные слои воды, структурный фактор стабилизации

DOI: 10.31857/S0023291224020031, **EDN:** DHNPYD

ВВЕДЕНИЕ

Количество ежегодных публикаций по теме ДНА, в которых термин “наноалмазы (nanodiamonds)” указан в ключевых словах, за последние двадцать лет выросло примерно в 30 раз. Благодаря высокой биосовместимости, низкой цитотоксичности (минимальной среди углеродных наноструктур), высокой удельной поверхности, маленькому размеру первичных частиц 4–5 нм, способности к флуоресценции и возможности функционализации поверхности, с начала XXI века наблюдается всевозрастающий интерес к использованию ДНА в биомедицинских целях [1–3]. Наночастицы детонационного алмаза рассматриваются как перспективный материал для применения в качестве носителя в системах адресной доставки биологически активных и лекарственных веществ [4, 5], флуоресцентного маркера [5–7], контрастного агента для магнитно-резонансной томографии (МРТ) [8–11], биосенсоров [12]. Открывающиеся перспективы успешного применения ДНА в биомедицине обуславливают значимость и актуальность исследования процессов агрегации в разбавленных

водных дисперсиях детонационных наноалмазов в зависимости от факторов, определяющих возможность получения агрегативно устойчивых нанозолей ДНА (состав и концентрация солевого фона и pH, полидисперсность золь и т.д.), а также их стабильность и функциональные свойства при введении в организм. С другой стороны, гидрозоли наноалмаза, как отмечается, например, в работе [13], могут служить идеальной модельной системой для теоретического изучения процессов агрегации и структурообразования в разбавленных и концентрированных нанодисперсных системах, что необходимо для развития существующих теорий устойчивости.

Следует отметить, что большая часть существующих к настоящему времени работ посвящена изучению агрегативной устойчивости водных золь либо только отрицательно, либо только положительно заряженных частиц ДНА, то есть величины заряда поверхности и дзета-потенциала не меняют знак при изменении pH среды. Экспериментально и теоретически изучают электролитную коагуляцию золь как первичных наночастиц ДНА

(4–5 нм), так и полидисперсных золей, содержащих главным образом первичные агрегаты наночастиц ДНА. Однако при описании коагуляционного поведения последнего типа золей в рамках теории ДЛФО не принимается во внимание возможная роль полидисперсности в их устойчивости и возможное различие величин константы Гамакера для пористого агрегата и монолитной наночастицы.

Влияние состава и концентрации неорганического электролита на устойчивость и коагуляцию разбавленных (содержание твердой фазы $\varphi < 0.2$ вес. %) золей ДНА, полученных из концентрированного нанозоля с положительно заряженными частицами размером 3–4 нм, достаточно детально исследовано в работах [14–17]. Установлено, что коагуляция гидрозоля ДНА, содержащего преимущественно агрегаты наночастиц, растворами неорганических солей подчиняется классическому правилу Шульце–Гарди и может быть описана с точки зрения классической теории ДЛФО. Следует отметить, что при теоретическом изучении коагуляции золей с положительно заряженными частицами ДНА в вышеприведенных работах не рассматривается влияние граничных слоев (ГС) воды на агрегативную устойчивость гидрозолей ДНА.

При этом исследование гидратации частиц ДНА является предметом особого интереса ученых с тех пор, как существование оболочки из молекул воды толщиной в 2–4 слоя (толщина ГС воды у 5 нм частицы составляет порядка 10% от ее размера) вокруг наночастиц отрицательно заряженного детонационного алмаза было предположено в работах [18, 19]. В работах [20, 21] показано, что ориентация молекул воды первого сольватного слоя зависит от знака дзета-потенциала частицы. В отличие от положительно заряженного ДНА, для отрицательно заряженных частиц большая часть водородных связей между молекулами воды разрушена из-за их электростатического взаимодействия с карбоксильными группами. Образование первого гидратного слоя у поверхности гидрированного детонационного алмаза объясняется фактом накопления избытка электронов на межфазной границе “частица ДНА – вода”, стабилизируемого молекулами воды. Причем для положительно заряженных частиц гидрированного ДНА, содержащих на поверхности гидрофобные СНх -группы, степень гидрофильности оказывается даже выше, чем для частиц ДНА с карбоксильными и гидроксильными поверхностными функциональными группами. Существенное различие в структуре и свойствах ГС разноименно заряженных частиц ДНА также отмечается в работе [22]. Согласно [13, 23], межчастичное расстояние в разбавленных гидрозолях детонационного алмаза много больше, чем ожидалось бы при действии только сил ионно-электростатического отталкивания вследствие того, что частицы связаны между собой через слои воды.

В связи с вышесказанным, несмотря на то, что необходимость учета влияния существования ГС воды на устойчивость и агрегацию разбавленных дисперсий ДНА очевидна, работ в данном направлении к настоящему моменту относительно немного. При этом в них рассматривается вклад структурной составляющей в суммарную энергию парного взаимодействия частиц преимущественно окисленного детонационного алмаза (расширенная теория ДЛФО) [24–28]. В работе [26] было показано, что соотношение порогов коагуляции дисперсии отрицательно заряженных частиц ДНА со средним размером агрегатов наночастиц 300 нм не подчиняется правилу Шульце–Гарди. Следовательно, агрегативная устойчивость ДНА обеспечивается не только электростатическим фактором, но и дополнительным к нему, обусловленным гидратацией частиц, причем в кислой области рН устойчивость в основном определяется структурными силами отталкивания, а при рН 7 и выше основной вклад в устойчивость системы вносит электростатический фактор. Увеличение температуры приводит к уменьшению толщины ГС воды, что обуславливает коагуляцию частиц [27]. В работах [24, 25, 28] также показано, что основные изменения агрегативного поведения гидрозолей ДНА, преимущественно состоящих из устойчивых агрегатов первого рода, под влиянием электролитов вполне согласуются с данными расчетов по расширенной теории ДЛФО. При этом устойчивость гидрозоля монодисперсного детонационного наноалмаза с отрицательно заряженными частицами размером 4–5 нм, как отмечается в работе [29], может быть объяснена как с позиций классической, так и обобщенной теории ДЛФО, при этом коагуляция, вероятнее всего, протекает в ближнем потенциальном минимуме по барьерному механизму. В пользу существования стабилизирующего структурного (гидратационного) фактора свидетельствует и заметное уменьшение порогов коагуляции золей положительно заряженных частиц ДНА при переходе от воды и протофильных (катионофильных) растворителей к протофобным (катионофобным) [30]. Как видно, учет вклада протяженных ГС воды в устойчивость гидрозолей ДНА при теоретическом описании протекающих в них процессов агрегации в большинстве случаев необходим, что, в свою очередь, порождает проблему неопределенности параметров структурной составляющей энергии парного взаимодействия частиц ДНА.

В связи с вышесказанным, целью настоящей работы было экспериментальное и теоретическое изучение агрегативной устойчивости разбавленного полидисперсного водного золя ДНА в зависимости от концентрации индифферентного противоиона при естественном рН 5.8 раствора соли (NaCl), когда частицы золя заряжены положительно, и от концентрации потенциалопределяющих ионов (рН 4–11.5)

при постоянном солевом фоне (10^{-3} М NaCl), когда при увеличении pH изменяется как величина, так и знак заряда поверхности частиц ДНА; теоретическое описание процессов коагуляции в золях ДНА с учетом полидисперсности исходного гидрозоля, пористости первичных агрегатов и степени гидрофильности поверхности частиц ДНА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали порошок промышленного ДНА производства СКТБ “Технолог” (Санкт-Петербург, Россия), полученный при детонации тетрила. Для удаления ионных примесей исходный порошок был дополнительно трехкратно очищен методом электролиза. Для этого была приготовлена 2.5 мас. % водная дисперсия ДНА. После каждой стадии очистки полученную дисперсию центрифугировали, воду сливали. Далее образец сушили при 80°C до полного испарения оставшейся воды и затем при 120°C в течение 2 ч. Высушенный порошок тщательно растирали в агатовой ступке и снова диспергировали в деионизированной воде с использованием ультразвуковой ванны марки “РОЛТЕК” УЗВ – 7/100 – ТНМ при 60 кГц в течение 30 мин для следующего цикла очистки.

Величина удельной поверхности $S_{\text{уд}}$ порошка, определенная методом БЭТ по тепловой десорбции азота с хроматографической регистрацией, составила $270 \text{ м}^2/\text{г}$. Средний размер первичных наночастиц d_0 , вычисленный по формуле:

$$d_0 = 6/\rho S_{\text{уд}}, \quad (1)$$

где $\rho = 3.52 \text{ г}/\text{м}^3$ – плотность ДНА, составил 6.3 нм.

Фазовый состав и состав поверхности частиц ДНА были определены методами рентгенофазового анализа (РФА), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), ИК-Фурье спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР).

Рентгенофазовый анализ был выполнен в Ресурсном центре “Рентгенодифракционные методы исследования” с использованием настольного автоматического порошкового дифрактометра Bruker “D2 Phaser” (Bruker AXS, Германия). Идентификация фаз проводилась с помощью программного комплекса PDXL 2.0 с использованием базы порошковых дифракционных данных Powder Diffraction File (PDF-2, 2011) (Rigaku). Также методом полнопрофильного анализа (метод Ритвельда) с помощью структурных данных из базы Inorganic Crystal Structure Database (ICSD, 2021/2) было проведено определение размера кристаллита с использованием программного комплекса TOPAS.

Анализ порошка ДНА методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии был осуществлен

с использованием комплексного фотоэлектронного и растрового оже-электронного спектрометра Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi (Thermo Fisher Scientific, Великобритания) в Ресурсном центре Научного парка СПбГУ “Физические методы исследования поверхности”.

Спектр комбинационного рассеяния света получен на приборе Senterra (Bruker, Германия) в геометрии обратного рассеяния в Ресурсном центре Научного парка СПбГУ “Оптические и лазерные методы исследования вещества”. Возбуждение комбинационного рассеяния осуществлялось с использованием внешнего твердотельного лазера с длиной волны 532 нм. Фокусировка лазерного излучения осуществлялась $20\times$ объективом (числовая апертура 0.4), мощность на образце под объективом составляла 0.6 мВт (на входе в прибор 2 мВт). Регистрация спектра осуществлялась в диапазоне $45\text{--}4400 \text{ см}^{-1}$. Для съемки спектра использовалась дифракционная решетка 400 шт./мм, апертура – прямоугольная $25\times 1000 \text{ мкм}$. Время съемки одного спектра – 150 с, число усреднений – 6.

Спектр ИК-поглощения был получен методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 8700 (Thermo Scientific, США) с приставкой НПВО (Smart iTR) с алмазным кристаллом в РЦ “Оптические и лазерные методы исследования вещества”. В качестве детектора использовался дейтерированный триглицинсульфатный (ДТГС) детектор. Разрешение составляло 4 см^{-1} . Представленный спектр является усреднением по 250 сканам. Апертура составляла 75% от максимальной. В качестве аподизирующей функции была использована функция Блэкмана–Харриса. Фазовая коррекция проведена по методу Мерца. Спектр после вычитания базовой линии, вызванной рассеянием, был приведен по максимальному значению в области валентных колебаний ОН-групп.

Для получения исходно седиментационно и агрегативно устойчивого гидрозоля ДНА была приготовлена 0.25 мас. % водная дисперсия. Для этого очищенный порошок ДНА был диспергирован в деионизированной воде с использованием ультразвуковой ванны марки “РОЛТЕК” УЗВ – 7/100 – ТНМ при 60 кГц в течение 2 ч. Полученная суспензия отстаивалась в течение двух недель, после чего верхний тонкодисперсный слой был отобран и разбавлен деионизированной водой таким образом, чтобы оптическая плотность полученного золя, разбавленного в два раза, составляла 0.18 ± 0.01 (при длине волны света 380 нм). Полученный золь сохранял свою дисперсность в течение всего времени эксперимента (около двух месяцев).

С помощью метода анализа траектории частиц на приборе NanoSight NS300 (Malvern, Великобритания) была определена частичная концентрация

исходного разбавленного золя ДНА, а также получено распределение частиц по размерам.

Морфология и дисперсность частиц исходного гидрозоля были изучены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss Merlin (Carl Zeiss Merlin, Германия) в Междисциплинарном ресурсном центре по направлению “Нанотехнологии” Научного парка СПбГУ.

В работе изучали влияние концентрации индифферентного электролита NaCl (5×10^{-4} М– 10^{-1} М) при естественном pH ($\text{pH}_{\text{ест}}$) 5.8–6.0 и влияние pH (4–11.5) в растворе с постоянной концентрацией (10^{-3} М) хлорида натрия на агрегативную устойчивость разбавленного гидрозоля ДНА. Для изучения процесса коагуляции при изменении концентрации индифферентного и потенциалопределяющего ионов (ПОИ) были использованы методы турбидиметрии и динамического рассеяния света (ДРС). Кинетические зависимости оптической плотности (D) водного золя ДНА получали с помощью фотоэлектрокалориметра КФК-3-01 в кювете длиной 5 см и шириной 2 см при длине волны 380 нм. Измерения проводили в течение 15 мин. Детальное описание методики эксперимента приведено в работе [31].

Распределения частиц по размерам, величины электрофоретической подвижности (U_e) и дзета-потенциала (ζ -потенциал) частиц ДНА в исходном водном золе, а также в дисперсиях по окончании измерений оптической плотности (примерно через 20 мин после добавления к золю электролита) были определены методом ДРС и лазерного доплеровского электрофореза, соответственно, на анализаторе Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Великобритания). Измерения проводили в универсальной капиллярной U-образной кювете (DTS1070) с интегрированными позолоченными электродами с предварительным термостатированием в течение 2 мин при 20°C. Погрешность определения значений U_e составила ± 0.1 – 0.2 м²/(Вс). Из экспериментально найденных значений электрофоретической подвижности в рамках модели Овербека – Буса – Вирсемы [32] для наименьших значений электрокинетического радиуса ka (где k – параметр Дебая, a – радиус первичной наночастицы) с учетом поляризации двойного электрического слоя были рассчитаны значения электрокинетического потенциала (ζ^w).

Для приготовления растворов и дисперсий использовалась деионизированная вода, удельная электропроводность которой не превышала 1.5×10^{-6} Ом⁻¹см⁻¹ (система очистки воды Аквалаб AL Plus). Необходимые значения pH задавали с помощью 3×10^{-2} М и 10^{-1} М растворов соляной кислоты и гидроксида натрия. pH среды измеряли с помощью pH-метра SevenMulti (Mettler Toledo).

Для выяснения характера наблюдаемой устойчивости и коагуляции водного золя ДНА были проведены расчеты энергии парного взаимодействия частиц (V) по классической [33–35] (формула (2)) и обобщенной теории ДЛФО [36–38] (формула (3)).

$$V = V_E + V_M, \quad (2)$$

$$V = V_E + V_M + V_S, \quad (3)$$

где V_E , V_M и V_S – ионно-электростатическая, дисперсионная и структурная составляющие энергии взаимодействия частиц соответственно.

Расчет суммарной энергии парного взаимодействия проводили в предположении сферической формы частиц. Энергию ионно-электростатического взаимодействия одинаковых частиц при условии постоянства потенциала рассчитывали для симметричного электролита по формуле Ошиму, Хили и Уайта [39]:

$$V_E = V_E^* + \frac{4\pi a C k T \gamma_+^4}{\kappa^2 \cdot 96} \times \left\{ -\kappa h \left[1 - \text{th} \left(\frac{\kappa h}{2} \right) \right] - \left[\frac{1 - \frac{\kappa h}{2} \text{th} \left(\frac{\kappa h}{2} \right)}{\text{ch}^2 \left(\frac{\kappa h}{2} \right)} \right] \right\}, \quad (4)$$

в которой выражение для V_E^* имеет вид:

$$V_E^* = \pi a \epsilon \epsilon_0 \psi^2 \times \left\{ \ln \left[\frac{1 + \exp(-\kappa h)}{1 - \exp(-\kappa h)} \right] + \ln [1 + \exp(-2\kappa h)] \right\}, \quad (5)$$

$$\gamma_+ = \frac{2ze\psi}{kT}, \quad (6)$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{2z^2 e^2 N_A I}{\epsilon \epsilon_0 k T}}, \quad (7)$$

где h – расстояние между поверхностями частиц, a – радиус частиц, ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость раствора, ϵ_0 – абсолютная диэлектрическая постоянная вакуума, C – концентрация электролита в растворе, γ_+ – безразмерный потенциал частиц, κ – параметр Дебая, z – кратность заряда противоиона электролита, e – элементарный заряд, I – ионная сила электролита, ψ – потенциал диффузной части двойного электрического слоя (ДЭС) ($\psi = \psi_d$). В расчетах принимали, что ψ – потенциал частиц равен их электрокинетическому потенциалу.

Расчет молекулярной составляющей проводили согласно микроскопической теории с учетом

запаздывания дисперсионных сил [40, 41] по формулам (8) и (9):

$$V_M = -\frac{Aa}{12h} \left(\frac{1}{1+1.77p} \right) \text{ при } p < 0.5, \quad (8)$$

$$V_M = -\frac{Aa}{h} \left(\frac{2.45}{60p} - \frac{2.17}{180p^2} + \frac{0.59}{420p^3} \right) \text{ при } p > 0.5, \quad (9)$$

где $p = 2\pi h/\lambda$, а λ – характеристическая длина волны материала частиц, A – константа молекулярных (дисперсионных) сил (константа Гаммакера). Характеристическая длина волны частиц ДНА принималась равной 207 нм, константа Гаммакера – 1.38×10^{-19} Дж [42].

Структурную составляющую энергии взаимодействия частиц, возникающую при перекрытии граничных слоев у поверхности сферических частиц, рассчитывали по формуле (10) [36, 43]:

$$V_S = \pi a K l^2 \exp(-h/l), \quad (10)$$

здесь K – параметр интенсивности, l – длина корреляции.

На основе рассчитанных кривых энергии парного взаимодействия частиц ДНА проводили расчеты факторов устойчивости (W_1) по уравнению (11) для “барьерного” механизма коагуляции [44–46]:

$$W_1 = \left[\int_0^\infty \frac{\beta(u)}{(u+2)^2} \exp\left(\frac{V(u)}{kT}\right) du \right] \times \left[\int_0^\infty \frac{\beta(u)}{(u+2)^2} \exp\left(\frac{V_M(u)}{kT}\right) du \right]^{-1}, \quad (11)$$

где $u = (r-2a)/a$ – безразмерное относительное расстояние между частицами, r – расстояние между центрами взаимодействующих частиц, a – радиус частицы, $\beta(u)$ – гидродинамический фактор, который может быть выражен следующим уравнением:

$$\beta = \frac{6u^2 + 13u + 2}{6u^2 + 4u}. \quad (12)$$

Фактор устойчивости (W_2) для безбарьерного механизма коагуляции определяли по формуле (13) [45, 47]:

$$W_2 = \frac{\frac{(2a+h_{\min})}{a} \int_{h_{\min}}^\infty \frac{\exp\left(\frac{V(u)}{kT}\right)}{(u+2)^2} du}{\left(1 - \exp\left(\frac{V_{\min}(u)}{kT}\right)\right)}, \quad (13)$$

где W_2 – фактор устойчивости при коагуляции в потенциальном минимуме по безбарьерному механизму, $h_{\min}$ – координата вторичного потенциального минимума.

Суммарный фактор устойчивости ($W_{\text{сум}}$) по отношению к коагуляции в одном из потенциальных минимумов рассчитывали по формулам (14):

$$W_{\text{сум}} = \frac{W_1 W_2}{W_1 + W_2}, \text{ при } \frac{W_1}{W_2} \geq 10, \quad (14a)$$

$$W_{\text{сум}} = \frac{2W_1 W_2}{W_1 + W_2}, \text{ при } \frac{W_1}{W_2} < 10. \quad (14b)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый состав, состав поверхностных групп частиц ДНА и дисперсность исходного гидрозоля

На рис. 1 приведен ИК-Фурье спектр очищенного порошка ДНА. Интенсивная линия 3400 см^{-1} соответствует валентным колебаниям –ОН-групп, принадлежащих адсорбированной воде и поверхностным гидроксильным группам. Характерная полоса 1635 см^{-1} относится к деформационным колебаниям –ОН-группы. Полосы поглощения 2930 см^{-1} и 1350 см^{-1} соответствуют валентным и деформационным колебаниям С–Н связей в алкильных СН_x группах. Полоса 1730 см^{-1} относится к валентным колебаниям карбонильной группы С=О в составе карбоксильных, а также сложноэфирных, кетонных и альдегидных групп. Пик 1561 см^{-1} можно отнести к асимметричным валентным С=О колебаниям в составе депротонированной карбоксильной группы. Полоса с максимумом 1251 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям С–О группы в эпоксидах и сложных эфирах. Полоса поглощения 1125 см^{-1} относится к валентным С–О колебаниям в составе С–О–С групп. При 1325 см^{-1} находится пик наноалмаза, соответствующий валентному колебанию связи С–С в кристаллической решетке ДНА [48–50].

Согласно данным спектроскопии комбинационного рассеяния (рис. 2) и рентгенофазового анализа (рис. П1 Приложения), помимо фазы алмаза в исследуемом порошке содержится углерод в состоянии sp^2 -гибридизации, соответствующей фазе графита. Как видно из рис. 2, помимо пика 1328 см^{-1} , характерного для наноалмаза, в спектре присутствует также широкий асимметричный пик с максимумом при 1630 см^{-1} . Согласно [51], этот пик главным образом является суперпозицией G-линии углерода в sp^2 -состоянии, характерной для спектра КР образцов, содержащих фазу графита [52], и пиком, соответствующим деформационным ОН колебаниям адсорбированной на поверхности частиц воды или поверхностных функциональных ОН-групп.

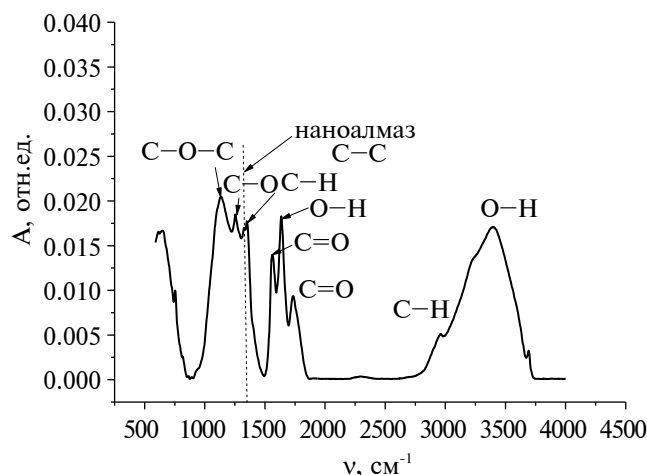


Рис. 1. Спектр ИК-поглощения порошка ДНА с вычитанием базовой линии и приведением по максимуму в области валентных колебаний ОН-групп.

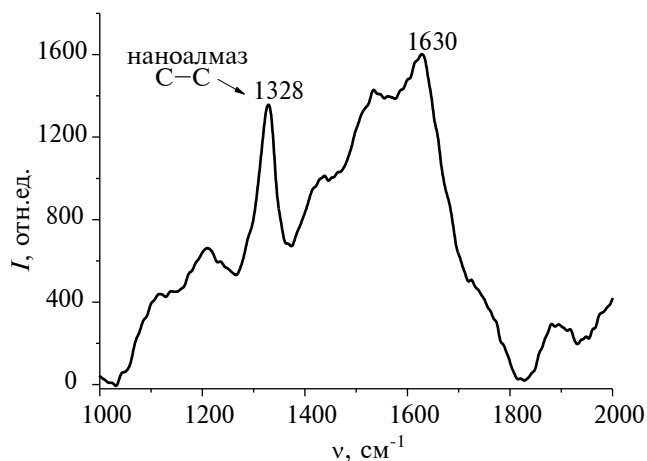


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния порошка ДНА.

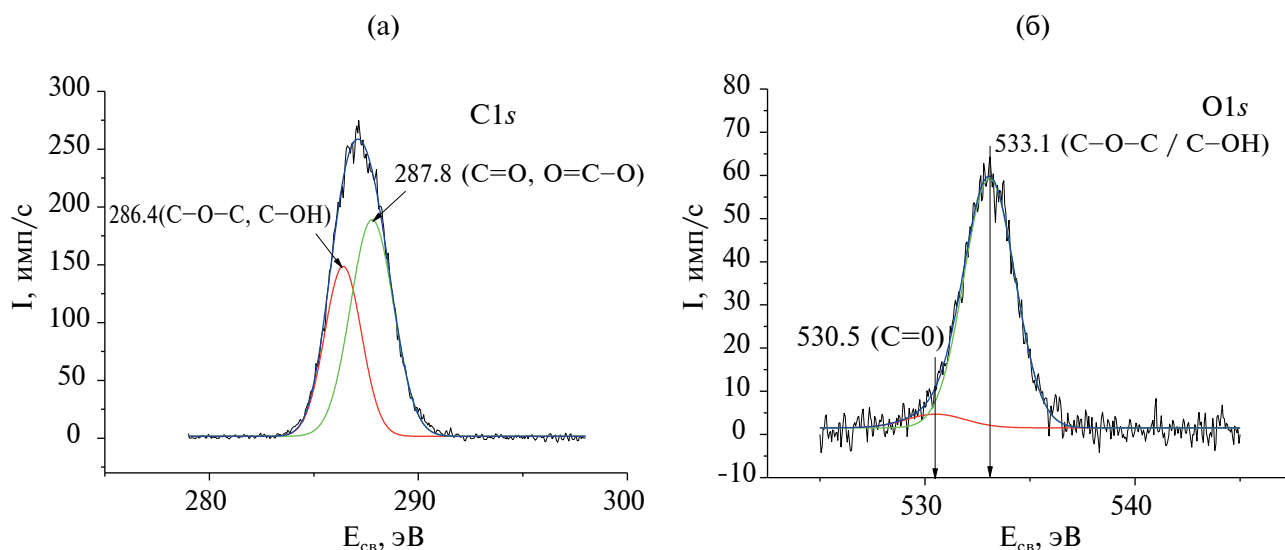


Рис. 3. Рентгеновский фотоэлектронный спектр C1s (а) и O1s (б) порошка ДНА.

Результаты деконволюции пиков C1s и O1s рентгенофотоэлектронного спектра порошка ДНА приведены на рис. 3а и 3б соответственно. Как видно из рис. 3а, пик с энергией связи 286.4 эВ соответствует атомам углерода в составе гидроксильных и эфирных групп [53–57]. Энергия связи 287.8 эВ отвечает за состояние атомов углерода в карбонильной [56, 57] или карбоксильной группе [53, 54]. Разложение O1s спектра (рис. 3б) показывает наличие в нем пиков с максимумами при 533.1 эВ – основной пик, соответствующий связи между атомами углерода и кислорода в C–O–C и C–O–H группах, а также пик малой интенсивности с максимумом 530.5 эВ,

который, по всей видимости, может соответствовать энергии связи C=O в карбонильной группе [55–58].

Таким образом, согласно данным РФЭС, ИК-Фурье и Рамановской спектроскопии, поверхность частиц ДНА гетерогенна, главным образом, содержит ионогенные карбоксильные и гидроксильные функциональные группы, а также неионогенные углеводородные. Наличие ионогенных амфотерных –СОН и кислотных –СООН групп на поверхности частиц ДНА, их количество и степень ионизации определяет знак и величину заряда поверхности частиц наноалмаза в жидкой дисперсионной среде:

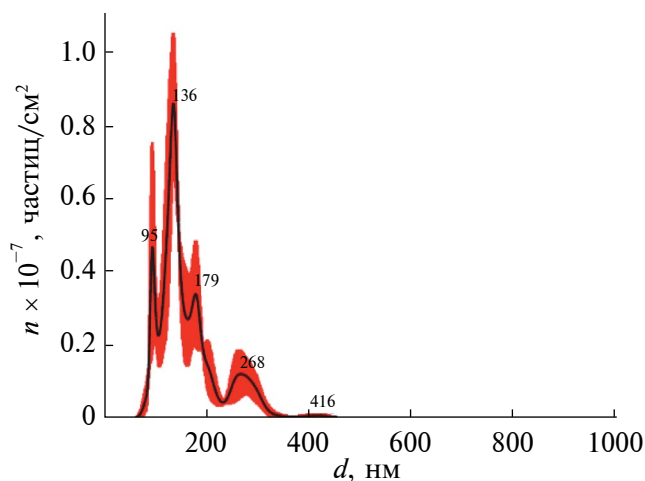


Рис. 4. Усредненное по трем измерениям распределение частиц по размерам водного золя ДНА, разбавленного в 50 раз, полученное методом анализа траектории частиц.

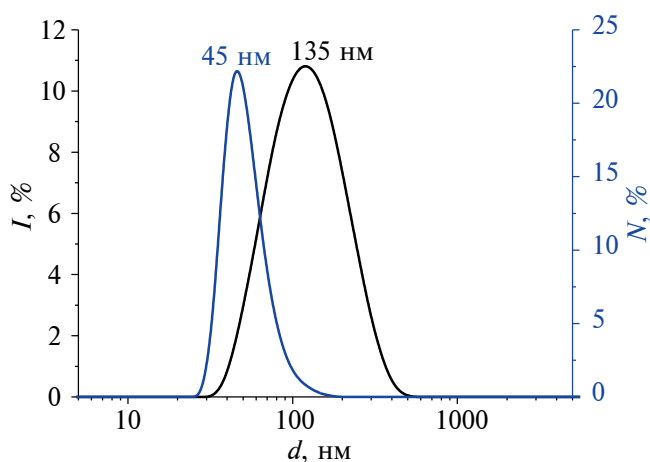


Рис. 5. Распределение частиц исходного водного золя ДНА по размерам, полученное методом ДРС.

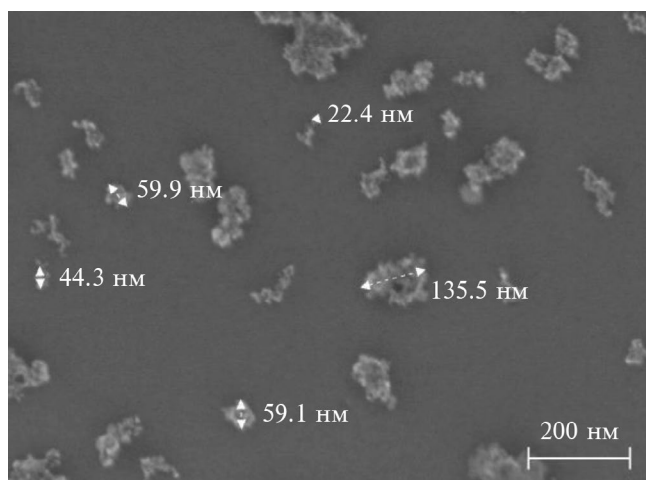


Рис. 6. СЭМ-изображение частиц исходного водного золя ДНА.

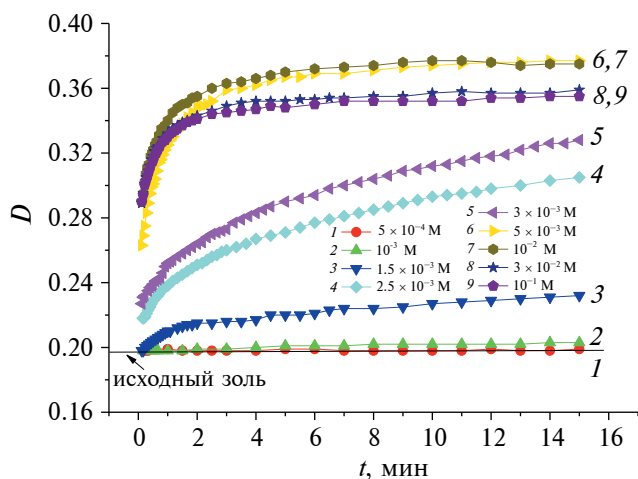
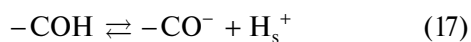
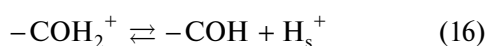
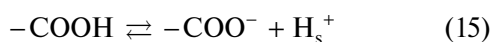


Рис. 7. Зависимость оптической плотности гидрозоля ДНА от времени наблюдения при различных концентрациях растворов хлорида натрия и естественном значении pH (5.8–6.0).



На рис. 4 приведены результаты определения размеров частиц исследуемого агрегативно и седиментационно устойчивого гидрозоля ДНА методом анализа траектории частиц. Видно, что исходный золь полидисперсен и содержит агрегаты

первичных наночастиц ДНА, среди которых преобладают частицы с размером порядка 135 нм. Полученные данные хорошо согласуются с результатами ДРС, приведенными на рис. 5 (средний размер частиц d_1 из распределения интенсивности рассеянного света по размеру также составил 135 нм). Совместный анализ СЭМ-изображений частиц золя ДНА (рис. 6), распределений частиц по размерам, полученным методами анализа траектории частиц и ДРС, показал, что большая часть первичных агрегатов в исследуемом золе имеет размер в диапазоне от 20 до 200 нм и их форма близка к сферической

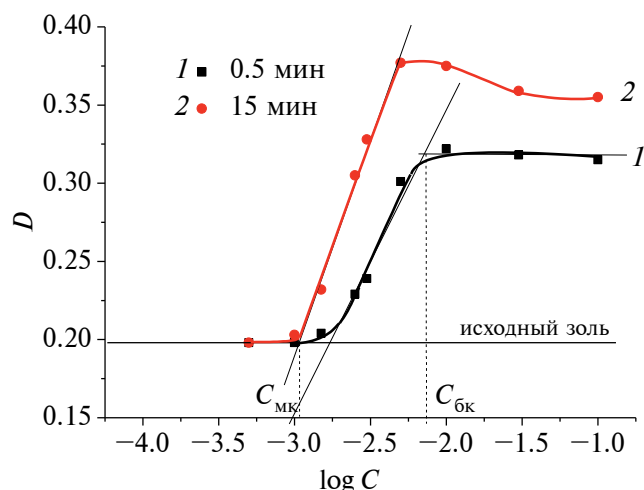


Рис. 8. Зависимость оптической плотности водного золя ДНА от концентрации растворов NaCl для 0.5 (кривая 1) и 15 (кривая 2) минут наблюдения при естественном значении pH.

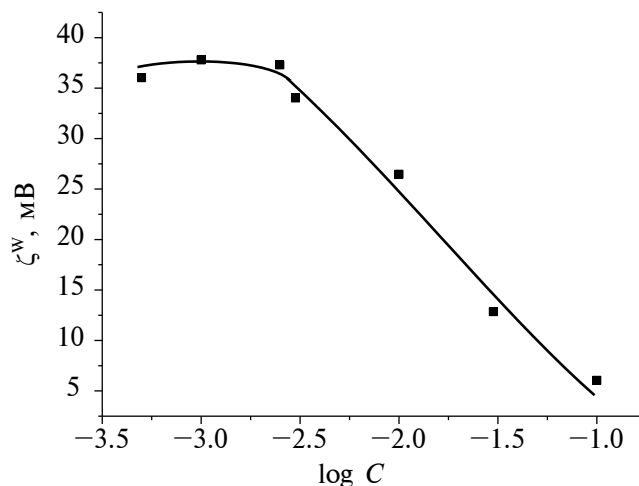


Рис. 9. Зависимость дзета-потенциала (ζ^w) частиц ДНА от концентрации растворов хлорида натрия при естественном значении pH.

(рис. 6). Условно этот диапазон можно разбить на две области 70–200 нм и 20–70 нм, в которых наиболее вероятными размерами агрегатов являются 135 нм и 45 нм (рис. 5) — средний диаметр частиц d_N из распределения числа частиц по размеру соответственно. Эти размеры, наряду с размером первичной наночастицы 6.3 нм, использовались при расчете суммарной энергии парного взаимодействия частиц ДНА для того, чтобы учесть полидисперсность исходного гидрозоля. Частичная концентрация исходного водного золя ДНА составила $(2.8 \pm 0.9) \times 10^{10}$ частиц/см³.

Устойчивость гидрозоля ДНА в растворах NaCl при естественном значении pH

На рис. 7 представлены результаты изучения кинетики коагуляции водного золя ДНА при естественном значении pH (5.8–6.0) и различных концентрациях растворов хлорида натрия. Из рис. 7 видно, что исследуемый золь ДНА агрегативно устойчив при $C_{\text{NaCl}} \leq 10^{-3}$ М, о чем свидетельствует постоянство оптической плотности в течение 15 мин наблюдения. При $C_{\text{NaCl}} \geq 10^{-2}$ М ход зависимостей $D - t$ характерен для протекания быстрой коагуляции (БК). В промежуточной области концентраций протекает медленная коагуляция (МК), скорость которой растет по мере увеличения концентрации растворов NaCl. Более точные значения порогов коагуляции были определены графически из концентрационных зависимостей оптической плотности золей, измеренной через 0.5 и 15 мин после добавления NaCl (рис. 8) [31]. Найденные таким образом значения порогов медленной $C_{\text{МК}}$ и быстрой $C_{\text{БК}}$ коагуляции золя ДНА составили

1.1×10^{-3} М и 7.4×10^{-3} М соответственно. Следует отметить достаточно узкую область медленной коагуляции золя и тот факт, что полученные значения $C_{\text{БК}}$ заметно ниже, чем для типичных ионно-стабилизированных коллоидов ($\sim (1-3) \times 10^{-1}$ М). Вероятно, это может быть связано с относительно высоким значением константы Гамакера частиц детонационного алмаза. Также обращает на себя внимание тот факт, что в отличие от полидисперсных золей оксидов (например, оксида циркония [31]), для которых достаточно характерно наличие областей слабой и интенсивной медленной коагуляции, зона слабой МК, в которой ожидается преимущественное протекание коагуляции первичных наночастиц, для золя ДНА не характерна. Вероятно, это может свидетельствовать о том, что первичных наночастиц ДНА в исследуемом золе практически не содержится.

Нарушение агрегативной устойчивости гидрозоля ДНА под действием индифферентного электролита вызвано, по-видимому, в первую очередь уменьшением величины дзета-потенциала при увеличении концентрации NaCl вследствие сжатия диффузной части ДЭС (рис. 9). Следует отметить, что во всем исследованном концентрационном интервале при pH 5.8 величина электрокинетического потенциала положительна. По-видимому, при данном значении pH в растворах NaCl и заряд поверхности частиц ДНА положителен, и основной вклад в образование поверхностного заряда вносит поверхностная реакция (16).

Расчеты энергии парного взаимодействия частиц ДНА при $\text{pH}_{\text{ест}}$ и различных концентрациях NaCl проводили по классической и обобщенной теории ДЛФО, в последнем случае при расчете

структурной компоненты энергии взаимодействия частиц варьировали параметр корреляционной длины структурных сил l ((1–3) нм). Расчеты проводили (как указано выше) для первичных наночастиц 6.3 нм, а также первичных агрегатов 45 нм и 135 нм.

Результаты расчета энергии парного взаимодействия для первичных частиц приведены на рис. 10 и в табл. П1 Приложения. Видно, что независимо от способа расчета первичные наночастицы должны медленно коагулировать по барьерному механизму уже в 5×10^{-4} М растворе хлорида натрия, а при концентрации NaCl 5×10^{-3} М – быстро. Результаты расчетов подтверждают высказанное ранее предположение о практически отсутствующих в исследуемом золе первичных наночастицах ДНА. В связи с этим в дальнейших расчетах взаимодействия первичных наночастиц не рассматривали.

Результаты расчетов энергии парного взаимодействия для первичных агрегатов наночастиц ДНА по классической и обобщенной теории ДЛФО с константой Гамакера для пористых агрегатов, соответствующей монолитным частицам алмаза, представлены в табл. П2 и П3 Приложения. Анализ полученных результатов показал, что даже при учете структурной составляющей и варьировании значений длины корреляции не удается достигнуть соответствия между экспериментальными и теоретическими данными. Естественно предположить, что агрегаты частиц ДНА имеют плотность, отличную от плотности монолитных частиц наноалмаза. Пористость и морфология таких агрегатов зависят от ряда параметров изучаемой системы, в частности от их размеров, однако, не вдаваясь в детали этой проблемы, важно отметить, что при том или ином их строении (вряд ли отвечающем плотнейшей упаковке частиц) эффективная константа Гамакера частиц (то есть $A_{\text{эфф}}$, реально описывающая силы молекулярного взаимодействия неплотных агрегатов) будет меньше константы Гамакера монолитных частиц ДНА. В связи с этим далее при расчете молекулярных сил взаимодействия между агрегатами частиц ДНА использовали ряд вероятных эффективных констант Гамакера для разной степени рыхлости случайных свободных упаковок частиц $((0.58–0.86) \times 10^{-19}$ Дж) (табл. П4–П7 Приложения).

Детальное сопоставление результатов расчета и эксперимента показали, что в принципе имеется область расчетных параметров ($A_{\text{эфф}}$, l), позволяющая объяснить устойчивость и коагуляцию золя ДНА, содержащего частицы двух указанных основных размеров. При этом объективно реальными представляются наименьшее значение эффективной константы Гамакера 0.58×10^{-19} Дж и величины корреляционной длины l ((1–3) нм). Подтверждением этого являются результаты, представленные на рис. 11 и рис. 12. Следует отметить, что при рассмотрении данных расчета учитывали

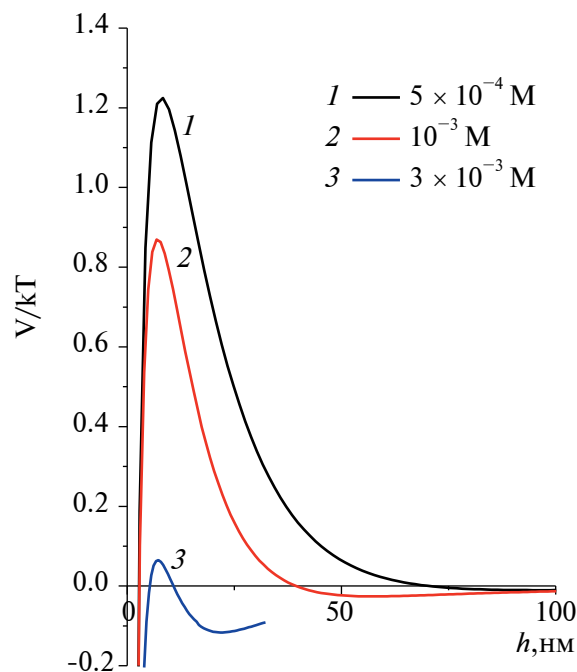


Рис. 10. Зависимости энергии парного взаимодействия первичных наночастиц ДНА (6.3 нм) от расстояния при естественном значении pH и различных концентрациях растворов хлорида натрия. Расчет по расширенной теории ДЛФО. $A = 1.38 \times 10^{-19}$ Дж, $K = 1 \times 10^6$ Дж/м³; $l = 1.0$ нм.

как изменение высоты потенциального барьера при изменении концентрации NaCl, так и расчетные значения факторов замедления коагуляции.

Из зависимостей энергии парного взаимодействия частиц от расстояния между ними при разных концентрациях электролита (рис. 11) следует, что порогу быстрой коагуляции соответствует интервал концентраций NaCl, соответствующий исчезновению небольшого барьера отталкивания и переходу к области притяжения частиц на всех расстояниях между ними. Из данных рис. 12 следует очевидная корреляция между экспериментальными концентрационными зависимостями оптической плотности ($t = 0.5$ мин) и среднего размера частиц ($t = 20$ мин) и рассчитанными зависимостями суммарного фактора агрегации $W_{\text{сум}}^{-1}$ от $\lg C$ для обозначенной группы параметров $A_{\text{эфф}}$ и l и основных размеров первичных агрегатов в золе. Нетрудно заключить, что основным фактором стабилизации золя ДНА является электростатический. В рассмотренном интервале концентраций NaCl для основных размеров частиц коагуляция золя может протекать по барьерному, безбарьерному и смешанному механизмам. Последнее положение могут иллюстрировать, например, данные, представленные в табл. 1 и на рис. 11. При этом основной вклад в устойчивость золя вносят первичные

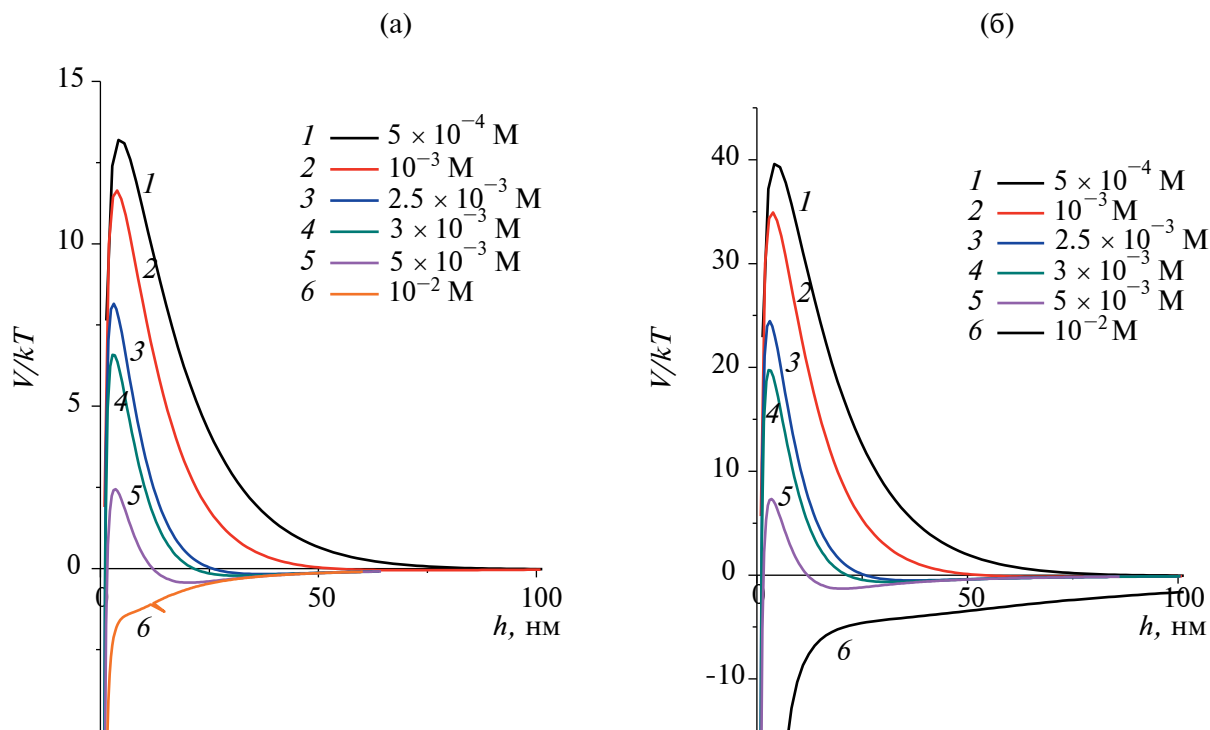


Рис. 11. Зависимости энергии парного взаимодействия агрегатов ДНА (45 нм (а) и 135 нм (б)) от расстояния при естественном значении рН и различных концентрациях растворов хлорида натрия. Расчет по расширенной теории ДЛФО. $A_{эфф} = 0.58 \times 10^{-19}$ Дж, $K = 1 \times 10^6$ Дж/м³; $l = 1.0$ нм.

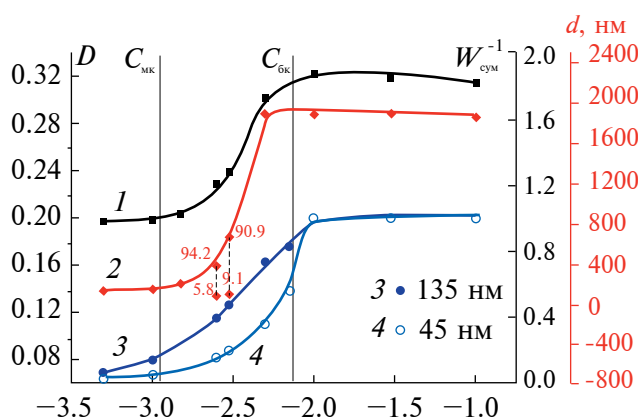


Рис. 12. Зависимости относительной оптической плотности золя ДНА (при $t = 0.5$ минут) (кривая 1), размера частиц (при $t = 20$ минут) (кривая 2) и расчетного фактора агрегации ($1/W_{сум}$) для агрегатов с размером 135 нм (кривая 3) и 45 нм (кривая 4) от концентрации растворов NaCl. Расчетные параметры структурных сил: $K = 10^6$ Дж/м³, $l = 1$ нм; $A_{эфф} = 0.58 \times 10^{-19}$ Дж. Численные значения при точках (кривая 2) — доля (%) интенсивности света, рассеянного частицами данного размера (приведены для случая бимодального распределения).

агрегаты с меньшим размером (45 нм). Следует отметить, что в случае взаимодействия частиц промежуточных размеров результаты расчетов будут лишь количественно другими, при этом анализ парных взаимодействий частиц приведет к тому же заключению о характере коагуляции и о вполне удовлетворительном соответствии теории и эксперимента.

Важно заметить, что процесс коагуляции разно-размерных агрегатов, так же как и для частиц одного размера, протекает преимущественно в дальнем потенциальном минимуме по безбарьерному механизму (табл. 2). Причем именно для этого процесса, протекающего с большей скоростью, чем коагуляция одноразмерных частиц, и, следовательно, оказывающего большее влияние на устойчивость полидисперсного золя, расчетные параметры наилучшим образом соответствуют экспериментальным данным.

Устойчивость водного золя ДНА при различных значениях концентрации ПОИ (рН)

Результаты изучения кинетики коагуляции водного золя ДНА при различных значениях рН

Таблица 1. Некоторые параметры суммарной зависимости энергии парного взаимодействия частиц ДНА (45 нм и 135 нм) от расстояния, рассчитанные по классической и обобщенной теории ДЛФО, и факторы агрегации при естественном значении pH. $A_{эфф} = 0.58 \times 10^{-19}$ Дж

C, М	Параметры V_s		$V_{\max}/kT$	$h_{\max}$, нМ	$-V_{\min}/kT$	$h_{\min}$, нМ	W_1	W_2	d , нМ
	$K \times 10^6$, Дж/м ³	l , нМ							
5×10^{-4} 10^{-3} 2.5×10^{-3} 3×10^{-3} 5×10^{-3} 7×10^{-3} 10^{-2} 3×10^{-2}	1	1	13.2	4.7	0.02	115.5	2.1×10^5	43.9	45
			11.6	3.6	0.06	71.7	4×10^4	18.6	
			8.2	2.9	0.17	36.2	1.1×10^3	6.3	
			6.6	3.0	0.22	31.8	245	5.0	
			2.4	3.4	0.44	20.3	5.7* ¹	2.8	
			0.15	4.0	0.7	13.4	1.6*	2.0	
			Притяжение на всех расстояниях					1	
5×10^{-4} 10^{-3} 2.5×10^{-3} 3×10^{-3} 5×10^{-3} 10^{-2} 3×10^{-2}	0	—	13.1	4.9	0.02	115.5	1.6×10^5	43.9	45
			11.3	4.2	0.06	71.7	2.5×10^4	18.6	
			7.2	3.7	0.17	36.8	190	6.3	
			6.0	3.75	0.23	31.8	124	5.0	
			2.0	4.2	0.44	20.3	3.9*	2.8	
			Притяжение на всех расстояниях					1	
5×10^{-4} 10^{-3} 2.5×10^{-3} 3×10^{-3} 5×10^{-3} 7×10^{-3} 10^{-2} 3×10^{-2}	1	1	39.7	4.5	0.07	115.5	2.5×10^{16}	15.1	135
			35.0	3.6	0.16	71.7	2.1×10^{14}	6.6	
			24.5	2.9	0.52	37.2	5.4×10^9	2.5	
			19.8	3.0	0.66	31.8	5.3×10^7	2.1	
			7.34	3.4	1.3	20.3	240	1.37	
			0.45	4	2.1	13.5	1.3*	1.13	
			Притяжение на всех расстояниях					1	

¹ * Расчет величины фактора устойчивости по барьерному механизму (W_1^*) при невысоких значениях барьера отталкивания (меньше $5 kT$) не корректен.

Таблица 2. Некоторые параметры суммарной зависимости энергии парного взаимодействия разноразмерных частиц ДНА (45 нм и 135 нм) от расстояния, рассчитанные по обобщенной теории ДЛФО, и факторы агрегации при естественном значении pH. $A_{эфф} = 0.58 \times 10^{-19}$ Дж

C, М	Параметры V_s		V_{max}/kT	h_{max} , нм	$-V_{min}/kT$	h_{min} , нм	W_1	W_2	ζ^w , мВ
	$K \times 10^6$, Дж/м ³	l , нм							
5×10^{-4}	1	1	19.7	4.4	0.03	113.5	6.7×10^7	28.5	37.2
10^{-3}			17.5	3.6	0.08	71.7	6.6×10^6	12.6	37.5
2.5×10^{-3}			12.2	2.9	0.26	37.2	3.2×10^4	4.4	36.5
3×10^{-3}			9.9	3.0	0.33	31.8	3.2×10^3	3.5	35.2
5×10^{-3}			7.2	2.84	0.59	22.2	142	2.25	30.9
10^{-2}			Притяжение на всех расстояниях				1		24.8
3×10^{-2}									14.5

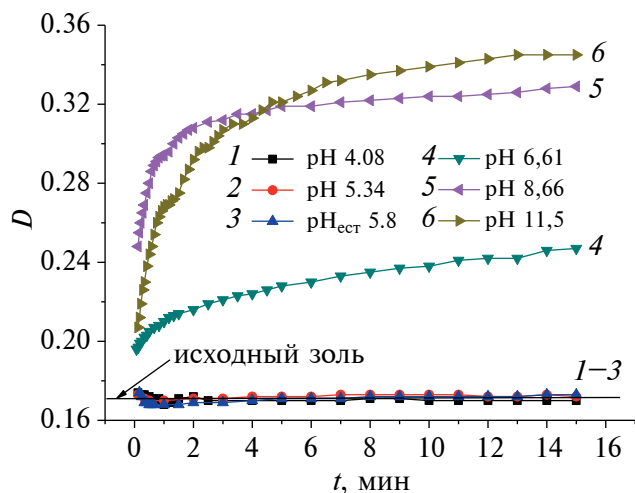


Рис. 13. Зависимость оптической плотности от времени при различных значениях pH в 10^{-3} М растворе хлорида натрия.

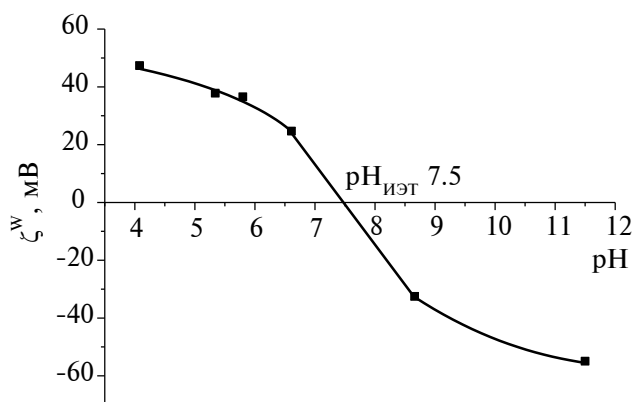


Рис. 14. Зависимость электрокинетического потенциала (ζ^w) частиц гидрозоля ДНА от pH 10^{-3} М раствора хлорида натрия.

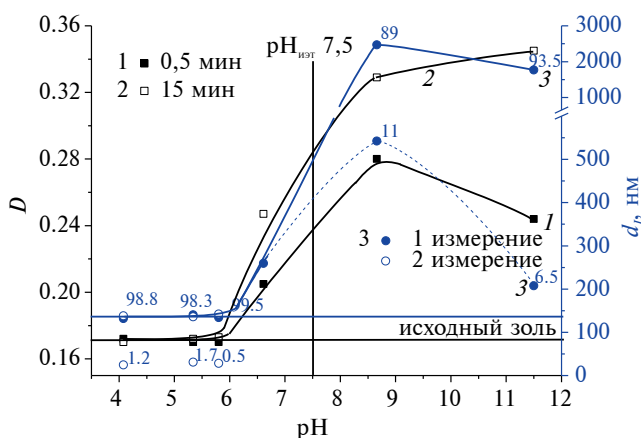


Рис. 15. Зависимость оптической плотности водного золя ДНА от концентрации растворов NaCl для 0.5 (кривая 1) и 15 (кривая 2) минут наблюдения, а также среднего размера частиц ($t = 20$ минут, кривая 3) при естественном значении pH. Численные значения при точках (кривая 3) — доля (%) интенсивности света, рассеянного частицами данного размера (приведены для случая бимодального распределения).

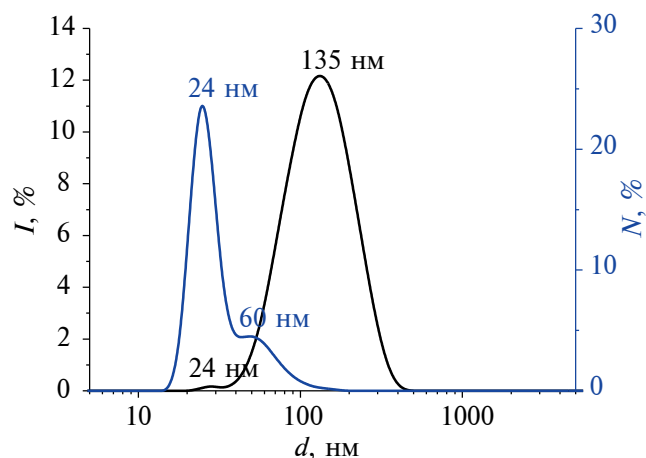


Рис. 16. Распределение частиц водного золя ДНА по размерам, полученное методом ДРС, в 10^{-3} М растворе NaCl при pH 5.8.

в 10^{-3} М растворе хлорида натрия методом турбидиметрии представлены на рис. 13. Видно, что при уменьшении pH от его естественного значения 5.8 дисперсия остается агрегативно устойчивой. При $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ест}}$ в дисперсиях протекает коагуляция. Ход кривых свидетельствует о том, что при pH 6.61 и 11.5 протекает медленная коагуляция, причем при pH 11.5 более интенсивная, а при pH 8.66 — быстрая. Из рис. 14 видно, что изоэлектрическая точка частиц ДНА лежит при pH 7.5. В связи с этим при

$\text{pH} < 7.5$ частицы золя положительно заряжены, а при $\text{pH} > 7.5$ — отрицательно (в предположении индифферентности NaCl). В данном случае положительный заряд при $\text{pH} < 7.5$ на поверхности ДНА, по всей видимости, обусловлен протонированием поверхностных гидроксильных групп.

Как видно из рис. 15, данные по определению оптической плотности золя и среднего размера частиц в зависимости от pH при постоянном времени наблюдения хорошо согласуются между собой. При

Таблица 3. Некоторые параметры суммарной зависимости энергии парного взаимодействия агрегатов ДНА (45 и 135 нм) от расстояния, рассчитанные по обобщенной теории ДЛФО, и факторы агрегации при различных значениях pH 10^{-3} М раствора хлорида натрия. $A_{\text{эфф}} = 0.58 \times 10^{-19}$ Дж

pH	Параметры V_s		V_{max}/kT	h_{max} , нм	$-V_{\text{min}}/kT$	h_{min} , нм	W_1	W_2	ζ^w , мВ	d , нм
	$K \times 10^6$, Дж/м ³	l , нм								
4.08 (+)	1	1	64.0	2.503	0.16	73.2	$>10^{26}$	6.6	47.4	135
5.34 (+)			35.3	3.5	0.18	69.2	$>10^{14}$	6.23	37.8	
5.8 (+)			27.8	4.1	0.19	66.9	1.7×10^{11}	5.9	34.8	
6.6 (+)			9.2	6.8	0.22	59.60	1.8×10^3	5.0	24.7	
8.66 (–)			22.6	4.5	0.19	65.1	10^9	5.6	–32.5	
11.5 (–)			34.8	1.2	4.5	8.6	10^{13}	1.0	–54.9	
4.08 (+)	1	1	21.3	2.5	0.05	73.0	4.8×10^8	18.9	47.4	45
5.34 (+)			11.8	3.5	0.06	69.2	4.3×10^4	17.5	37.8	
5.8 (+)			9.2	4.1	0.06	66.9	3.7×10^3	16.6	34.8	
6.6 (+)			3.2	6.8	0.07	59.0	11.7	14.0	24.7	
8.66 (–)			7.5	4.5	0.06	65.1	737	15.9	–32.5	
11.5 (–)			11.6	1.2	1.5	8.6	7.7×10^3	1.3	–54.9	

Таблица 4. Некоторые параметры суммарной зависимости энергии парного взаимодействия агрегатов ДНА (24 и 60 нм) от расстояния, рассчитанные по обобщенной теории ДЛФО, и факторы агрегации при различных pH 10^{-3} М раствора хлорида натрия. $A_{\text{эфф}} = 0.58 \times 10^{-19}$ Дж

pH	Параметры V_s		V_{max}/kT	h_{max} , нм	$-V_{\text{min}}/kT$	h_{min} , нм	W_1	W_2	ζ^w , мВ	W_Σ	d , нм
	$K \times 10^6$, Дж/м ³	l , нм									
4.08 (+)	1	1	11.4	2.5	0.036	73.0	3.9×10^4	34.9	47.4	34.9	24
5.34 (+)			6.3	3.5	0.03	69.2	303	32.3	37.8	58.4	
5.8 (+)			4.9	4.1	0.033	66.9	87	16.6	34.8	27.9	
6.6 (+)			1.6	6.8	0.04	59.0	4.7	25.9	24.7	7.9	
8.66 (–)			4.0	4.5	0.035	65.1	65.1	29.4	32.5	40.5	
11.5 (–)			6.2	1.2	0.8	53.8	120	1.8	54.9	1.8	
4.08 (+)	1	1	28.4	2.503	0.076	73.0	4.6×10^{11}	14.3	47.4	14.3	60
5.34 (+)			15.7	3.5	0.08	69.2	1.7×10^6	13.2	37.8	13.2	
5.8 (+)			12.3	4.1	0.08	66.9	6.6×10^4	12.6	34.8	12.6	
6.6 (+)			4.1	6.8	0.1	59.0	24.3	10.6	24.7	14.8	
8.66 (–)			10.6	4.5	0.09	65.1	7×10^3	12.1	32.5	12.1	
11.5 (–)			15.5	1.2	2.0	8.6	6×10^5	1.15	54.9	1.15	

этом обращает на себя внимание тот факт, что как в области устойчивости, так и в случае наиболее интенсивной коагуляции (при 8.66 и 11.5) наблюдается бимодальное распределение частиц, что обусловлено полидисперсностью исходного золь ДНА. Как видно из рис. 16, устойчивый в 10^{-3} М растворе хлорида натрия при естественном pH 5.8 золь ДНА характеризуется двумя значениями наиболее вероятного размера частиц – 135 нм и 24 нм

(d_1) или 24 нм и 60 нм (d_N). То, что в случае изучения устойчивости золь при pH 5.8 в 10^{-3} М растворе хлорида натрия наблюдался только один пик, соответствующий достаточно крупным агрегатам ДНА 135 нм, может быть объяснено особенностями метода ДРС при изучении полидисперсных образцов, содержащих как крупные, так и мелкие частицы. Следует отметить, при сопоставлении полученных данных с результатами СЭМ (рис. 6)

Таблица 5. Некоторые параметры суммарной зависимости энергии парного взаимодействия разноразмерных агрегатов ДНА (24 и 60 нм) от расстояния, рассчитанные по обобщенной теории ДЛФО, и факторы агрегации при различных рН 10^{-3} М раствора хлорида натрия. $A_{эфф} = 0.58 \times 10^{-19}$ Дж

рН	Параметры V_s		V_{max}/kT	h_{max} , нм	$-V_{min}/kT$	h_{min} , нм	W_1	W_2	ζ^w , мВ	W_Σ
	$K \times 10^6$, Дж/м ³	l , нм								
4.08 (+)	1	1	16.3	2.5	0.04	73.0	4.8×10^6	24.6	47.4	24.6
5.34 (+)			9.0	3.5	0.04	69.2	4.2×10^3	22.8	37.8	22.6
5.8 (+)			7.0	4.1	0.05	66.9	679	21.6	34.8	20.9
6.6 (+)			2.25	6.7	0.22	56.5	8.0	17	24.7	11.3
8.66 (–)	1	1	5.9	4.6	0.05	67.7	216	22.2	32.5	40.2
11.5 (–)			8.8	1.2	1.15	8.6	1.6×10^3	1.46	54.9	1.46

Таблица 6. Некоторые параметры суммарной зависимости энергии парного взаимодействия разноразмерных агрегатов ДНА (24 и 135 нм) от расстояния, рассчитанные по обобщенной теории ДЛФО, и факторы агрегации при различных рН 10^{-3} М раствора хлорида натрия. $A_{эфф} = 0.58 \times 10^{-19}$ Дж

рН	Параметры V_s		V_{max}/kT	h_{max} , нм	$-V_{min}/kT$	h_{min} , нм	W_1	W_2	ζ^w , мВ	W_Σ
	$K \times 10^6$, Дж/м ³	l , нм								
4.08 (+)	1	1	20.0	2.5	0.05	73.0	7.3×10^7	20.1	47.4	20.1
5.34 (+)			9.0	3.5	0.04	69.2	4.2×10^3	22.8	37.8	22.8
5.8 (+)			11	3.5	0.06	69.2	1.2×10^4	18.6	34.8	18.6
6.6 (+)			2.9	6.8	0.07	59	5.9	14.9	24.7	8.6
8.66 (–)	1	1	7.0	4.4	0.06	65.1	257	16.9	32.5	31.7
11.5 (–)			10.9	1.2	1.4	8.6	4.7×10^3	1.3	54.9	1.3

видно, что основная фракция частиц золя, по всей видимости, имеет размер $d \leq 60$ нм, а методом анализа траектории частиц “видны” не все частицы, соответственно, определенная частичная концентрация золя может быть занижена. Это допущение хорошо согласуется с результатами исследования устойчивости при рН 5.8 (рис. 12). При условии, что основной вклад в устойчивость золя вносят частицы со средним размером менее 60 нм, коагуляция более крупных частиц (по крайней мере в начальной области медленной коагуляции) на фоне сохранения дисперсности частиц с относительно небольшим размером может существенным образом не сказываться на наблюдаемой общей картине устойчивости золя ДНА. В связи с вышесказанным, далее при расчетах мы также принимали во внимание частицы с размерами 24 нм и 60 нм.

Результаты расчета потенциальной энергии парного взаимодействия частиц золя ДНА от расстояния между ними и соответствующие факторы устойчивости золя для барьерного и безбарьерного механизмов приведены в табл. 3 и 4. При этом использовались те же расчетные параметры $A_{эфф}$ и l , что и при построении кривых $V(h)$ на рис. 4. При

рассмотрении данных расчета учитывали как изменение высоты потенциального барьера при изменении рН (в случае величины барьера меньше $5 kT$), так и расчетные значения факторов замедления коагуляции. Можно отметить, что расчетные значения фактора устойчивости W_1 для относительно невысоких барьеров отталкивания частиц (данные в таблицах выделены курсивом) не согласуются в удовлетворительной степени с результатами изучения устойчивости золя.

Из табл. 3 видно, что для положительно заряженных частиц ДНА с размером 45 нм в интервале рН 4.1–5.8 прогнозируется устойчивость и достаточно медленная коагуляция по барьерному механизму при рН 6.6, аналогичный прогноз следует для частиц ДНА с размером 60 нм (табл. 4). Для более крупных частиц (135 нм) прогнозируется протекание медленной коагуляции преимущественно по безбарьерному механизму в интервале рН 4.1–6.6, для мелких частиц с размером 24 нм – медленная коагуляция преимущественно по барьерному механизму в интервале рН 5.8–6.6. Для отрицательно заряженных частиц ДНА в зависимости от размера частиц и рН можно ожидать

как протекания медленной или быстрой коагуляции, так и устойчивости золя (табл. 3 и 4). Такое же заключение можно сделать при рассмотрении парного взаимодействия разноразмерных частиц (табл. 5 и 6).

В целом можно говорить о качественном соответствии данных турбидиметрии с рассчитанными зависимостями $I(h)$. Вероятно, что неполная корреляция теоретических расчетов и экспериментальных результатов для различных значений pH (главным образом только для значения pH 8.66) обусловлена тем, что ГС воды у поверхности частиц ДНА достаточно чувствительны к концентрации ПОИ, использование в расчетах неизменных параметров структурной компоненты является существенным приближением.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Спектроскопическое изучение состава поверхностных функциональных групп показало, что поверхность частиц ДНА гетерогенна, главным образом содержит ионогенные карбоксильные и гидроксильные функциональные группы, а также неионогенные углеводородные. Заряджение поверхности частиц происходит вследствие ионизации ионогенных амфотерных –СОН и кислотных –СООН групп на поверхности частиц ДНА.

Агрегативная устойчивость и электрокинетические свойства полидисперсного водного золя детонационного наноалмаза с частичной концентрацией $(2.8 \pm 0.9) \times 10^{10}$ частиц/см³ были изучены при естественном значении pH (5.8–6.0) и различной концентрации растворов индифферентного электролита NaCl, а также при различных pH в 10^{-3} М растворе хлорида натрия. Определено значение pH изоэлектрической точки частиц ДНА, которое составило 7.5 ед. pH. Найденные пороги медленной и быстрой коагуляции золя положительно заряженных частиц ДНА при pH 5.8 составили 1.1×10^{-3} М и 7.4×10^{-3} М соответственно. Показано, что для исследованного гидрозоля ДНА характерна весьма узкая область медленной коагуляции, и значение $C_{б.к}$ заметно ниже, чем для типичных ионно-стабилизированных коллоидов, что может быть связано с относительно высоким значением константы Гамакера частиц детонационного алмаза.

Установлено, что коагуляция гидрозолей ДНА обусловлена главным образом уменьшением вклада ионно-электростатической составляющей энергии парного взаимодействия частиц вследствие уменьшения абсолютной величины дзета-потенциала при увеличении концентрации растворов NaCl или при приближении к ИЭТ.

Совокупный анализ экспериментальных и теоретических результатов показал, что первичных наночастиц ДНА в исследуемом золе практически

не содержится, а основной вклад в устойчивость вносят агрегаты наночастиц ДНА со средним размером порядка 60 нм и меньше. Определена область расчетных параметров ($A_{эфф}$, l), позволяющая объяснить устойчивость и коагуляцию золя ДНА, содержащего частицы нескольких основных размеров, в рамках расширенной теории ДЛФО.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Д. А. Александрова за выполнение измерений удельной поверхности. Исследования проведены с использованием оборудования Междисциплинарного Ресурсного центра Научного парка СПбГУ по направлению “Нанотехнологии”, Ресурсных центров Научного парка СПбГУ “Оптические и лазерные методы исследования вещества”, “Физические методы исследования поверхности”, “Рентгенодифракционные методы исследования”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 23-23-00333.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rosenholm J.M., Vlasov I.I., Burikov S.A. et al.* Nanodiamond-based composite structures for biomedical imaging and drug delivery // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2015. V. 15. № 2. P. 959–971. <https://doi.org/10.1166/jnn.2015.9742>
2. *Schrand A.M., Ciftan Hens S.A., Shenderova O.A.* Nanodiamond particles: Properties and perspectives for bioapplications // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 2009. V. 34. № 1–2. P. 18–74. <https://doi.org/10.1080/10408430902831987>
3. *Turcheniuk K., Mochalin V.N.* Biomedical applications of nanodiamond // *Nanotechnology*. 2017. V. 28. P. 252001–252027. <https://doi.org/10.1016/j.slast.2023.03.007>
4. *Yu Y., Nishikawa M., Liu M. et al.* Self-assembled nanodiamond supraparticles for anticancer chemotherapy // *Nanoscale*. 2018. V. 10. № 19. P. 8969–8978. <https://doi.org/10.1039/C8NR00641E>
5. *Qina S.-R., Zhao Q., Cheng Z.-G. et al.* Rare earth-functionalized nanodiamonds for dual-modal imaging and drug delivery // *Diamond &*

- Related Materials. 2019. V. 91. P. 173–182.
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.11.015>
6. *Alkahtani M.H., Alghannam F., Jiang L. et al.* Fluorescent nanodiamonds: Past, present, and Future // *Nanophotonics*. 2018. V. 7. № 8. P. 1423–1453.
<https://doi.org/10.1515/nanoph-2018-0025>
 7. *Nunn N., d'Amora M., Prabhakar N. et al.* Fluorescent single-digit detonation nanodiamond for biomedical applications // *Methods Appl. Fluoresc.* 2018. V. 6. № 3. P. 035010.
<https://doi.org/10.1088/2050-6120/aac0c8>
 8. *Panich A.M., Salti M., Prager O. et al.* PVP-coated Gd-grafted nanodiamonds as a novel and potentially safer contrast agent for *in vivo* MRI // *Magn. Reason. Med.* 2021. V. 86. № 2. P. 935–942.
<https://doi.org/10.1002/mrm.28762>
 9. *Panich A.M., Salti M., Goren S.D. et al.* Gd(III)-grafted detonation nanodiamonds for MRI contrast enhancement // *J. Phys. Chem.* 2019. V. 123. № 4. P. 2627–2631.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11655>
 10. *Panich A.M., Shames A.I., Goren S.D. et al.* Examining relaxivities in suspensions of nanodiamonds grafted by magnetic entities: Comparison of two approaches // *Magnetic Resonance Materials in Physics, Biology and Medicine*. 2020. V. 33. P. 885–888.
<https://doi.org/10.1007/s10334-020-00847-3>
 11. *Panich A.M., Shames A.I., Aleksenskii A.E. et al.* Manganese-grafted detonation nanodiamond, a novel potential MRI contrast agent // *Diamond & Related Materials*. 2021. V. 119. P. 108590.
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108590>
 12. *Fujisaku T., Tanabe R., Onoda S. et al.* pH nanosensor using electronic spins in diamond // *ACS Nano*. 2019. V. 13. № 10. P. 11726–11732.
<https://doi.org/10.1021/acs.nano.9b05342>
 13. *Batsanov S.S., Dan'kin D.A., Gavrilkin S.M. et al.* Structural changes in colloid solutions of nanodiamond // *New J. Chem.* 2020. V. 44. № 4. P. 1640–1647.
<https://doi.org/10.1039/C9NJ05191K>
 14. *Mchedlov-Petrosyan N.O., Kamneva N.N., Marynin A.I. et al.* Colloidal properties and behaviors of 3 nm primary particles of detonation nanodiamonds in aqueous media // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 17. № 24. P. 16186–16203.
<https://doi.org/10.1039/C5CP01405K>
 15. *Mchedlov-Petrosyan N.O., Kamneva N.N., Kryshchal A.P. et al.* The properties of 3 nm-sized detonation diamond from the point of view of colloid science // *Ukr. J. Phys.* 2015. V. 60. № 9. P. 932–937.
<https://doi.org/10.15407/ujpe60.09.0932>
 16. *Mchedlov-Petrosyan N.O., Kriklya N.N., Kryshchal A.P. et al.* The interaction of the colloidal species in hydrolys of nanodiamond with inorganic and organic electrolytes // *Journal of Molecular Liquids*. 2019. V. 283. P. 849–859.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.095>
 17. *Kamneva N.N., Tkachenko V.V., Mchedlov-Petrosyan N.O. et al.* Interfacial electrical properties of nanodiamond colloidal species in aqueous medium as examined by acid-base indicator dyes // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2018. V. 54. P. 64–72.
<https://doi.org/10.3103/S1068375518010088>
 18. *Korobov M.V., Avramenko N.V., Bogachev A.G.* Nanophase of water in nano-diamond gel // *J. Phys. Chem.* 2007. V. 111. № 20. P. 7330–7334.
<https://doi.org/10.1021/jp0683420>
 19. *Batsanov S.S., Lesnikov E.V., Dan'kin D.A., Balakhonov D.M.* Water shells of diamond nanoparticles in colloidal solutions // *Applied Physics Letters*. 2014. V. 104. № 13. P. 133105.
<https://doi.org/10.1063/1.4870464>
 20. *Petit T., Puskar L., Dolenko T. et al.* Unusual water hydrogen bond network around hydrogenated nanodiamonds // *J. Phys. Chem.* 2017. V. 121. № 9. P. 5185–5194.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b00721>
 21. *Petit T., Yuzawa H., Nagasaka M. et al.* Probing interfacial water on nanodiamonds in colloidal dispersion // *J. Phys. Chem. Lett.* 2015. V. 6. № 15. P. 2909–2912.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.5b00820>
 22. *Emelyanenko A.M., Emelyanenko K.A., Vul A.Ya. et al.* The role of nanoparticle charge in crystallization kinetics and ice adhesion strength for dispersion of detonation nanodiamonds // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2023. V. 25. № 5. P. 3950–3958.
<https://doi.org/10.1039/D2CP05144C>
 23. *Batsanov S.S., Gavrilkin S.M., Korzhenevskiy A.P. et al.* Giant permittivity of confined water on nanodiamonds // *J. Phys. Chem. C*. 2022. V. 126. № 14. P. 6385–6393.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c08827>
 24. *Чиганова Г.А.* Влияние гидратации частиц на агрегативную устойчивость ультрадисперсных алмазов // *Коллоидный журнал*. 1997. Т. 59. № 1. С. 93–95.
 25. *Чиганова Г.А.* Агрегирование частиц в гидрозолях ультрадисперсных алмазов // *Коллоидный журнал*. 2000. Т. 62. № 2. С. 272–277.
 26. *Морару В.Н., Овчаренко Ф.Д., Троцкая Л.А.* Устойчивость и электроповерхностные свойства водных дисперсий окисленного синтетического алмаза // *Коллоидный журнал*. 1991. Т. 53. № 5. С. 874–879.
 27. *Овчаренко А.Г., Солохина А.Б., Сатаев Р.Р., Игнатенко А.В.* Электрофоретическое поведение агрегатов ультрадисперсных алмазных частиц // *Коллоидный журнал*. 1991. Т. 53. № 6. С. 1067–1071.
 28. *Chiganova G.A., Gosudareva E.Yu.* Structure formation in aqueous dispersions of detonation nanodiamonds // *Nanotechnologies in Russia*. 2016. V. 11. № 7–8. P. 401–406.
<https://doi.org/10.1134/S1995078016040042>

29. Сычёв Д.Ю., Жуков А.Н., Голикова Е.В., Суходолов Н.Г. Влияние простых электролитов на коагуляцию гидрозолей монодисперсного отрицательно заряженного детонационного наноалмаза // Коллоидный журнал. 2017. Т. 79. № 6. С. 785–791. <https://doi.org/10.7868/S0023291217060118>
30. Mchedlov-Petrosyan N.O., Kriklya N.N., Laguta A.N., Osawa E. Stability of detonation nanodiamond colloid with respect to inorganic electrolytes and anionic surfactants and solvation of the particles surface in DMSO–H₂O organo-hydrosols // Liquids. 2022. V. 2. № 3. P. 196–209. <https://doi.org/10.3390/liquids2030013>
31. Волкова А.В., Вдовиченко Д.А., Голикова Е.В., Ермакова Л.Э. Закономерности протекания процессов коагуляции в полидисперсном нанозоле оксида циркония // Коллоидный журнал. 2021. Т. 83. № 5. С. 512–523. <https://doi.org/10.31857/S002329122105013X>
32. Wiersema P.H., Loeb A.L., Overbeek J.T.G. Calculation of the electrophoretic mobility of a spherical colloid particle // J. Colloid Interface Sci. 1966. V. 22. № 1. P. 78–99. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(66\)90069-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(66)90069-5)
33. Дерягин Б.В., Ландау Л.Д. Теория устойчивости сильно заряженных лиофобных золь и слипания сильно заряженных частиц в растворах электролитов // ЖЭТФ. 1941. Т. 11. № 2. С. 802–821.
34. Derjaguin B., Landau L. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolyte // Prog. Surf. Sci. 1993. V. 43. № 1–4. P. 30–59. [https://doi.org/10.1016/0079-6816\(93\)90013-L](https://doi.org/10.1016/0079-6816(93)90013-L)
35. Дерягин Б.В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. М.: Наука, 1986. 206 с. Derjaguin B.V. Theory of stability of colloids and thin films, Nauka, Moscow. 1986]
36. Derjaguin B.V., Churaev N.V. Inclusion of structural forces in the theory of stability of colloids and films // J. Colloid Interface Sci. 1985. V. 103. № 2. P. 542–553. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(85\)90129-8](https://doi.org/10.1016/0021-9797(85)90129-8)
37. Boström M., Deniz V., Franks G.V., Ninham B.W. Extended DLVO theory: Electrostatic and non-electrostatic forces in oxide suspensions // Adv. Colloid. Interf. Sci. 2006. V. 123–126. P. 5–15. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.05.001>
38. Чураев Н.В., Соболев В.Д. Вклад структурных сил в смачивание поверхности кварца растворами электролита // Коллоидный журнал. 2000. Т. 62. № 2. С. 278–285.
39. Oshima H.J., Healy T.W., White L.R. Improvement on Hogg-Healy-Fuerstenau formulas for the interaction on dissimilar double layers // J. Colloid Interf. Sci. 1982. V. 89. № 2. P. 484–493. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(82\)90199-0](https://doi.org/10.1016/0021-9797(82)90199-0)
40. Casimir H.B.G., Polder D. The influence of retardation of the London-van-der-Waals // Phys. Rev. 1948. V. 73. № 4. P. 360–372. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.73.360>
41. Schenkel J.H., Kitchener J.A. A test of the Derjaguin-Verwey-Overbeek theory with a colloidal suspension // Trans. Faraday Soc. 1960. V. 56. P. 161–173. <https://doi.org/10.1039/TF9605600161>
42. Bergström L. Hamaker constants of inorganic materials // Advances in Colloid and Interface Science. 1997. V. 70. P. 125–169. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(97\)00003-1](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(97)00003-1)
43. Derjaguin B.V., Churaev N.V., Müller V.M., Surface Forces, Consultants Bureau, New York, London (1987).
44. McGown D.N.L., Parfitt G.D. Improved theoretical calculation of stability ratio for colloidal systems // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. № 2. P. 419–450. <https://doi.org/10.1021/j100861a041>
45. Molina-Bolívar J.A., Galisteo-González F., Hidalgo-Alvarez R. Colloidal aggregation in energy minima of restricted depth // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 11. P. 5412–5420. <https://doi.org/10.1063/1.478436>
46. Ruckenstein E., Huang H. Colloid restabilization at high electrolyte concentrations: Effect of ion valency // Langmuir. 2003. V. 19. № 7. P. 3049–3055. <https://doi.org/10.1021/la026729y>
47. Hogg R., Yang K.C. Secondary coagulation // J. Colloid Interface Sci. 1976. V. 56. № 3. P. 573–576. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(76\)90123-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(76)90123-5)
48. Petit T., Puskar L. FTIR spectroscopy of nanodiamonds: Methods and interpretation // Diamond & Related Materials. 2018. V. 89. P. 52–66. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.08.005>
49. Shenderova O., Panich A.M., Moseenkov S. et al. Hydroxylated detonation nanodiamond: FTIR, XPS, and NMR studies // Phys. Chem. C. 2011. V. 115. № 39. P. 19005–19011. <https://doi.org/10.1021/jp205389m>
50. Кулакова И.И. Химия поверхности наноалмазов // Физика твердого тела. 2004. Т. 46. № 4. С. 621–628.
51. Mochalin V., Osswald S., Gogotsi Yu. Contribution of functional groups to the Raman spectrum of nanodiamond powders // Chem. Mater. 2009. V. 21. № 2. P. 273–279. <https://doi.org/10.1021/cm802057q>
52. Шарин П.П., Сивцева А.В., Яковлева С.П. и др. Сравнение морфологических и структурных характеристик частиц нанопорошков, полученных измельчением природного алмаза и методом детонационного синтеза // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2019. Т. 4. С. 55–67. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2019-4-55-67>
53. Шарин П.П., Сивцева А.В., Попов В.И. Термоохлаждение на воздухе нанопорошков алмазов, полученных механическим измельчением и методом детонационного синтеза // Известия вузов.

Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2022. № 4. С. 67–83.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-67-83>

54. Шарин П.П., Сивцева А.В., Попов В.И. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия наноалмазов, полученных измельчением и детонационным синтезом // Журнал технической физики. 2021. Т. 91. № 2. С. 287–290.
<https://doi.org/10.21883/JTF.2021.02.50364.203-20>

55. Thomas A., Parvathy M.S., Jinesh K.B. Synthesis of nanodiamonds using liquid-phase laser ablation of graphene and its application in resistive random access memory // Carbon Trends. 2021. V. 3. P. 100023.
<https://doi.org/10.1016/j.cartre.2020.100023>

56. Lim D.G., Kim K.H., Kang E. et al. Comprehensive evaluation of carboxylated nanodiamond as a topical drug delivery system // International Journal of Nanomedicine. 2016. V. 11. P. 2381–2395.
<https://doi.org/10.2147/IJN.S104859>

57. Frese N., Mitchell S.T., Bowers A. et al. Diamond-like carbon nanofoam from low-temperature hydrothermal carbonization of a sucrose/naphthalene precursor solution // Journal of Carbon Research. 2017. V. 3. № 3. P. 23.
<https://doi.org/10.3390/c3030023>

58. Testolin A., Cattaneo S., Wang W. et al. Cyclic Voltammetry characterization of Au, Pd, and AuPd nanoparticles supported on different carbon nanofibers // Surfaces. 2019. V. 2. № 1. P. 205–215.
<https://doi.org/10.3390/surfaces2010016>

ПРИЛОЖЕНИЕ

ВЛИЯНИЕ pH И КОНЦЕНТРАЦИИ
ИНДИФФЕРЕНТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА
АГРЕГАТИВНУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ ВОДНОГО
ЗОЛЯ ДЕТОНАЦИОННОГО НАНОАЛМАЗА

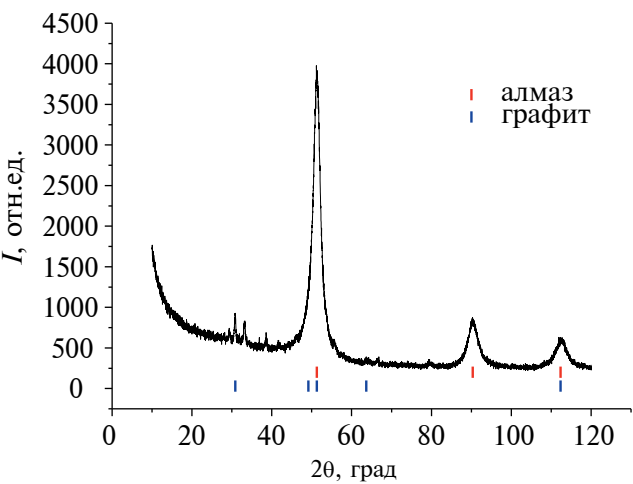


Рис. П1. Рентгенограмма порошка ДНА.

Таблица П1. Некоторые параметры суммарной зависимости энергии парного взаимодействия частиц ДНА (6.3 нм) от расстояния, рассчитанные по обобщенной теории ДЛФО, и факторы агрегации при естественном значении pH. $A = 1.38 \times 10^{-19}$ Дж

C, М	Параметры V_s		$V_{\max}/kT$	$h_{\max}$, нм	$-V_{\min}/kT$	$h_{\min}$, нм	W_1	W_2	ζ^w , мВ
	$K \times 10^6$, Дж/м ³	l , нм							
5×10^{-4}	0	—	1.2	8.1	0.01	96.8	4.5	96.90	37.2
10^{-3}			0.87	7.15	0.03	57.4	3.35	38.9	37.5
2.5×10^{-3}			0.24	6.8	0.09	26.7	2.1	11.85	36.5
3×10^{-3}			0.06	7.2	0.12	21.9	1.8	9.1	35.2
5×10^{-3}			Притяжение на всех расстояниях				1		30.9
10^{-2}									24.8
3×10^{-2}									14.5
5×10^{-4}	1	1	1.2	7.9	0.01	96.8	4.6	96.90	37.2
10^{-3}			0.87	7.15	0.03	57.4	3.5	38.9	37.5
2.5×10^{-3}			0.25	6.7	0.09	26.7	2.2	11.8	36.5
3×10^{-3}			0.065	7.1	0.12	21.9	1.9	9.1	35.2
5×10^{-3}			Притяжение на всех расстояниях				1		30.9
10^{-2}									24.8
3×10^{-2}									14.5

Таблица П2. Некоторые параметры суммарной зависимости энергии парного взаимодействия частиц ДНА (45 нм) от расстояния, рассчитанные по обобщенной теории ДЛФО, и факторы агрегации при естественном значении pH. $A = 1.38 \times 10^{-19}$ Дж

C, М	Параметры V_s		$V_{\max}/kT$	$h_{\max}$, нм	$-V_{\min}/kT$	$h_{\min}$, нм	W_1	W_2	ζ^w , мВ
	$K \times 10^6$, Дж/м ³	l , нм							
5×10^{-4}	1	1	8.8	7.9	0.07	96.6	2.7×10^3	14.09	37.2
10^{-3}			6.2	7.1	0.18	57.4	214	5.9	37.5
2.5×10^{-4}			1.8	6.7	0.63	26.7	3.9	2.1	36.5
3×10^{-3}			0.46	6.8	0.8	21.9	1.9	1.8	35.2
5×10^{-3}			Притяжение на всех расстояниях				1	1	30.9
10^{-2}							1	1	24.8
3×10^2							1	1	14.5
5×10^{-4}	0	—	8.7	8.1	0.07	96.8	2.7×10^3	14.0	37.2
10^{-3}			6.2	7.1	0.18	57.4	206	5.9	37.5
2.5×10^{-4}			1.75	6.8	0.63	26.7	3.8	2.1	36.5
3×10^{-3}			0.45	7.2	0.83	21.9	1.9	1.8	35.2
5×10^{-3}			Притяжение на всех расстояниях				1	1	30.9
10^{-2}							1	1	24.8
5×10^{-4}	1	2	17.7	2.29	0.07	96.8	$>10^7$	14	37.2
10^{-3}			16.95	2.2	0.18	57.4	$>10^6$	5.9	37.5
3×10^{-3}			12.5	2.1	0.8	21.9	5.1×10^4	1.8	35.2
5×10^{-3}			9.1	2.2	1.0	18.6	1.8×10^3	1.6	30.9
10^{-2}			4.3	2.2	2.3	9.7	17.3	1.1	24.8

Таблица ПЗ. Некоторые параметры суммарной зависимости энергии парного взаимодействия частиц ДНА (135 нм) от расстояния, рассчитанные по обобщенной теории ДЛФО, и факторы агрегации при естественном значении рН. $A = 1.38 \times 10^{-19}$ Дж

C, М	Параметры V_s		$V_{\max}/kT$	$h_{\max}, \text{ нм}$	$-V_{\min}/kT$	$h_{\min}, \text{ нм}$	W_1	W_2	$\zeta^w, \text{ мВ}$
	$K \times 10^6, \text{ Дж/м}^3$	$l, \text{ нм}$							
5×10^{-4}	0	—	26.36	8.1	0.22	968	$>10^{10}$	5.0	37.2
10^{-3}			18.6	7.1	0.56	57.4	$>10^7$	2.3	37.5
2.5×10^{-3}			5.25	6.8	1.9	26.7	32.8	1.18	36.5
3×10^{-3}			1.35	7.2	2.5	21.9	1.8	1.09	35.2
5×10^{-3}			Притяжение на всех расстояниях				1	1	30.9
10^{-2}							1	1	24.8
3×10^{-2}							1	1	14.5
5×10^{-4}	1	1	26.36	7.9	0.22	96.8	$>10^{10}$	5.0	37.2
10^{-3}			18.65	7.1	0.56	57.4	$>10^7$	2.3	37.5
2.5×10^{-3}			5.3	6.7	1.9	26.7	35.6	1.2	36.5
3×10^{-3}			1.4	7.1	2.5	21.9	1.8	1.09	35.2
5×10^{-3}			Притяжение на всех расстояниях				1	1	30.9
5×10^{-4}	1	2	53.1	2.2	0.2	96.8	$>10^{10}$	5.0	30.9
5×10^{-3}	1	2	24.22	2.1	5.2	12.3	$>10^9$	1.0	30.9
5×10^{-3}	1	3	206.42	1.3	3.5	20.0	$>10^{80}$	1.03	30.9
1×10^{-2}	1	1	Притяжение на всех расстояниях						24.8
1×10^{-2}	1	2	9.3	2.2	10	8.3	925	1	24.8
3×10^{-2}	1	2	Притяжение на всех расстояниях				1	1	14.5

Таблица П4. Некоторые параметры суммарной зависимости энергии парного взаимодействия частиц ДНА (45 нм) от расстояния, рассчитанные по обобщенной теории ДЛФО, и факторы агрегации при естественном значении pH. $A_{эфф} = 0.86 \times 10^{-19}$ Дж

C, М	Параметры V_s		V_{max}/kT	h_{max} , нм	$-V_{min}/kT$	h_{min} , нм	W_1	W_2	ζ^w , мВ
	$K \times 10^6$, Дж/м ³	l , нм							
5×10^{-4}	0	—	11.2	6.1	0.04	196.8	2.8×10^4	26.09	37.2
10^{-3}			9.1	5.3	0.1	65.3	3.2×10^3	11	37.5
2.5×10^{-3}			4.4	4.9	0.3	32.1	31.1	3.7	36.5
3×10^{-3}			3.3	4.9	0.4	27.6	13.8	3.0	35.2
5×10^{-3}			Притяжение на всех расстояниях				1	1	30.9
10^{-2}							1	1	24.8
5×10^{-4}	1	1	11.3	6.1	0.04	106.8	3.0×10^4	26	37.2
10^{-3}			9.2	5.1	0.09	65.3	3.7×10^3	11	37.5
2.5×10^{-3}			5.2	4.4	0.31	32.8	$>10^{10}$	3.8	36.5
3×10^{-3}			3.7	4.5	0.4	27.6	16.9	3.0	35.2
5×10^{-3}			0.02	5.6	0.8	16.7	1.6	1.8	30.9
10^{-2}			Притяжение на всех расстояниях				1	1	24.8
5×10^{-4}	1	2	29.7	1.5	0.04	106.8	$>10^{11}$	26.0	37.2
10^{-3}			29.3	1.4	0.09	65.3	$>10^{11}$	11.0	37.5
2.5×10^{-3}			25.9	1.4	0.31	32.7	$>10^{10}$	3.8	36.5
3×10^{-3}			25.3	1.4	0.4	27.7	$>10^{10}$	3.0	35.2
5×10^{-3}			20.8	1.4	0.8	17.2	1.5×10^8	1.8	30.9
10^{-2}			15.6	1.4	1.6	10.8	8.8×10^5	1.25	24.8

Таблица П5. Некоторые параметры суммарной зависимости энергии парного взаимодействия частиц ДНА (135 нм) от расстояния, рассчитанные по обобщенной теории ДЛФО, при естественном значении рН. $A_{эфф} = 0.86 \times 10^{-19}$ Дж

C, М	Параметры V_s		V_{max}/kT	h_{max} , нм	$-V_{min}/kT$	h_{min} , нм	W_1	W_2	ζ^w , мВ
	$K \times 10^6$, Дж/м ³	l , нм							
5×10^{-4}	0	—	33.7	6.1	0.12	106.8	$>10^{13}$	9.0	37.2
10^{-3}			27.4	5.3	0.28	56.3	$>10^{11}$	4.0	37.5
2.5×10^{-3}			15.0	4.8	0.92	32.8	4.1×10^3	1.7	36.5
3×10^{-3}			10.6	4.9	1.2	27.6	5.4×10^3	1.4	35.2
5×10^{-3}			Притяжение на всех расстояниях				1	1	30.9
10^{-2}							1	1	24.8
3×10^{-2}							1	1	14.5
5×10^{-4}	1	1	33.8	6.1	0.12	106.8	$>10^{13}$	9.0	37.2
10^{-3}			27.7	5.1	0.29	65.3.3	$>10^{11}$	4.0	37.5
2.5×10^{-3}			15.2	4.4	0.92	32.8	7.6×10^3	1.7	36.5
3×10^{-3}			11.4	4.5	1.2	27.6	935	1.4	35.2
5×10^{-3}			0.08	5.6	2.4	16.7	1.25	1.1	30.9
5×10^{-3}	1	2	62.4	1.4	2.4	17.2	$>10^{10}$	1.1	30.9
5×10^{-3}	1	3	265.4	1.0	1.8	22.6	$>10^{10}$	1.2	30.9
10^{-2}	1	1	Притяжение на всех расстояниях				1		24.8

Таблица П6. Некоторые параметры суммарной зависимости энергии парного взаимодействия частиц ДНА (45 нм) от расстояния, рассчитанные по обобщенной теории ДЛФО, и факторы агрегации при естественном значении pH. $A_{\text{эфф}} = 0.58 \times 10^{-19}$ Дж

C, М	Параметры V_s		V_{max}/kT	h_{max} , нм	$-V_{\text{min}}/kT$	h_{min} , нм	W_1	W_2	ζ^w , мВ
	$K \times 10^6$, Дж/м ³	l , нм							
5×10^{-4}	1	1	13.2	4.7	0.02	115.5	2.1×10^5	43.99	37.2
10^{-3}			11.6	3.6	0.06	71.73	4×10^4	18.6	37.5
2.5×10^{-3}			8.2	2.9	0.17	36.2	1.1×10^3	6.3	36.5
3×10^{-3}			6.6	3.0	0.22	31.8	245	5.0	35.2
5×10^{-3}			2.4	3.4	0.44	20.3	5.7	2.8	30.9
10^{-2}			Притяжение на всех расстояниях				1		24.8
3×10^{-2}									14.5
5×10^{-4}	0	—	13.1	4.9	0.02	115.5	1.6×10^5	43.9	37.2
10^{-3}			11.3	4.2	0.06	71.7	2.5×10^4	18.6	37.5
2.5×10^{-3}			7.2	3.7	0.17	36.8	190	6.3	36.5
3×10^{-3}			6.0	3.75	0.23	31.8	124	5.0	35.2
5×10^{-3}			2.0	4.2	0.44	20.3	3.9	2.8	30.9
10^{-2}			Притяжение на всех расстояниях				1		24.8
3×10^{-2}									14.5
10^{-3}	1	2	38.5	1.1	0.06	71.4	5.6×10^{15}	18.6	37.5
2.5×10^{-3}			36.7	1.1	0.17	37.2	10^{15}	6.3	36.5
3×10^{-3}			35.1	1.1	0.2	31.9	1×10^{14}	5.0	35.2
5×10^{-3}			30.6	1.1	0.43	20.5	2.4×10^{12}	2.8	30.9
10^{-2}			25.2	1.1	0.9	25	1.1×10^{10}	1.7	24.8
3×10^{-2}			19.5	1.1	2.3	10.1	3.9×10^7	1.4	14.5
5×10^{-4}	1	1.25	14.3	2.6	0.02	115.5	6.5×10^5	43.9	37.2
10^{-3}			13.4	2.2	0.06	71.7	2.1×10^5	18.6	37.5
2.5×10^{-3}			11.2	1.9	0.17	37.5	1.8×10^4	6.4	36.5
3×10^{-3}			6.6	3.0	0.22	31.8	245	5.0	35.2
5×10^{-3}			2.4	3.4	0.44	20.3	5.7	2.8	30.9
10^{-2}			Притяжение на всех расстояниях				1		24.8

Таблица П7. Некоторые параметры суммарной зависимости энергии парного взаимодействия частиц ДНА (135 нм) от расстояния, рассчитанные по обобщенной теории ДЛФО, и факторы агрегации при естественном значении рН. $A_{эфф} = 0.58 \times 10^{-19}$ Дж

C, М	Параметры V_s		V_{max}/kT	h_{max} , нм	$-V_{min}/kT$	h_{min} , нм	W_1	W_2	ζ^w , мВ
	$K \times 10^6$, Дж/м ³	l , нм							
5×10^{-4}	1	1	39.7	4.5	0.07	115.5	2.5×10^{16}	15.09	37.2
10^{-3}			35.0	3.6	0.16	71.7	2.1×10^{14}	6.6	37.5
2.5×10^{-3}			24.5	2.9	0.52	37.2	5.4×10^9	2.5	36.5
3×10^{-3}			19.8	3.0	0.66	31.8	5.3×10^7	2.1	35.2
5×10^{-3}			7.34	3.4	1.3	20.3	240	1.37	30.9
10^{-2}			Притяжение на всех расстояниях				1		24.8
3×10^{-2}									14.5
5×10^{-4}	0	1	39.2	4.9	0.07	115.5	1.4×10^{16}	15.09	37.2
10^{-3}			34.0	4.2	0.17	71.7	6.5×10^{13}	6.55	37.5
2.5×10^{-3}			22.6	3.7	0.52	37.2	7.4×10^8	2.5	36.5
3×10^{-3}			18	3.7	0.7	31.8	7.9×10^6	2.06	35.2
5×10^{-3}			6.2	4.2	1.3	20.3	67	1.37	30.9
10^{-2}			Притяжение на всех расстояниях				1		24.8
3×10^{-2}									14.5
5×10^{-4}	1	2	116.3	1.3	0.07	115.5	$>10^{48}$	15.09	37.2
10^{-3}			116.5	1.1	0.165	71.7	$>10^{48}$	6.55	37.5
2.5×10^{-3}			110.1	1.07	0.52	37.2	$>10^{46}$	2.5	36.5
3×10^{-3}			105.4	1.08	0.66	31.9	$>10^{44}$	2.06	35.2
5×10^{-3}			91.7	1.1	1.3	20.5	$>10^{38}$	1.37	30.9
10^{-2}			75.7	1.1	3.8	10.1	$>10^{31}$	1.07	24.8
5×10^{-4}		1.25	43.0	2.5	0.07	115.5	7×10^{17}	15.0	37.2
10^{-3}			40.3	2.2	0.16	71.7	4×10^{16}	6.6	37.5
2.5×10^{-3}			31.7	1.9	0.52	37.2	6.3×10^{12}	2.5	36.5
3×10^{-3}			27.18	1.9	0.66	31.8	5.8×10^{10}	2.06	35.2
5×10^{-3}			13.84	2	1.3	20.2	1.1×10^5	1.37	30.9
10^{-2}			Притяжение на всех расстояниях				1		24.8
3×10^{-2}									14.5

УДК 544.774.4

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВЕРХКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ОРГАНОЗОЛЕЙ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

© 2024 г. С. А. Воробьев^{1,*}, М. Ю. Флерко¹, С. А. Новикова¹, Е. В. Мазурова¹,
Е. В. Томашевич¹, М. Н. Лихацкий¹, С. В. Сайкова^{1,2}, А. С. Самойло², Н. А. Золотовский³,
М. Н. Волочаев^{3,4}

¹Институт химии и химической технологии СО РАН, ул. Академгородок, д. 50, стр. 24, г. Красноярск, 660036 Россия

²Сибирский Федеральный университет, пр. Свободный, 79, г. Красноярск, 660041 Россия

³Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН, ул. Академгородок, д. 50, стр. 38, г. Красноярск, 660036 Россия

⁴Национальный исследовательский Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, г. Томск, 634050 Россия

*e-mail: yekspatz@ya.ru

Поступила в редакцию 03.11.2023 г.

После доработки 06.12.2023 г.

Принята к публикации 06.12.2023 г.

Органозоли наночастиц серебра благодаря своим уникальным свойствам находят широкое применение в оптических и полупроводниковых устройствах, для создания электропроводящих и теплопроводящих пленок, в качестве катализаторов, антибактериальных материалов и пр. В данной работе предложен простой и высокопроизводительный метод получения органозолой серебра с концентрацией металла до 1800 г/л, содержащих наночастицы сферической формы с низкой полидисперсностью и медианным размером 9.1 нм, заключающийся в первоначальном получении гидрозолой наночастиц (НЧ) серебра с концентрацией более 30 г/л с последующим переводом НЧ в органическую фазу *о*-ксилола. С помощью комплекса физических методов исследования изучены закономерности экстракции серебряных наночастиц *о*-ксилолом в присутствии бромид-цетилтриметиламмония (ЦТАБ) и этилового спирта и определены оптимальные условия процесса, в которых степень экстракции достигала 62.5%. Установлено, что анион брома, входящий в состав молекулы ЦТАБ, вызывал агрегацию некоторого количества наночастиц серебра с образованием в водной фазе осадка металлического серебра, содержащего на поверхности, по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), до 4 ат. % бромид-ионов. Синтезированные в оптимальных условиях органозоли отличались стабильностью в течение более 7 месяцев и выдерживали многократно повторяющиеся циклы высушивания и редиспергирования. На основе органозолой серебра получены металлические пленки с электропроводностью около 68500 См/см, которая возрастала до 412000 и 509500 См/см (87.8% от электропроводности объемного серебра) после их термической обработки при 150 и 250 °С соответственно.

Ключевые слова: наночастицы серебра (НЧ), концентрированные органозоли серебра, фазовый перенос наночастиц, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), электропроводящие пленки серебра

DOI: 10.31857/S0023291224020047, **EDN:** DHIANB

ВВЕДЕНИЕ

Органические золи наночастиц серебра могут быть использованы для производства оптических устройств, химических и биологических сенсоров, катализаторов, антибактериальных материалов, чернил для 2D- и 3D-печати, композитных материалов и многого другого [1–7].

Среди множества способов получения органозолой серебра наибольшую популярность приобрел

метод фазового переноса, заключающийся в первоначальном получении гидрозолой наночастиц серебра с последующим переводом частиц в органическую фазу с использованием поверхностно-активных веществ и так называемых “катализаторов переноса” [8–15]. Для получения гидрозолой водные растворы AgNO_3 восстанавливают действием NaBH_4 [8, 9], формамида [11], гидразина [12] и других восстановителей. В качестве органических растворителей применяют толуол [10],

CHCl_3 [11], циклогексан [12], гексадециламин [13], метанол [14, 15] и пр. Для стабилизации полученных гидрозолей и повышения эффективности переноса используют формамид, олеиновую кислоту, бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ), NaCl , тиолы, гексилламин, додециламин и др. [8–15].

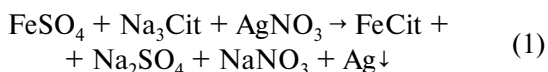
Такой подход позволяет легко контролировать размеры и морфологию наночастиц, а также относительно просто их выделять и очищать от примесей путем селективного переноса в органическую фазу. Однако в большинстве представленных в литературе методик и патентов концентрация наночастиц серебра в исходных гидрозолях и получаемых из них органозолях редко превышает 0.5–1 г/л. Использование таких низкопроизводительных методик синтеза приводит к снижению эффективности и рентабельности их производства и необходимости утилизации и переработки большого количества отработанных растворов.

Ранее нами на основе цитратно-сульфатной методики (т.н. метод Кери Ли [16]) была разработана простая и высокопроизводительная технология синтеза однородных, агрегативно стабильных и высококонцентрированных дисперсий серебра с концентрацией металла от 30 до 2100 г/л [17–20]. Целью данной работы являлось изучение особенностей процесса переноса HAg^0 из водной фазы в *o*-ксилол в присутствии бромида цетилтриметиламмония, а также закономерностей изменения физико-химических свойств наночастиц серебра при переходе от гидрозолей к материалам на их основе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали соли AgNO_3 , $\text{Na}_3\text{Cit} \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ от Химреактивснаб, *o*-ксилол от ЭКОС-1, ЦТАБ от Fluka, этиловый спирт 95% от “Константа-Фарм М”. Все использованные в работе реактивы имели квалификацию х.ч. или о.с.ч. и дополнительной очистке не подвергались. Водные растворы реактивов готовили непосредственно перед проведением экспериментов с применением деионизированной воды качества Milli-Q.

Синтез наночастиц металлического серебра проводили при перемешивании на магнитной мешалке со скоростью 200 об./мин при комнатной температуре. К смеси водных растворов FeSO_4 (50 мл; 1.08 М) и натрия лимоннокислого (70 мл; 1.36 М) приливали раствор AgNO_3 (50 мл; 0.6 М), после чего реакционную смесь продолжали перемешивать еще в течение 5 мин. В результате реакции происходило осаждение черно-коричневого осадка коагулированных наночастиц серебра:



Для их очистки от растворимых продуктов реакции и непрореагировавших реагентов коагулят центрифугировали в течение 5 мин на скорости 1000 об./мин, осадок отделяли и пептизировали в 25 мл воды, вновь вызвали коагуляцию наночастиц действием раствора цитрата натрия (25 мл; 0.3 М) и снова центрифугировали. Операции коагуляция – центрифугирование – пептизация повторяли 3–4 раза, после чего осадок пептизировали в исходном объеме деионизированной воды. Очищенные таким образом гидрозоли содержали менее 3 масс.% цитрата натрия и следовое количество ионов железа.

Для экстракции наночастиц в органическую фазу к 20 мл очищенного гидрозоля серебра добавляли деионизированную воду и другие реактивы до итоговой концентрации серебра 0.2–0.6 М, этилового спирта 0–6 М, ЦТАБ 2.5–20.0 мМ, после чего приливали 5–40 мл *o*-ксилола, аккуратно перемешивали в течение 15 мин и центрифугировали 5 мин при скорости 2000 об./мин. После центрифугирования наблюдалось разделение смеси на верхний органический слой темно-желтого цвета и бесцветный водный слой с некоторым количеством черного осадка на дне. Органическую фазу отделяли путем декантирования. Растворитель удаляли при пониженном давлении при 30°C до концентрации металла в органозоле 1800 г/л или полного высыхания образца. Осадок тщательно промывали деионизированной водой и высушивали при комнатной температуре на воздухе без доступа света.

Для определения концентрации серебра в гидро- и органозолях 1 мл коллоидного раствора выдерживали при 150°C до полного удаления растворителя, стакан охлаждали до комнатной температуры и приливали 2 мл концентрированной азотной кислоты для растворения серебра. Раствор повторно упаривали при 150°C до появления белых кристаллов AgNO_3 . Стакан охлаждали до комнатной температуры, растворяли кристаллы AgNO_3 в воде, добавляли $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и титровали фиксационным раствором 0.1 М KSCN при перемешивании до появления устойчивой розовой окраски. На основании полученных результатов рассчитывали степень экстракции как отношение числа молей серебра, перешедшего в органическую фазу, к начальному числу молей серебра в гидрозоле.

Анализ стабильности органозолей к циклически повторяющимся стадиям высушивания – пептизации проводили путем полного удаления растворителя из 1 мл органозоля под вакуумом и обработки полученного осадка 1 мл *o*-ксилола. После четырех циклов отбирали 5 мкл органозоля, разбавляли 20 мл *o*-ксилола и записывали электронные спектры поглощения (ЭСП).

Для получения проводящих пленок на сухое обезжиренное покровное стекло размером

24 × 24 мм (ООО “МиниЛаб”) наносили 20 мкл концентрированного органозоля серебра методом Doctor Blade Coating [21] и высушивали на воздухе. Для подготовки стеклянные пластинки поочередно обрабатывали 2 М NaOH, спиртом и ацетоном в УЗ ванне в течение 10 мин, тщательно промывая деионизированной водой после каждой стадии, после чего пластинки сушили на воздухе. Полученная пленка имела типичный серебристый цвет и обладала значительной электропроводностью. Пленки выдерживали при температуре от 100 до 250 °С в течение 2 ч в атмосфере воздуха в программируемой лабораторной печи LF-15/13-V2 (LOIP, Россия). Образцы нагревали в печи со скоростью 10 °С/мин до заданной температуры, выдерживали в течение 2 ч, после чего выключали печь, оставляя в ней образцы на 5–12 ч до их охлаждения до 40–60 °С, после чего извлекали. Электропроводность пленок до и после отжига измеряли четырехзондовым методом с помощью мультиметра ST-2258C (JG, Китай). Проводили не менее 20 замеров, погрешность не превышала 2%. Средние толщины пленок были оценены по данным растровой электронной микроскопии по 5–10 измерениям сколов с различных участков.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) были записаны с использованием монокроматического излучения Al K α (1486.6 эВ) на спектрометре SPECS (SPECS, Германия), оборудованном анализатором PNOIBOS150 MCD–9. Давление в аналитической камере – 10^{–9} мБар. Исследование методом динамического рассеяния света (DLS) золь наночастиц проводили с помощью спектрометра Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания) под углом рассеяния 173° в стеклянной ячейке при температуре 25 °С. Спектры оптического поглощения были записаны в диапазоне длин волн 190–760 нм в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 1 см на приборе AvaSpec2048L (Avantes, Нидерланды). Микрофотографии наночастиц были получены на электронном просвечивающем микроскопе HT7700 (Hitachi, Япония) с ускоряющим напряжением 80 кВ. Статистика распределения частиц по размеру по данным ПЭМ была оценена из 3032 и 991 изображений для исходного гидрозоля и органозоля соответственно. Исследование методом растровой электронной микроскопии было проведено на приборе SU3500 (Hitachi, Япония) при ускоряющем напряжении 20 кВ. Рентгенофазовый анализ (РФА) высушенных образцов проводили с использованием Shimadzu XRD-6000 (Shimadzu Corporation, Япония) с применением монокроматического Cu K α излучения. Идентификацию фаз осуществляли с помощью картотеки базы данных PDF-4. Уточнение параметров ячейки и определение размеров области когерентного рассеяния (ОКР) проводились в ПО Toras-3 при помощи

метода Ритвельда. ИК-Фурье спектры таблеток, содержащих 1 г KBr и 2 мг высушенных образцов, были записаны с помощью Фурье-спектрометра Vector 22 (Bruker, Германия). Термогравиметрические измерения (ТГ/ДТГ) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) были проведены на синхронном термическом анализаторе SDT Q600 с ИК-Фурье приставкой анализа отходящих газов Nicolet 380 в интервалах температур от 25 до 1000 °С при скорости нагрева 20 °С/мин в окислительной (N₂ 80 об. %, O₂ 20 об. %) атмосфере и расходе газа 50 мл/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Определение оптимальных условий экстракции наночастиц серебра о-ксилолом

В предварительных исследованиях экстракции наночастиц серебра из водной фазы *о*-ксилолом изучали добавки различных типов органических соединений: додекантиола, додецилсульфата натрия, аллиламина, октиламина, децилметиламина, диоктиламина и др. Однако удовлетворительный результат был получен лишь при использовании катионного поверхностно-активного вещества (ПАВ) бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ).

В качестве органической среды для экстракции испытывались также *n*-алканы C₆H₁₄, C₇H₁₆, C₈H₁₈, C₉H₂₀, C₁₀H₂₂ и C₁₁H₂₄, однако эффективность экстракции достигала менее 10% при прочих равных условиях. Использование канцерогенных бензола и толуола не рассматривалось. *О*-ксилол показал наибольшую эффективность в процессе экстракции, являясь при этом слаболетучим, имеющим умеренную токсичность и относительно низкую розничную стоимость (~500 р/л).

Исходные гидрозоли серебра с концентрацией 30 г/л имели значение pH 8.3 и значение дзета-потенциала –35 мВ [20]. Отрицательный заряд поверхности наночастиц серебра, вероятно, обусловлен специфической адсорбцией цитрат-анионов. При этом, как установлено методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС, табл. 1, рис. 5), для компенсации заряда в двойном электрическом слое присутствуют катионы натрия, которые при обработке бромидом

Таблица 1. Атомные концентрации (%) элементов на поверхности наночастиц серебра: исходных, после экстракции и не экстрагирующихся *о*-ксилолом

Образец	Ag	O	C	Br	N	Na
Гидрозоль	13.0	29.4	51.5	–	–	6.1
Органоозоль	5.7	6.2	86.3	–	1.8	–
Осадок	19.0	6.0	71.3	3.7	–	–

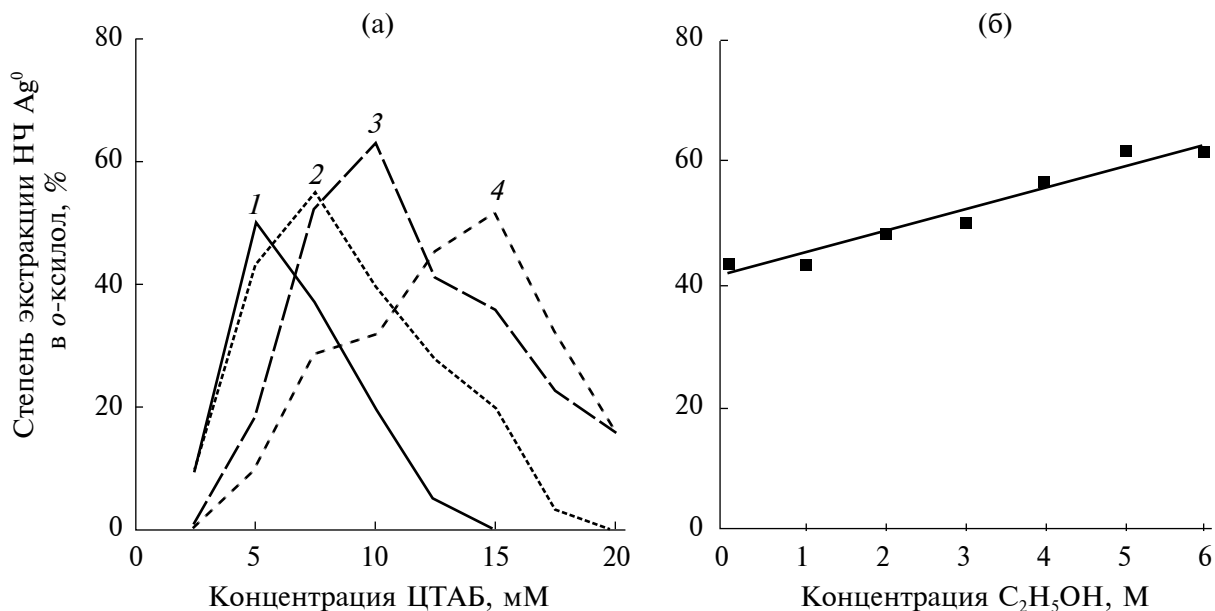


Рис. 1. Влияние концентраций ЦТАБ (а) и этилового спирта (б) на степень экстракции серебра от исходной концентрации Ag^0 : 1 – 0.2; 2 – 0.3; 3 – 0.4; 4 – 0.5 М. [а – ($\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 2$ М, $V_{\text{ксилол}}:V_{\text{золь}} = 2$); б – ($\text{C}_{\text{Ag}} = 0.4$ М, $\text{C}_{\text{ЦТАБ}} = 15$ мМ, $V_{\text{ксилол}}:V_{\text{золь}} = 2$)].

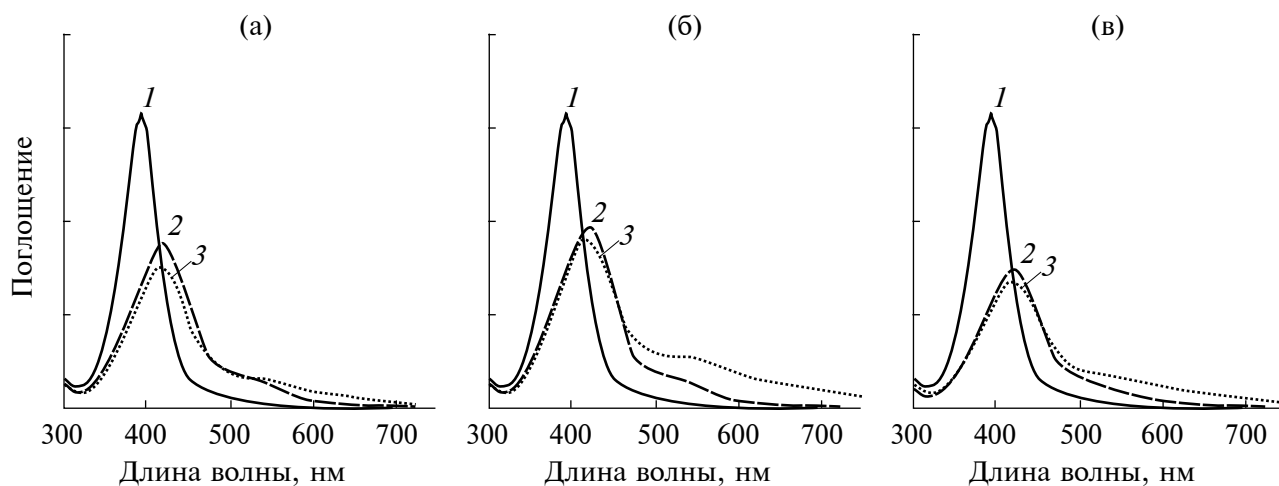


Рис. 2. Оптические спектры поглощения: 1 – исходного гидрозоля, 2 – свежеполученного органозоля и 3 – органозоля после четырех последовательных стадий высушивания и пептизации. $\text{C}_{\text{ЦТАБ}}$, мМ: а – 7.5; б – 10; в – 12.5.

цетилтриметиламмония замещаются катионами $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ (на поверхности НЧ серебра в органозоле присутствуют атомы азота и отсутствуют атомы натрия – табл. 1). Это, вероятно, повышает гидрофобность поверхности наночастиц серебра, что способствует их переходу в фазу *o*-ксилола (рис. 1а).

Однако при дальнейшем увеличении количества ЦТАБ для всех изученных концентраций серебра степень его экстракции резко снижается,

а в гидрозоле наблюдается появление черного осадка.

Степень экстракции наночастиц (рис. 1б) возрастала практически линейно с ростом концентрации этилового спирта от 0 до 6 М. Вероятно, молекулы этилового спирта выступали в качестве “катализаторов переноса”, уменьшая поверхностное натяжение на поверхности раздела фаз *o*-ксилол – вода и облегчая переход наночастиц в органическую фазу [15].

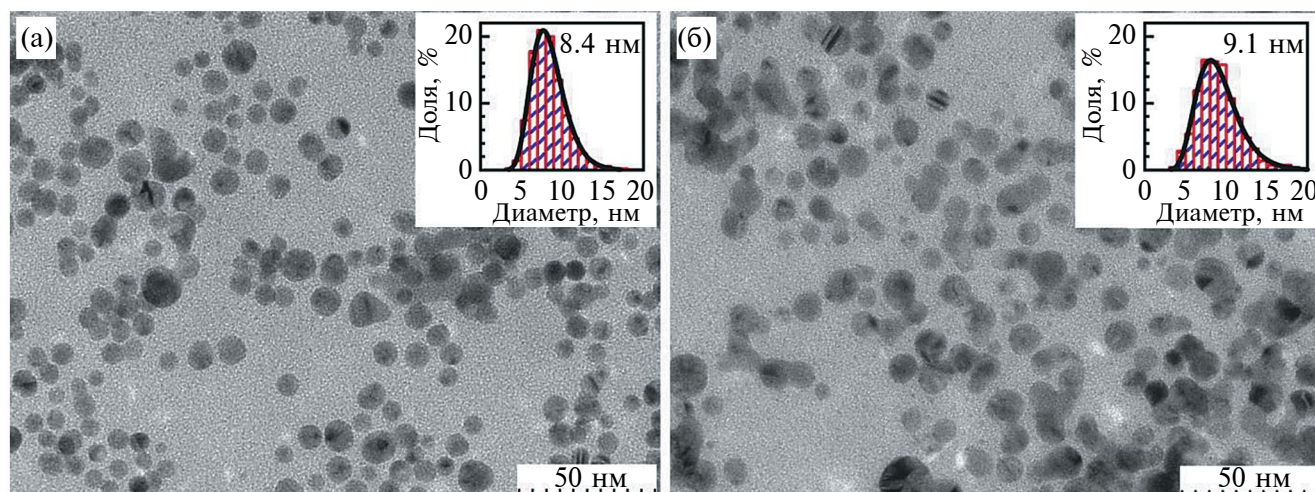


Рис. 3. Микрофотографии (ПЭМ) и соответствующие гистограммы распределения по размерам наночастиц в исходном гидрозоле (а) и после их экстракции *о*-ксилолом (б).

Зависимости степени экстракции от концентрации ЦТАБ при различных отношениях объемов $V_{\text{ксилол}} : V_{\text{золь}}$ в интервале 0.5–2 (не приведено) близки между собой и подобны кривым, представленным на рис. 16. Однако при снижении $V_{\text{ксилол}} : V_{\text{золь}}$ до 0.25 происходило резкое снижение степени экстракции. Максимальная степень извлечения НЧ (62.5%) наблюдалась при $V_{\text{ксилол}} : V_{\text{золь}} = 2$, концентрация наночастиц серебра в исходном гидрозоле – 0.4 М, ЦТАБ – 10 мМ и этанола – 2 М.

На рис. 2 (кривые 1) представлены электронные спектры поглощения исходного гидрозоля серебра, которые содержат характерную для наночастиц Ag^0 полосу поверхностного плазмонного резонанса (ППР) с максимумом при 393 нм [17, 18]. Однако после экстракции металла *о*-ксилолом (кривые 2) происходило снижение интенсивности максимума ППР, что связано с уменьшением концентрации НЧ Ag в органической фазе по сравнению с концентрацией в гидрозоле, а также смещение максимума к 416–423 нм и появление плеча в интервале 510–540 нм, вероятно, вызванного агрегацией частиц. Батохромный сдвиг максимума ППР обусловлен не увеличением размера наночастиц (что подтверждается данными ПЭМ), а изменением их оптических свойств в результате адсорбции катиона цетилтриметиламмония [13].

Полученные в оптимальных условиях ($C_{\text{Ag}} = 0.4$ М, $C_{\text{ЦТАБ}} = 10$ мМ, $V_{\text{ксилол}} : V_{\text{золь}} \geq 0.5$; $C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 2$ М) органозоли выдерживали высушивание под вакуумом при комнатной температуре и могли быть повторно редиспергированы в *о*-ксилоле несколько раз подряд. При этом (рис. 2, кривые 3) за четыре цикла высушивания – редиспергирования происходило лишь незначительное уширение максимума ППР и рост интенсивности плеча при

510–540, связанный с небольшим увеличением доли агрегированных НЧ. Высокая стабильность полученных органозолей позволила путем удаления части растворителя повысить концентрацию металла в них до 1800 г/л, при этом золи сохраняли свою устойчивость в течение более 7 мес.

Исследование гидро- и органозолей серебра

По данным просвечивающей электронной микроскопии (рис. 3), исходные гидрозоли серебра содержали наночастицы, имеющие близкую к сферической форму и медианный размер 8.4 нм. После экстракции в фазу *о*-ксилола форма частиц практически не изменилась. Распределение частиц по размерам в органозоле, как и в гидрозоле, имело логнормальный характер, что свидетельствует о наличии некоторого количества агрегатов. Медианный размер частиц после перехода в органическую фазу незначительно увеличился до 9.1 нм.

Рентгенофазовый анализ (рис. 4а) всех полученных образцов подтвердил наличие в них только одной фазы металлического серебра (JCPDS, 4-0783). Уточнение дифрактограмм по методу Ритвельда показало, что область когерентного рассеяния (ОКР) для исходных наночастиц равна 7.7 ± 0.1 нм, а после их экстракции *о*-ксилолом увеличивается до 11.7 ± 0.1 нм, что хорошо согласуется с данными ПЭМ. Осадок, образующийся в водной фазе в ходе экстракции, также являлся фазой чистого металлического серебра, однако ОКР в этом образце составила 71.3 ± 0.8 нм, что, вероятно, обусловлено процессами оствальдовского созревания [23].

ИК-спектры (рис. 4б) исходных наночастиц серебра содержат широкую полосу поглоще-

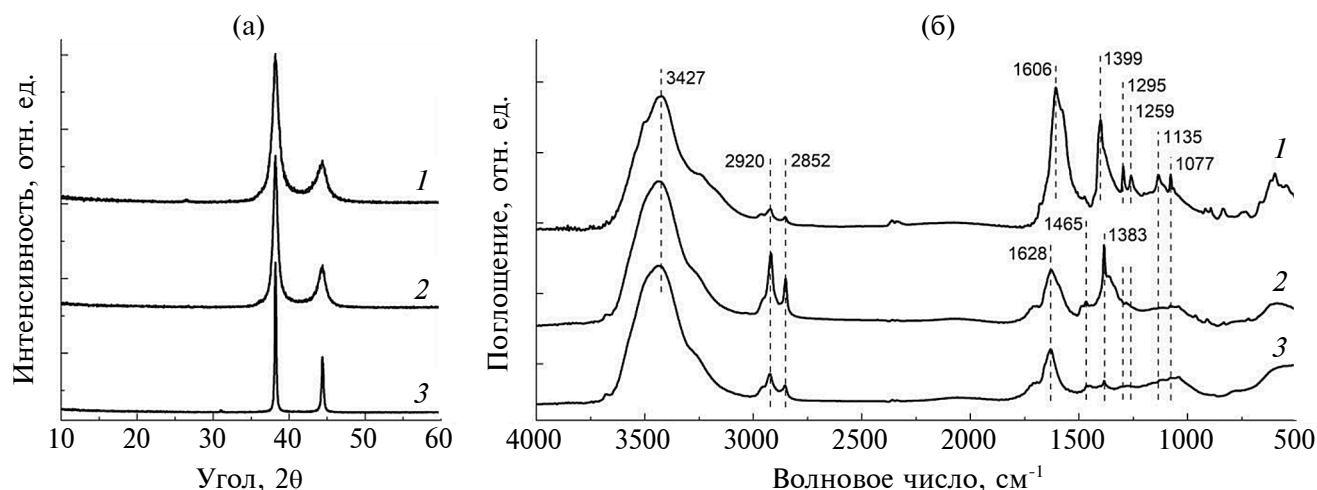


Рис. 4. РФА (а) и ИК-Фурье спектры (б) высушенных образцов исходных гидрозолей серебра (кривая 1), органо-золей серебра (кривая 2) и не переходящего в фазу *o*-ксилола осадка (кривая 3).

ния, характерную для валентных колебаний адсорбированной воды и структурных ОН-групп (3427 см^{-1}), асимметричных и симметричных валентных колебаний С–Н (2920 и 2852 см^{-1}), асимметричного колебания С–ОН (1295 и 1077 см^{-1}), растяжения С–О (1135 см^{-1}) и валентных колебаний С–О (1259 см^{-1}), симметричного и асимметричного колебания COO^- (1606 и 1399 см^{-1}) карбоксильных групп [18, 24]. Группа слабых полос в районе $980\text{--}820$ не могла быть достоверно идентифицирована. Наличие в образце алифатических, гидроксильных и карбоксильных групп подтверждает адсорбцию цитрат-ионов на поверхности наночастиц, что и обеспечивает их стабильность во множественных процессах коагуляции – пептизации.

После обработки этанолом, ЦТАБ и экстракции происходило закономерное возрастание интенсивности полос поглощения колебаний связи С–Н при 2920 и 2852 см^{-1} , а также появление слабых полос деформационных колебаний для связи С– N^+ при 1465 см^{-1} . Кроме того, наблюдалось снижение относительной интенсивности полос симметричного и асимметричного растяжения COO^- и их сдвиг в область 1628 и 1383 см^{-1} . Однако не исключено и наложение на полосу 1628 см^{-1} характерной полосы поглощения ножничных колебаний воды при 1636 см^{-1} . По всей видимости, происходило изменение характера и силы связывания карбоксильных групп цитрата с поверхностью наночастиц и уменьшение их количества при обработке ЦТАБ [18, 24]. В ИК-спектрах осадка наблюдалось значительное снижение интенсивности полосы поглощения для С–Н колебаний и практически полное исчезновение всех остальных полос, кроме полосы поглощения при 1628 см^{-1} .

Полученные результаты подтверждаются данными рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Обзорные спектры содержали линии Ag, O, C, Br, N и Na (табл. 1, рис. 5а). Наличие на поверхности исходных наночастиц серебра ионов натрия, как обсуждалось ранее, связано с адсорбцией цитрата натрия.

Поверхность НЧ Ag^0 в органической фазе содержит более высокие концентрации углерода и более низкие кислорода, чем в гидрозолях, а также атомы азота, что обусловлено адсорбцией ЦТАБ. Поскольку линии брома на поверхности данного образца отсутствуют, вероятно, катионы цетилтриметиламмония замещают Na^+ в ДЭС. Осадок серебра, образовавшийся в водной фазе в ходе экстракции, напротив, содержит бромид-ионы, вероятно, вследствие их адсорбции на поверхности наночастиц, что приводит к их агрегации и седиментации [22].

Линия Ag $3d_{5/2}$ (рис. 5б) в спектре исходных наночастиц имела энергию связи около 368.2 эВ , характерную для металлического серебра [20]. Однако в органозоле наблюдалось смещение энергии связи до 367.5 эВ , видимо, связанное с адсорбцией четвертичного аммониевого катиона на поверхности частиц или поверхностным окислением серебра [25]. В осадке серебра энергия связи составляла 367.9 эВ , что может соответствовать образованию некоторого количества AgBr на поверхности частиц [26].

Линия углерода C $1s$ (рис. 5в) в спектре исходных наночастиц серебра содержала сигналы алифатического углерода при 285.0 эВ (С–Н, С–С), спиртовых групп при 286.5 эВ (R–ОН) и карбоксильных групп при 288.6 эВ (COO^-) от адсорбированного цитрата натрия [27–29]. После обработки

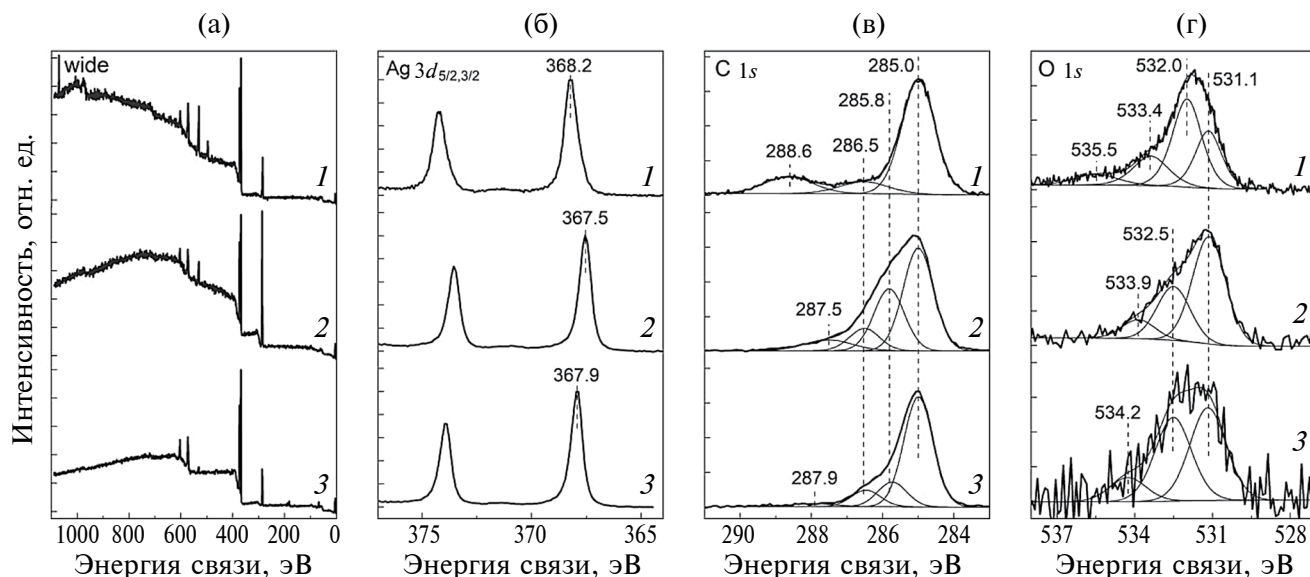


Рис. 5. РФЭ-спектры обзорные (а), Ag 3d (б), C 1s (в) и O 1s (г) исходных наночастиц серебра (кривая 1), органо-золей (кривая 2) и осадка (кривая 3), образующегося в гидрозоле в ходе экстракции.

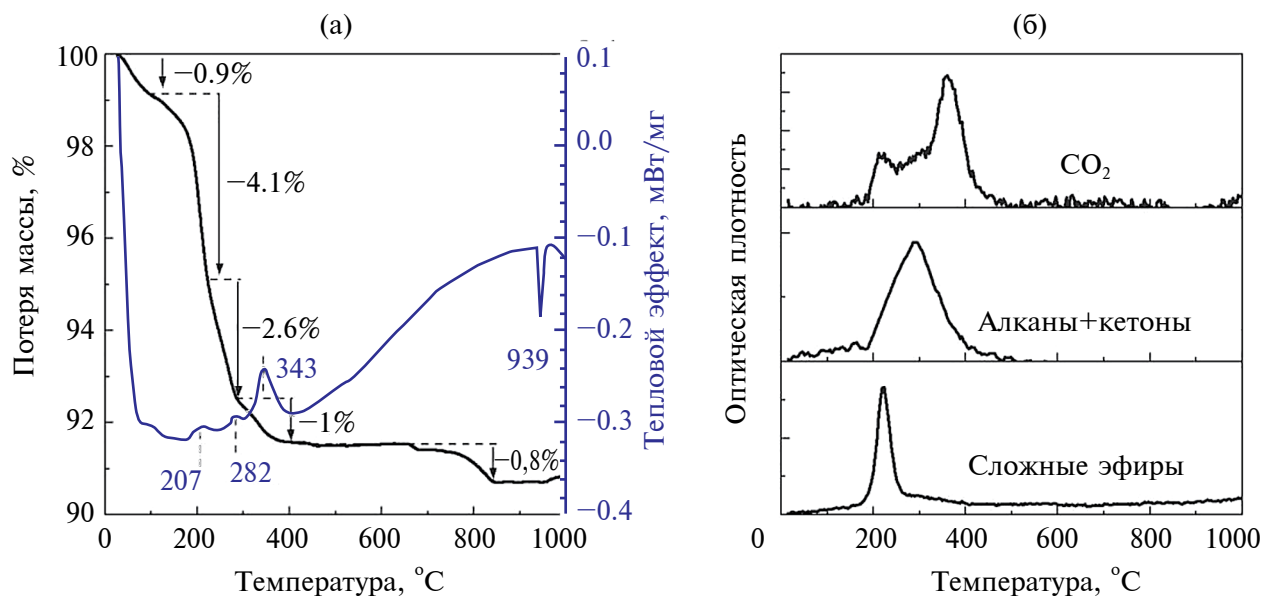


Рис. 6. Результаты термического исследования высушенных органо-золей НЧ серебра (а) и зависимости интенсивности ИК-сигналов отходящих газов от температуры (б).

растворами ЦТАБ в спектрах появлялась компонента углерода, связанного с азотом при 285.8 эВ ($C-N^+$), снижение относительного вклада COO^- и $R-OH$ групп и уменьшение энергии связи до 287.5 эВ для COO^- . Это также может указывать на сорбцию катиона цетилтриметиламмония на поверхности наночастиц.

Линия O 1s (рис. 5г) исходных наночастиц содержала компоненты, отвечающие кислороду

ОН-групп (531.1 эВ), $-COO^-$ групп (532.0 эВ), спиртовой группы $R-OH$ (533.4 эВ) и адсорбированной воды (535.5 эВ) [17–20]. После обработки растворами ЦТАБ энергия связи оставшихся на поверхности групп возрастала до 532.6 эВ ($-COO^-$) и 533.9 эВ ($R-OH$), вероятно, вследствие переноса электронной плотности от сорбированного катиона цетилтриметиламмония к атому кислорода в $-COO^-$ – группе [30].

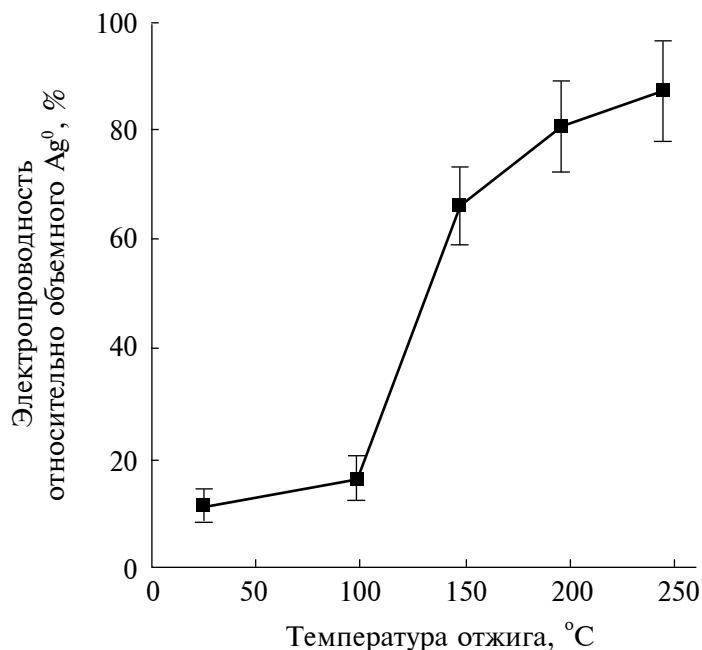
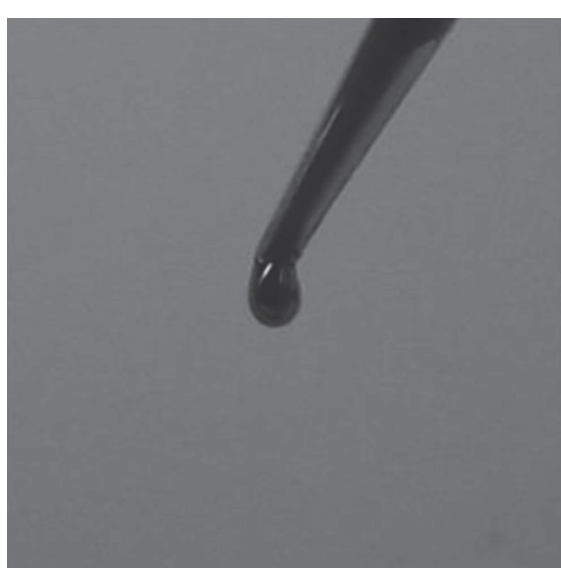


Рис. 7. Внешний вид капли органозоля с концентрацией металла 1800 г/л и зависимость удельной электропроводности относительного объемного серебра полученных пленок от температуры отжига.

Исследование пленок, полученных осажждением органозолой серебра

Кривые ТГ и ДСК высушенного органозоля, снятые в воздушной атмосфере, представлены на рис. 6а. На кривой ТГ в интервале температур от 25 до 400°C наблюдалось несколько ступеней потери массы, сопровождающихся слабовыраженными на сильном эндотермическом фоне экзотермическими максимумами при 207 и 282°C, а также экзоэффектом при 343°C. При $T < 100^\circ\text{C}$ происходило удаление растворителя. Анализ отходящих газов (рис. 6б) фиксировал удаление сложных эфиров в интервале 180–260°C (максимум при 220°C), смеси алканов и/или кетонов в интервале 190–390°C (максимум при 290°C) и углекислого газа в интервале 180–400°C. Указанные вещества являются продуктами термического разложения и частичного окисления остатков растворителя и адсорбированных на поверхности наночастиц органических соединений. Снижение массы образца на 0.8% в интервале температур 660–850°C протекало без выраженных тепловых эффектов и не было зарегистрировано в ИК-спектрах. Выраженный эндоэффект на кривой ДСК при 939°C, не сопровождающийся изменением массы, соответствовал плавлению наночастиц серебра, что, вследствие размерных эффектов, почти на 23°C ниже температуры плавления объемного серебра [31].

Полученные органозоли серебра с концентрацией 800–1000 г/л наносили на сухую обезжиренную поверхность покровного стекла по

методике Doctor Blade Coating [21]. После испарения *o*-ксилола при комнатной температуре оставалось пятно с типичным металлическим блеском и низким электрическим сопротивлением (около 68500 См/см). Полученные пленки имели хорошую адгезию к поверхности и при необходимости могли быть смыты *o*-ксилолом или гексаном. По данным РЭМ (рис. 8), пленки имели одинаковую толщину (1 мкм), незначительную шероховатость и были образованы агломератами субмикронного размера, состоящими из более мелких частиц. Было установлено, что за одну процедуру нанесения в результате увеличения объема органозоля, наносимого на единицу площади подложки, могут быть получены более толстые пленки (до 20 мкм).

При нагреве полученных пленок на воздухе (рис. 7) в течение 2 ч уже при 100°C происходило изменение цвета поверхности на матово-белый и увеличение удельной электропроводности до 76164 См/см (25°C). С дальнейшим ростом температуры отжига до 150°C удельная электропроводность увеличивалась почти в 6 раз и достигала значения 411939 См/см, что составляет 66.4% от электропроводности объемного образца серебра при данной температуре.

После отжига исходных пленок в течение 2 ч при температуре 250°C происходило уменьшение толщины пленок почти в 2 раза, вызванное спеканием исходных наночастиц с образованием хорошо выраженной тонкой структуры, образованной субмикронными частицами серебра, обладающей

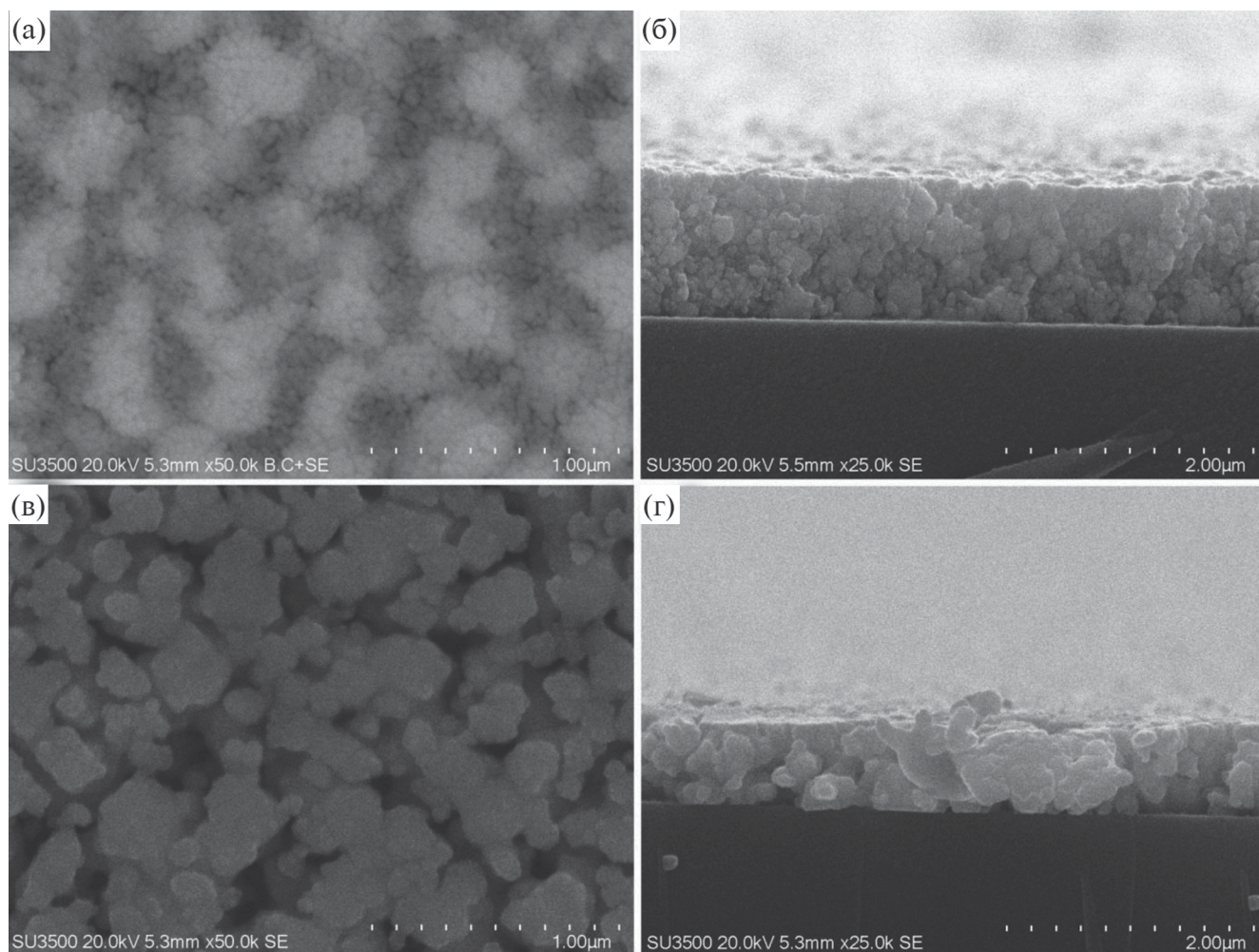


Рис. 8. РЭМ микрофотографии поверхности (а, в) и поперечного среза (б, г) пленок до (а, б) и после (в, г) отжига при 250°C.

незначительной пористостью. При этом электропроводность пленок достигала 509500 См/см, что соответствует 87.8% от электропроводности объемного серебра. Стоит отметить, что, по литературным данным, при термической обработке при 250°C [32] или лазерном спекании [33] проводящих чернил из наночастиц серебра достигнутое значение удельной электропроводности полученного материала редко превышает 20% от проводимости объемного серебра.

ВЫВОДЫ

В данной работе с использованием модифицированного цитратно-сульфатного метода (метод Кери Ли) синтезированы гидрозоли наночастиц металлического серебра с медианным размером частиц 8.4 нм и концентрацией от 30 г/л, стабилизированные цитрат-ионами и продуктами его частичного распада. Полученные гидрозоли применялись

для изучения особенностей процесса переноса НЧ серебра в фазу *о*-ксилола в присутствии бромида цетилтриметиламмония и этилового спирта. Методами РФЭС, ИК-спектроскопии и термического анализа установлено, что в процессе экстракции катион цетилтриметиламмония замещал катион натрия в адсорбционном слое на поверхности наночастиц серебра, увеличивая их гидрофобность и облегчая переход в фазу *о*-ксилола (степень экстракции 62.5%). При этом размер и морфология наночастиц практически не изменялись. Полученные органозоли серебра оставались стабильными на протяжении четырех последовательных циклов высушивания и редиспергирования в *о*-ксилоле и могли быть сконцентрированы путем частичного удаления растворителя до содержания металла 1800 г/л.

Полученные на основе органозолей серебряные пленки до обжига имели электропроводность около 68500 См/см, которая возрастала более чем

в 6.0 и 7.4 раза после их термической обработки при 150 и 250°C соответственно.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке базового проекта ИХХТ СО РАН FWES-2021-0014 и Федеральной программы “Приоритет 2030” с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН. This research was financially supported by the basic project FWES-2021-0014 of ICCT SB RAS and the Federal program “Priority 2030” using the equipment of the Krasnoyarsk regional center for collective use of the Federal Research Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Facibeni A.* Silver Nanoparticles: Synthesis, Properties and Applications. Jenny Stanford Publishing.: Dubai, 2023. 264 p.
<https://doi.org/10.1201/9781003278955>
2. *Prasher P., Sharma M.* Silver Nanoparticles: Synthesis, Functionalization and Applications. Bentham Science Publishers.: Singapore, 2022. 138 p.
<https://doi.org/10.2174/97898150505301220101>
3. *Настулявичус А.А., Кудряшов С.И., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б.* Лазерная генерация коллоидных наночастиц в жидкостях: ключевые процессы лазерного диспергирования и основные характеристики наночастиц // Коллоидный журнал. 2023. Т. 85. № 2. С. 200–218.
<https://doi.org/10.31857/S0023291223600037>
4. *Боровикова С.А., Шафигулина А.Д., Ревина А.А., Бурак А.К.* Исследование наночастиц серебра, синтезированных в обратных мицеллах, методами эксклюзионной хроматографии и лазерной десорбции/ионизации // Коллоидный журнал. 2022. Т. 84. № 6. С. 695–704.
<https://doi.org/10.31857/S0023291222600444>
5. *Урюпина О.Я., Уродкова Е.К., Тихонов В.Е., Жаворонок Е.С., Сенчихин И.Н.* Формирование наночастиц серебра в водных растворах олигохитозанов // Коллоидный журнал. 2021. Т. 83. № 1. С. 114–122.
<https://doi.org/10.31857/S0023291221010146>
6. *Высоцкий В.В., Урюпина О.Я., Уродкова Е.К., Зайцева А.В., Тихонов В.Е.* Влияние молекулярной массы восстановителя (хитозана) на синтез дисперсий наночастиц серебра и свойства кольцевых осадков, формирующихся при испарении капель этих дисперсий // Коллоидный журнал. 2020. Т. 82. № 6. С. 668–676.
<https://doi.org/10.31857/S0023291220060208>
7. *Vorobyev S.A., Novikova G.V., Demina A.V., Shidlovskiy I.P., Volochaev M.N.* Synthesis and synergistic effect of antibacterial composites based on concentrated hydrosols of silver nanoparticles combined with cephalosporins antibiotics // Inorganic Chemistry Communications. 2022. V. 144. P. 109862.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109862>
8. *Yang J., Lee J.Y., Ying J.Y.* Phase transfer and its applications in nanotechnology // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. P. 1672–1696.
<https://doi.org/10.1039/B916790K>
9. *Wei W., Gu B.* Preparation and characterization of silver nanoparticles at high concentrations // ACS Symposium Series. 2004. V. 878. P. 1–14.
<https://doi.org/10.1021/bk-2004-0878.ch001>
10. *Sarathy K.V., Raina G., Yadav R.T., Kulkarni G.U., Rao C.N.R.* Thiol-derivatized nanocrystalline arrays of gold, silver, and platinum // The Journal of Physical Chemistry B. 1997. V. 101. № 48. P. 9876–9880.
<https://doi.org/10.1021/jp971544z>
11. *Sarkar A., Kapoor S., Mukherjee T.* Oleic acid-assisted phase transfer of nanosized silver colloids // Research on Chemical Intermediates. 2010. V. 36. P. 403–410.
<http://dx.doi.org/10.1007/s11164-010-0150-5>
12. *Wang X., Chen Y.* A new two-phase system for the preparation of nearly monodisperse silver nanoparticles // Materials Letters. 2008. V. 62. № 28. P. 4366–4368.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.07.034>
13. *Nath S., Ghosh S.K., Praharaj S., Panigrahi S., Basu S., Pal T.* Silver organosol: Synthesis, characterisation and localised surface plasmon resonance study // New Journal of Chemistry. 2005. V. 29. № 12. P. 1527–1534.
<https://doi.org/10.1039/B508730A>
14. *Cho S.T.*, inventor; Hospira, Inc., assignee. Microneedles for minimally invasive drug delivery. United States patent US 8,591,624 B2. 2013 Nov 26.
15. *Kubo H., Ohshima Y., Nakamura N., Noguchi H., Taniuchi J., Makita Y.*, inventor; Tanaka Kikinzoku Kogyo K.K., assignee. Nano-sized silver particle ink, nano-sized silver particle sintered body, and method for producing nano-sized silver particle ink. United States patent US 2017/0215279 A1. 2017 Jul 27.
16. *Lea M.C.* Allotropic forms of silver // Amer. J. Sci. 1889. V. 3. № 222. P. 476–491.
<https://doi.org/10.2475/ajs.s3-37.222.476>
17. *Vorobyev S.A., Likhatski M.N., Romanchenko A.S., Fetisova O.Y., Kazachenko A.S., Volochaev M.N., Mikhlin Y.L.* Fabrication of extremely concentrated silver hydrosols without additional stabilizers // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2020. V. 8.

- № 46. P. 17225–17233.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c06006>
18. Vorobyev S.A., Likhatski M.N., Romanchenko A.S., Ivanenko T.Y., Masharova D.A., Volochaev M.N., Mikhlin Y.L. The influence of the reaction conditions on the size of silver nanoparticles in Carey Lea's concentrated sols // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2020. V. 13. № 3. P. 372–384.
<https://doi.org/10.17516/1998-2836-0190>
19. Vorobyev S., Vishnyakova E., Likhatski M., Romanchenko A., Nemtsev I., Mikhlin Yu. Reactivity and chemical sintering of Carey Lea silver nanoparticles // *Nanomaterials*. 2019. V. 9. № 11. P. 1525.
<https://doi.org/10.3390/nano9111525>
20. Mikhlin Y., Vorobyev S., Saikova S., Vishnyakova E., Romanchenko A., Zharkov S., Larichev Yu. On the nature of citrate-derived surface species on Ag nanoparticles: Insights from X-ray photoelectron spectroscopy // *Applied Surface Science*. 2018. V. 427. P. 687–694.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.09.026>
21. Krebs F.C. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2009. V. 93. № 4. P. 394–412.
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.10.004>
22. Вишнякова Е.А., Сайкова С.В., Николаева Р.Б., Михлин Ю.Л. Синтез анизотропных наночастиц серебра и изучение их сенсорных свойств // *Журнал неорганической химии*. 2012. Т. 57. № 2. С. 192.
23. Иржак Т.Ф., Иржак В.И. О механизме процесса “Дижестивного созревания” // *Журнал физической химии*. 2020. Т. 94. № 7. С. 1073–1077.
<https://doi.org/10.31857/S0044453720070146>
24. Bichara L.C., Lanús H.E., Ferrer E.G., Gramajo M.B., Brandan S.A. Vibrational study and force field of the citric acid dimer based on the SQM methodology // *Advances in Physical Chemistry*. 2011. V. 2011. P. 347072.
<https://doi.org/10.1155/2011/347072>
25. Mikhlin Y.L., Vishnyakova E.A., Romanchenko A.S., Saikova S.V., Likhatski M.N., Larichev Y.V., Tuzikov F.V., Zaikovskii V.I., Zharkov S.M. Oxidation of Ag nanoparticles in aqueous media: Effect of particle size and capping // *Applied Surface Science*. 2014. V. 297. P. 75–83.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.01.081>
26. Fang J., Zhao H., Liu Q., Zhang W., Gu J., Su Y., Abbas W., Su H., You Z., Zhang D. AgBr/diatomite for the efficient visible-light-driven photocatalytic degradation of Rhodamine B. // *Journal of Nanoparticle Research*. 2018. V. 20. P. 61.
<https://doi.org/10.1007/s11051-018-4151-4>
27. Park J.W., Shumaker-Parry J.S. Structural study of citrate layers on gold nanoparticles: Role of intermolecular interactions in stabilizing nanoparticles // *Journal of American chemical society*. 2014. V. 136. № 5. P. 1907–1921.
<https://doi.org/10.1021/ja4097384>
28. Mazov I., Kuznetsov V.L., Simonova I.A., Stadnichenko A.I., Ishchenko A.V., Romanenko A.I., Tkachev E.N., Anikeeva O.B. Oxidation behavior of multiwall carbon nanotubes with different diameters and morphology // *Applied Surface Science*. 2012. V. 258. № 17. P. 6272–6280.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.03.021>
29. Okpalugo T.I.T., Papakonstantinou P., Murphy H., McLaughlin J., Brown N.M.D., Okpalugo T.I.T. High resolution XPS characterization of chemical functionalised MWCNTs and SWCNTs // *Carbon*. 2005. V. 43. № 1. P. 153–161.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.08.033>
30. Cheng Z., Tang S.W., Feng J., Wu Y. Biosynthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles using *Flos Sophorae Immaturus* extract // *Heliyon*. 2022. V. 8. № 8. P. e10010.
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e10010>
31. Пятницкий И.В., Сухан В.В. Аналитическая химия серебра. М.: Наука, 1975. 264 с.
32. Полеева Е.В., Арымбаева А.Т., Булавченко О.А., Плюснин П.Е., Демидова М.Г., Булавченко А.И. Получение серебряных электропроводящих пленок из электрофоретических концентратов, стабилизированных сорбитана моноолеатом и бис(2–этилгексил) сульфосукцинатом натрия в н-декане // *Коллоидный журнал*. 2020. Т. 82. № 3. С. 346–353.
<https://doi.org/10.31857/S0023291220030076>
33. Поповецкий П.С., Арымбаева А.Т., Бордзиловский Д.С., Майоров А.П., Максимовский Е.А., Булавченко А.И. Синтез и электрофоретическое концентрирование наночастиц серебра в обратных эмульсиях бис(2–этилгексил) сульфосукцината натрия и получение на их основе проводящих покрытий методом селективного лазерного спекания // *Коллоидный журнал*. 2019. Т. 81. № 4. С. 501–507.
<https://doi.org/10.1134/S0023291219040116>

УДК 661.122,661.123,615.015.14

МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТОВ ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ/КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА

© 2024 г. О. Н. Дабижа^{1,*}, О. А. Шилова¹, Е. М. Иванькова²

¹Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН,
наб. адмирала Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

²Институт высокомолекулярных соединений РАН, В. О. Большой проспект, 31, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: dabiga75@mail.ru

Поступила в редакцию 20.10.2023 г.

После доработки 05.12.2023 г.

Принята к публикации 05.12.2023 г.

Экологически чистым методом “мягкой” механохимической активации без растворителя и сшивающих агентов получены биоразлагаемые твердофазные композиты поливиниловый спирт/карбоксиметилцеллюлоза, перспективные для применения в фармацевтике, сельском хозяйстве, химической промышленности. Воздушно-сухие смеси поливинилового спирта и карбоксиметилцеллюлозы в массовом соотношении 2:1; 1:1; 1:2 подвергали ударно-сдвиговому воздействию в течение 3 и 5 мин (доза механической энергии 0.74 и 1.24 кДж/г) с помощью вибрационного истирателя ИВС-4 (1500 об./мин; 23.4 Гц; 0.55 кВт; навеска пробы 50 г; отношение массы размольных тел к массе образца 44:1). Механоактивированные образцы, представляющие собой средние порошки (насыпная плотность больше 600 и меньше 1000 кг/м³), исследованы методами сканирующей электронной микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии, инфракрасной спектроскопии, оптической микроскопии, пикнометрии, методом спектра мутности, гравиметрии. Найдено, что механохимическая активация смеси с эквивалентным содержанием поливинилового спирта и карбоксиметилцеллюлозы и дозой энергии 1.24 кДж/г позволяет получить достаточно прозрачные в видимой области (мутность равна 0.14 см⁻¹) и стабильные в течение 96 ч полимерные растворы концентрации 1 г/дл. Установлено, что поливиниловый спирт кристаллизуется из водных растворов концентраций 1 и 2 г/дл при высушивании при 25°C в дендриты или кристаллиты, после дозы энергии 0.74 и 1.24 кДж/г соответственно. Полимерные пленки композитов имеют сложную морфологию, включающую дендритные и аксиалитные кристаллические формы. Выявлено, что механохимическая обработка стимулирует формирование кристаллических форм полимеров, изменяет их межмолекулярное взаимодействие и затрагивает гидроксильные и эфирные группы карбоксиметилцеллюлозы и гидроксильные группы поливинилового спирта.

Ключевые слова: поливиниловый спирт, карбоксиметилцеллюлоза, композиты, механохимическая активация, мутность, надмолекулярные образования, морфология, агломерационно-агрегативная структура, дефектность, полиены

DOI: 10.31857/S0023291224020059, **EDN:** DGXQZQ

ВВЕДЕНИЕ

Композиты ПВС/КМЦ $-\text{[CH}_2-\text{CH(ОН)]}_m-\text{[C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{(ОН)}_{3-x}\text{(OCH}_2\text{COOH)}_x\text{]}_n-$, где $x = 0.08-1.5$, и/или ПВС/Na-КМЦ представляют интерес как недорогой, доступный, биодegradуемый [1] упаковочный материал, удобрение с пролонгируемым действием [2], пролонгатор для адресной доставки лекарственных средств [3], сепарационная пленка для серебряно-цинковых и никель-цинковых аккумуляторов [4], структурно-чувствительные пленки к УФ-излучению и электрическому полю

[5]. Композицию на основе Na-КМЦ и ПВС рекомендуют в качестве связующего при получении теплоизоляционного материала [6]. Из полимерного материала, включающего ПВС/КМЦ, антоцианы или бетацианины, или их смесь в массовом соотношении 2:2, 3:1, 1:3, разработана колориметрическая пленка для интеллектуальной упаковки [7], а из композиции ПВС/крахмал/КМЦ — перспективный упаковочный материал с улучшенными механическими свойствами [8]. Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) содержит карбоксильные группы в алкильном заместителе макромолекулы

и гидроксильные группы, которые могут образовывать водородные связи с гидроксильными группами поливинилового спирта (ПВС) непосредственно [9] либо с участием молекул воды. В качестве наполнителей и сшивателей композиции ПВС/КМЦ применяли многостенные углеродные нанотрубки [10] и тетраборат натрия [11], борную кислоту [12], катионы железа (III) [13], тетрахлорид титана [14], сульфат алюминия [15] соответственно. Для сшивания КМЦ, ПВС и поливинилпирролидона в соотношении 1:1:1 методом заливки растворителем использовали глиоксаль и глутаральдегид [16]. Механохимический способ получения полимерных композитов является экологически чистым и не требует применения сшивателей. Под действием механического напряжения макромолекулы способны выпрямляться и кристаллизоваться, уменьшаются размеры частиц полимера [17]. Полимерные композиты с массовым соотношением ПВС:Na-КМЦ, равным 1:1; 2:1; 3:1; 3:2; 5:2 вследствие механохимического воздействия в вибрационной шаровой мельнице МЛ-1 (100 об./мин; керамические шары диаметром 10–40 мм) длительностью 5, 15, 45, 60 мин [3] обладали повышенной плотностью и кинематической вязкостью (3%-ные растворы) [18], пониженной пористостью и улучшенной сыпучестью. Авторы установили оптимальным время механической обработки 45 мин, что не является выгодным с экономической позиции. В ударно-волновой установке композиты, в том числе с нанодисперсной структурой, получали измельчением и смешиванием — это порошки с невысокой насыпной плотностью [19]. В целом механохимические способы получения композитов ПВС/КМЦ [20] изучены недостаточно.

Цель настоящей работы заключалась в получении полимерных композиционных материалов ПВС/КМЦ с помощью механохимического воздействия типа удар со сдвигом в лабораторном виброистирателе, исследовании их морфологии, структуры и физических свойств, устойчивости полимерных растворов, а также морфологии полимерных пленок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Композиты ПВС/КМЦ получали методом механохимической активации воздушно-сухих смесей ПВС (02-1799, Китай) и КМЦ (Molecularmeal, Китай) в массовых соотношениях 2:1; 1:1; 1:2 в истирателе вибрационном ИВС-4 в течение 3 и 5 мин (доза механической энергии составила 0.74 и 1.24 кДж/г соответственно); установленная мощность 0.6 кВт; частота колебаний 23.4 Гц; частота вращения 1500 об./мин; отношение масс размольных тел из инструментальной стали ХВГ и полимерной смеси составляло 44:1. Выбор времени механохимического воздействия ограничен

разогревом стальных размольных тел до температуры ~50°C. Порошки ПВС и КМЦ после 5 мин механохимической активации приобрели сероватую окраску, а при их растворении в воде наблюдается в незначительном количестве включение высокодисперсных черных частиц. Это может указывать на наличие среди продуктов механохимического превращения полиеновых фрагментов ($-\text{CH}=\text{CH}-$) [21].

Исходные полимерные растворы концентрации 1 и 2 г/дл получали растворением в дистиллированной воде, нагреванием до 90°C при периодическом механическом перемешивании в термостате-редуктазнике ЛТР-24. Полимерные пленки готовили методом полива на стеклянные подложки и сушили на воздухе при 25°C, как в работе [5].

Средневязкостную молекулярную массу исходных и подвергнутых механической активации в указанных выше условиях исходных полимеров определяли методом вискозиметрии по уравнению Марка–Куна–Хаувинка $[\eta] = K \cdot M^\alpha$, где $[\eta]$ — характеристическая вязкость полимера в растворителе, дл/г. Константы в этом уравнении принимали равными $K = 6.6 \cdot 10^{-4}$ и $5.95 \cdot 10^{-4}$ дл/г; $\alpha = 0.91$ и 0.63 ; растворитель 1.5 М NaOH и дистиллированная вода для КМЦ [22] и ПВС соответственно. Средневязкостные молекулярные массы КМЦ и ПВС составляют 42300; 12500; 11000 и 14400; 8800; 3400 при дозах поглощенной энергии равных 0; 0.74; 1.24 кДж/г соответственно. Уменьшение молекулярной массы при увеличении дозы подведенной механической энергии является следствием механодеструкции цепей полимеров и разрыва ковалентных связей.

Насыпную плотность ($\rho_{\text{нас}}$) измеряли гравиметрическим, а истинную плотность ($\rho_{\text{ист}}$) — пикнометрическим методом, рабочая жидкость — гексан (квалификация ч.д.а.; $\rho = 0.6548$ г/см³), и рассчитывали по формуле:

$$\rho_{\text{ист}} = \frac{0.0011 + 0.6548 \cdot (m_2 - m)}{(m_1 + m_2) - (m + m_3)},$$

где m — масса пустого пикнометра, г; m_1 — масса пикнометра с гексаном, г; m_2 — масса пикнометра с полимером, г; m_3 — масса пикнометра с полимером и гексаном, г; 0.0011 г/см³ — плотность воздуха при внешних условиях в месте измерений ($T = 25^\circ\text{C}$; $P = 700$ мм. рт. ст.).

Гигроскопичность (ϵ , %) определяли гравиметрическим методом, после 24 ч пребывания образцов в бюксах над водой в эксикаторе при 25°C. Среднее влагосодержание (M , %) полимеров и композитов измеряли гравиметрическим методом после 3-часовой сушки в печи при 103°C и последующего остывания до 25°C в эксикаторе. Пористость слоя (P , %) вычисляли по формуле:

Таблица 1. Состав и физические характеристики полимерных образцов: насыпная ($\rho_{\text{нас}}$) и истинная плотность ($\rho_{\text{ист}}$), пористость порошка (П), гигроскопичность (ϵ), влагосодержание (M), время растворения (t) в воде при 90°C

Образцы	Состав, масс. %		$t_{\text{МА}}$, мин (D , кДж/г)	$\rho_{\text{нас}}$, г/см ³	$\rho_{\text{ист}}$, г/см ³	П, %	ϵ , %	M , %	t , мин	
	ПВС	КМЦ							1 г/дл	2 г/дл
Р-3	100	0	3 (0.74)	0.8621	1.7425	50.5	0.39	0.06	45	45
РС ₂₁ -3	67	33		0.8214	1.4203	42.2	0.50	0.12	45	110
РС ₁₁ -3	50	50		0.7193	1.5386	53.3	0.56	0.19	45	100
РС ₁₂ -3	33	67		0.7370	1.4980	49.5	0.66	0.25	75	100
С-3	0	100		0.7002	1.3256	46.7	0.68	0.30	100	165
Р-5	100	0	5 (1.24)	0.8409	1.8720	55.1	0.36	0	45	45
РС ₂₁ -5	67	33		0.7849	1.4914	47.4	0.58	0.18	45	45
РС ₁₁ -5	50	50		0.6998	1.4438	51.5	0.68	0.23	75	125
РС ₁₂ -5	33	67		0.6229	1.4963	58.4	0.74	0.29	75	130
С-5	100	0		0.6927	1.3308	47.9	0.70	0.37	125	125

$$П = \left(1 - \frac{\rho_{\text{нас}}}{\rho_{\text{ист}}}\right) \cdot 100\%.$$

Морфологию полимерных порошков исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Supra 55VP (Carl Zeiss, Германия) в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 5 кВ. При этом частицы помещали на проводящую подложку и во избежание накопления заряда наносили на них тонкий слой платины в установке Q150T ES (Quorum Instruments, Великобритания).

Термический анализ полимеров проводили методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ) с помощью синхронного термоанализатора STA 449F1 NETZSCH. Образцы КМЦ, ПВС/КМЦ и ПВС массой ~20 мг взвешивали в платиновом тигле и нагревали со скоростью 20°C/мин в атмосфере аргона в температурных интервалах от 25 до 600 и от 25 до 997°C соответственно. В качестве ячейки сравнения использовали пустой платиновый тигель.

ИК-спектры полимерных порошков регистрировали с помощью ИК-Фурье спектрометра FTIR-8400S (Shimadzu, Япония) в таблетках с бромидом калия. Индекс кристалличности КМЦ рассчитывали как относительную интенсивность — отношение оптических плотностей полос поглощения (п.п.) при 1418 и 914 см⁻¹ (D_{1418}/D_{914}).

Оптическую плотность полимерных растворов концентраций 1 и 2 г/дл измеряли в интервале длин волн 364–540 нм при 25°C с помощью фотоэлектроколориметра КФК-2 в кюветах толщиной 2 см, раствор сравнения — дистиллированная вода. Среднемассовый радиус надмолекулярных

образований определяли методом спектра мутности и вычисляли методом Геллера [23] через параметр $Z = -3.7195\text{tg}\alpha + 16.197$. Устойчивыми условно принимали те полимерные растворы, относительные изменения оптической плотности которых за 96 ч составляли не более 7%.

Морфологию полимерных пленок исследовали с помощью ZOOM стереомикроскопа Meiji Techno серии RZ с общим увеличением $\times 150$ в режиме проходящего света.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Механохимическая активация представляет собой сложный многофакторный физико-химический процесс, изменяющий структуру и степень кристалличности полимеров, что отражается в первую очередь на их физических свойствах. В табл. 1 приведены обозначения образцов, принятые в работе, время механохимической активации и доза механической энергии, а также значения насыпной и истинной плотностей, пористости, гигроскопичности, влагосодержания, время растворения в воде при 90°C. Исследуемые полимерные порошки относятся к средним по величине насыпной плотности, которая изменяется от 0.6 до 0.9 г/см³. Обнаружено, что с увеличением дозы механической энергии от 0.74 до 1.24 кДж/г истинная плотность образцов КМЦ и ПВС увеличивается на 4 и 7%, насыпная плотность уменьшается на 1 и 3%, пористость увеличивается на 3 и 9% соответственно. Наблюдается увеличение гигроскопичности и влагосодержания полимерных композитов ПВС/КМЦ на 8–12 и 4–6% с повышением дозы механической энергии на указанную выше величину и на 13 (РС₂₁-3 и РС₁₂-3) и 11% (РС₂₁-5

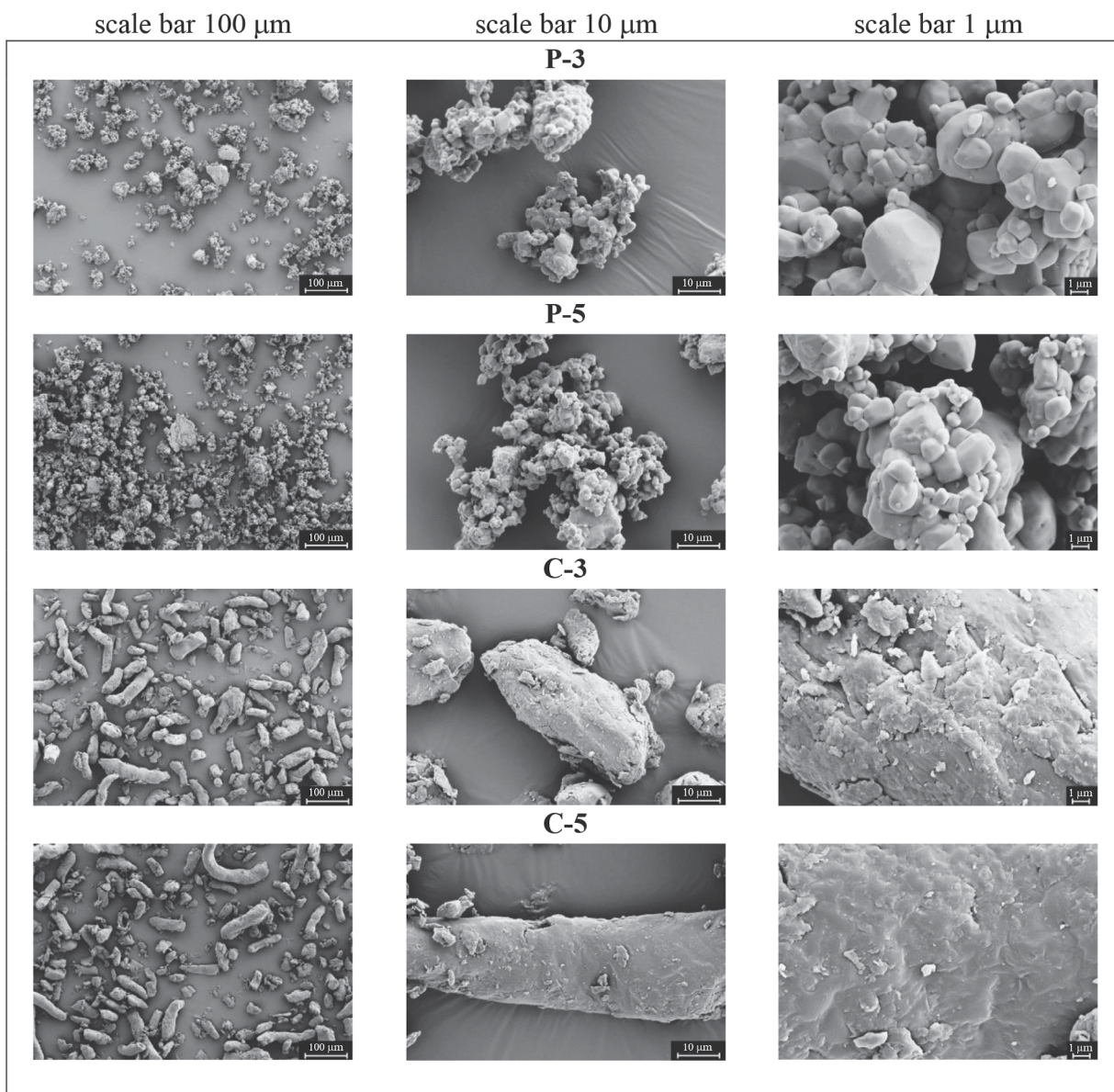


Рис. 1. СЭМ-изображения механоактивированных поливинилового спирта и карбоксиметилцеллюлозы: Р – ПВС; С – КМЦ; 3 и 5 – время механохимической активации, мин.

и PC_{12-5}) с увеличением в них содержания КМЦ на 34%. Эти изменения объясняются увеличением содержания аморфной фазы в механоактивированных образцах. Пористость порошков полимерных композитов принимает значения от 42 до 58% и увеличивается на 9–18% при повышении дозы механической энергии на 0.5 кДж/г. Максимальные значения истинной плотности и пористости регистрируются у композитов PC_{11-3} и PC_{12-5} соответственно. Время растворения порошков в воде увеличивается с повышением содержания в их составе КМЦ и дозы подведенной механической энергии. Механоактивированная КМЦ переходит

в жидкое состояние в 2–4 раза дольше, чем подвергнутый аналогичному воздействию ПВС. Легче остальных растворяются в воде те образцы композитов, в составе которых, как правило, преобладает ПВС – PC_{21-3} ; PC_{11-3} ; PC_{21-5} (1 г/дл); PC_{21-5} (2 г/дл). Следует подчеркнуть, что невысокая насыпная плотность порошков благоприятствует формированию ажурных композиционных волоконистых материалов [19]. Найдено, что невысокой насыпной плотностью ($\rho_{\text{нас}} < 0.7 \text{ г/см}^3$) и вместе с тем наибольшей гигроскопичностью характеризуются композиты PC_{11-5} ; PC_{12-5} , а наибольшей пористостью – PC_{12-5} ; PC_{11-3} .

На рис. 1 показаны СЭМ-изображения механоактивированных полимерных порошков ПВС и КМЦ при трех увеличениях. Обнаружено, что ПВС имеет сложную морфологию, представляющую собой агломераты из агрегатов полидисперсных частиц глобулярной формы. Повышение дозы поглощенной энергии от 0.74 до 1.24 кДж/г приводит к увеличению размера агломератов в несколько раз и доли агрегатов частиц с более высокой дисперсностью при сохранении общего характера морфологии, наблюдаемой на микрофотографиях образцов полимера Р-3 и Р-5. СЭМ-изображения карбоксиметилцеллюлозы после 3 и 5 мин механохимической активации (С-3 и С-5) качественно похожи и свидетельствуют о том, что этот полимер состоит из имеющих многослойную структуру дефектных фибриллярных чешуйчатых волокон различной длины, имеющих многослойную структуру. Следовательно, в результате механического воздействия ударно-сдвигового типа в ПВС формируется агломерационно-агрегативная структура, а в КМЦ повышается степень дефектности волокон.

Изменения морфологии поверхности частиц после применения механохимической активации ударно-истирающего типа видны также на СЭМ-изображениях композитов ПВС/КМЦ при четырех увеличениях (рис. 2). Анализ этих изображений показал, что агрегаты частиц ПВС размещаются в дефектных областях фибриллярных волокон КМЦ (РС₂₁-3) и внедряются в дефектные слои волокон КМЦ (РС₂₁-5). При эквивалентном соотношении исходных полимеров в составе композитов также имеется гетерогенная система с агломератами из агрегатов частиц ПВС на волокнах и на их расшелушенной поверхности (РС₁₁-3; РС₁₁-5). В случае преобладания КМЦ в составах композитов регистрируется наличие трещин на ее волокнах и агрегатов частиц ПВС (РС₁₂-3), а также агрегаты с агломератами агрегатов частиц на волокнах КМЦ (РС₁₂-5). На всех СЭМ-изображениях образцов ПВС/КМЦ наблюдается неоднородная микроструктура с внедрением агрегатов ПВС в дефектные фибриллярные волокна КМЦ.

Функциональные роли КМЦ и ПВС как основного полимера и полимера-модификатора подтверждаются исследованиями, проведенными методами ДСК и ТГ. Так, потери массы композитов при нагревании коррелируют ($r_{xy} = 0.999$) с содержанием КМЦ в их составах (табл. 2). На ДСК-кривых механоактивированных КМЦ (С-3 и С-5) первый размытый эндотермический эффект при 133.9 и 134.3°C соответствует потере физически связанной воды и практически не смещается при увеличении дозы механической энергии, в отличие от второго эндотермического эффекта, который имеет место при 447.9 и 443.4°C соответственно. Потери массы при 597°C составили 62.70 и 62.81% для С-3 и С-5 соответственно, что указывает на присутствие в полимере фракции

нелетучих компонентов [24, 25]. Интенсивный экзотермический эффект при 304.0 и 303.4°C сопровождается основной потерей массы образца ~42% и обусловлен пиролизической фрагментацией [24], многочисленными реакциями деполимеризации, дегидратации, декарбоксилирования, декарбонилирования и др., процессами интенсивного образования радикалов [25].

На ДСК-кривых механоактивированных ПВС (Р-3; Р-5) эндотермические эффекты, соответствующие плавлению полимера, имеются при $T > 800^\circ\text{C}$, после чего следует интенсивное разложение образцов. При этом ТГ-кривые этих полимеров до температуры 600°C практически горизонтальные с потерей массы при термолитизе всего до 0.5%. В композитных образцах ПВС/КМЦ наблюдается только первый эндотермический эффект, смещенный в сторону более низких температур по сравнению с ДСК-кривыми механоактивированных полимеров С-3 и С-5 (табл. 2). Наиболее значительные смещения эндотермического эффекта указывают на разрыхленную структуру и регистрируются для образцов с эквивалентным соотношением полимеров — 11 и 9% для РС₁₁-3 и РС₁₁-5 соответственно.

На ДТГ-кривых КМЦ и композитов ПВС/КМЦ выделяются две ступени потери массы при термолитизе: первый в интервале от 50 до 200, второй (основной) — от 240 до 340°C. Вид всех ТГ-кривых, кроме таковых для ПВС (Р-3, Р-5), качественно схожий. При этом значения потерь массы образцов с одинаковым составом, подвергшихся механохимическому воздействию дозой 0.74 и 1.24 кДж/г, различаются между собой не более чем на 1%. На термограммах образцов ПВС/КМЦ отсутствуют тепловые эффекты в температурном интервале 400–600°C и меньшие потери массы на всех ступенях у ТГ-кривых (табл. 2). Результаты ДСК-ТГ показали, что механоактивированный ПВС претерпевает фазовые превращения только выше 800°C, КМЦ содержит фракцию нелетучих веществ, а термостойкость композитов ПВС/КМЦ, в которых КМЦ играет роль матрицы, а ПВС — полимера-модификатора, снижена не более чем на 9–12% по сравнению с механоактивированной КМЦ.

Изменения в ИК-спектрах механоактивированных ПВС и КМЦ убедительно указывают на структурные преобразования, инициированные поглощением твердыми полимерами механической энергии (рис. 3). Две широкие п.п. в области валентных колебаний ОН-групп с максимумами при 3567 и 3179 трансформируются в одну широкую п.п. ~3300 см⁻¹ (ИК-спектры образцов С-3 и С-5), что свидетельствует о структурной перестройке в системе водородных связей и уменьшении энергетически неравноценных ее типов. Асимметричным валентным колебаниям метиленовой группы принадлежат п.п. при 2874 и 2907 см⁻¹, а колебаниям С—Н в метильной группе — п.п. в области

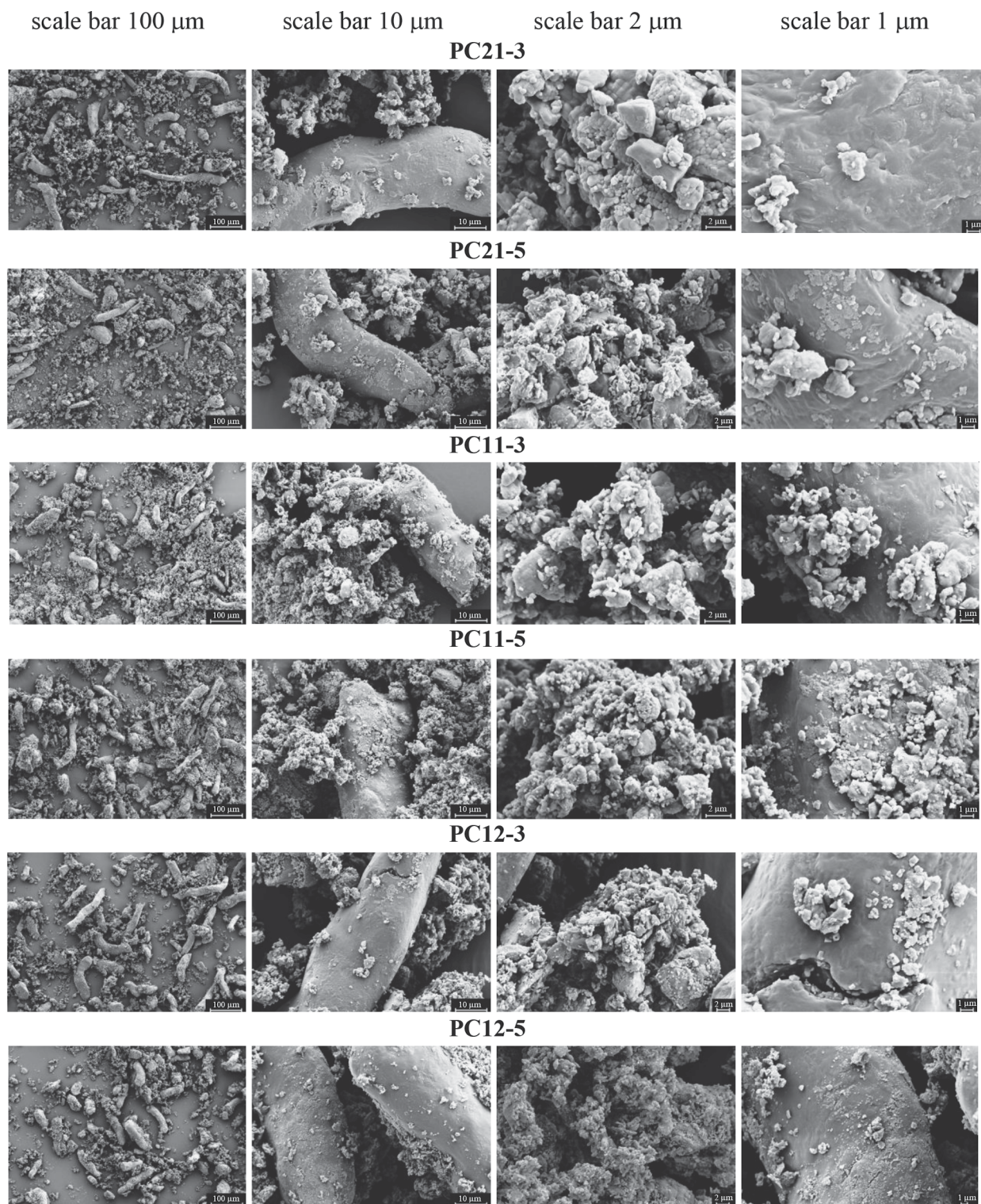


Рис. 2. СЭМ-изображения механокомпози́тов: РС — поливиниловый спирт/карбоксиметилцеллюлоза; 21, 11, 12 — массовые соотношения ПВС: КМЦ = 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2; 3, 5 — время механохимической активации, мин.

1400–1470 cm^{-1} . Интенсивная п.п. при $\sim 1610 \text{ cm}^{-1}$ характеризует колебания карбоксилат-аниона (COO^-). Поглощение в области 1140–1065 cm^{-1}

относится к антисимметричным колебаниям эфирных связей $\text{C}-\text{O}-\text{C}$. Уменьшение интенсивности п.п. при 1030 cm^{-1} (валентные колебания

Таблица 2. Потери массы и остаточные массы (Δm ; m), температуры тепловых эффектов (T) на термограммах полимерных образцов с содержанием карбоксиметилцеллюлозы ω , подвергнутых воздействию с удельной дозой механической энергии D

Образцы	$\omega_{\text{КМЦ}}, \%$	$D, \text{кДж/г}$	$\Delta m, \%$			$m_{597}, \%$	$T, ^\circ\text{C}$	
			100 $^\circ\text{C}$	240 $^\circ\text{C}$	340 $^\circ\text{C}$		эндотермы	экзотермы
P-3	0	0.74	0.02	0.01	0.06	72.60*	814	—
PC ₂₁ -3	33		1.58	3.50	17.39	78.86	133	305
PC ₁₁ -3	50		2.40	5.52	26.16	68.70	119	306
PC ₁₂ -3	67		2.42	7.01	34.84	58.18	128	304
C-3	100		2.87	10.43	52.27	37.30	134; 448	304; 505
P-5	0	1.24	0.13	0.22	0.29	75.96*	817	—
PC ₂₁ -5	33		1.66	3.50	16.87	79.66	131	306
PC ₁₁ -5	50		2.23	5.41	25.79	69.18	122	305
PC ₁₂ -5	67		2.50	7.31	35.36	57.71	127	304
C-5	100		2.90	10.40	51.97	37.19	134; 443	303

* Указана остаточная масса при 997 $^\circ\text{C}$.

C—O связи в первичной спиртовой группе [26]) по сравнению с интенсивностью п.п. при 1057 см⁻¹ (валентные колебания C—O в связи HC³—OH [26]) указывают на механодеструкцию в образце C-5 с участием гидроксильных групп у C⁶. Следовательно, изменения наблюдаются в области валентных колебаний OH-групп и C—O—C-групп. Индекс кристалличности, являющийся результатом межцепочечных водородных связей и критерием реакционной способности полисахарида [27], составляет 1.48 (C-3) и 1.42 (C-5), т.е. снижается на 4% при увеличении дозы механической энергии. Известно [27], что разорванные цепи целлюлозы обладают большей свободой для формирования более высокоорганизованных структур.

П.п. углеродной цепи наблюдаются в области 900–1200 см⁻¹, а маркером степени кристалличности ПВС служит п.п. при 1140 см⁻¹ [9], которая отсутствует в спектрах его механоактивированных образцов. Максимум п.п. при 1069 см⁻¹, соответствующий валентным колебаниям связей C—C, смещается вследствие увеличения дозы механической энергии в сторону более низких частот и регистрируется при 1037 см⁻¹ (ИК-спектры образцов P-3 и P-5). При этом максимумов п.п. становится намного меньше и снижается их интенсивность (рис. 3). Интенсивные п.п. валентных и деформационных колебаний OH-групп регистрируются при ~3400 и 1651 см⁻¹ соответственно (P-3) и при 3453 и 1624 см⁻¹ (P-5) соответственно (рис. 3). П.п. валентных колебаний Csp³-H групп отсутствуют (P-3) или очень слабые и наблюдаются при 2924, 2855 см⁻¹ (P-5). П.п. слабой интенсивности при 995 (P-3) и 953 см⁻¹ (P-5) могут принадлежать деформационным колебаниям C—H

фрагментов —CH=CH—. Значительные смещения максимумов полос поглощения в низкочастотную область объясняются изменением величин межмолекулярного взаимодействия и дегидратацией с образованием сопряженных полиеновых структур (рис. 4) [21], в большей степени в образце P-5.

В ИК-спектрах композитов ПВС/КМЦ с соотношением полимеров 2:1 легко увидеть незначительные смещения многих п.п. в высокочастотную область на 2–7 см⁻¹, вызванные уменьшением частиц полимера, и вместе с тем незначительные смещения п.п. в низкочастотную область, указывающие на повышение энергии возбуждения (рис. 3). При эквивалентном соотношении ПВС и КМЦ в ИК-спектрах образцов PC₁₁-3 и PC₁₁-5 наблюдаем смещение характеристической п.п. при 1613 на 5 см⁻¹ в сторону более высоких частот с повышением ее интенсивности. Такой “голубой” сдвиг может указывать на повышение дисперсности частиц порошка, а увеличение относительной интенсивности п.п. на ~29% свидетельствует о повышении содержания карбоксилат-анионных групп. Также

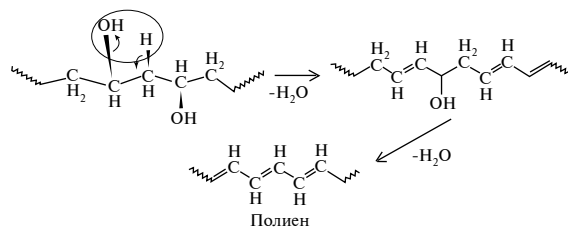


Рис. 4. Схема образования полиеновых структур из поливинилового спирта.

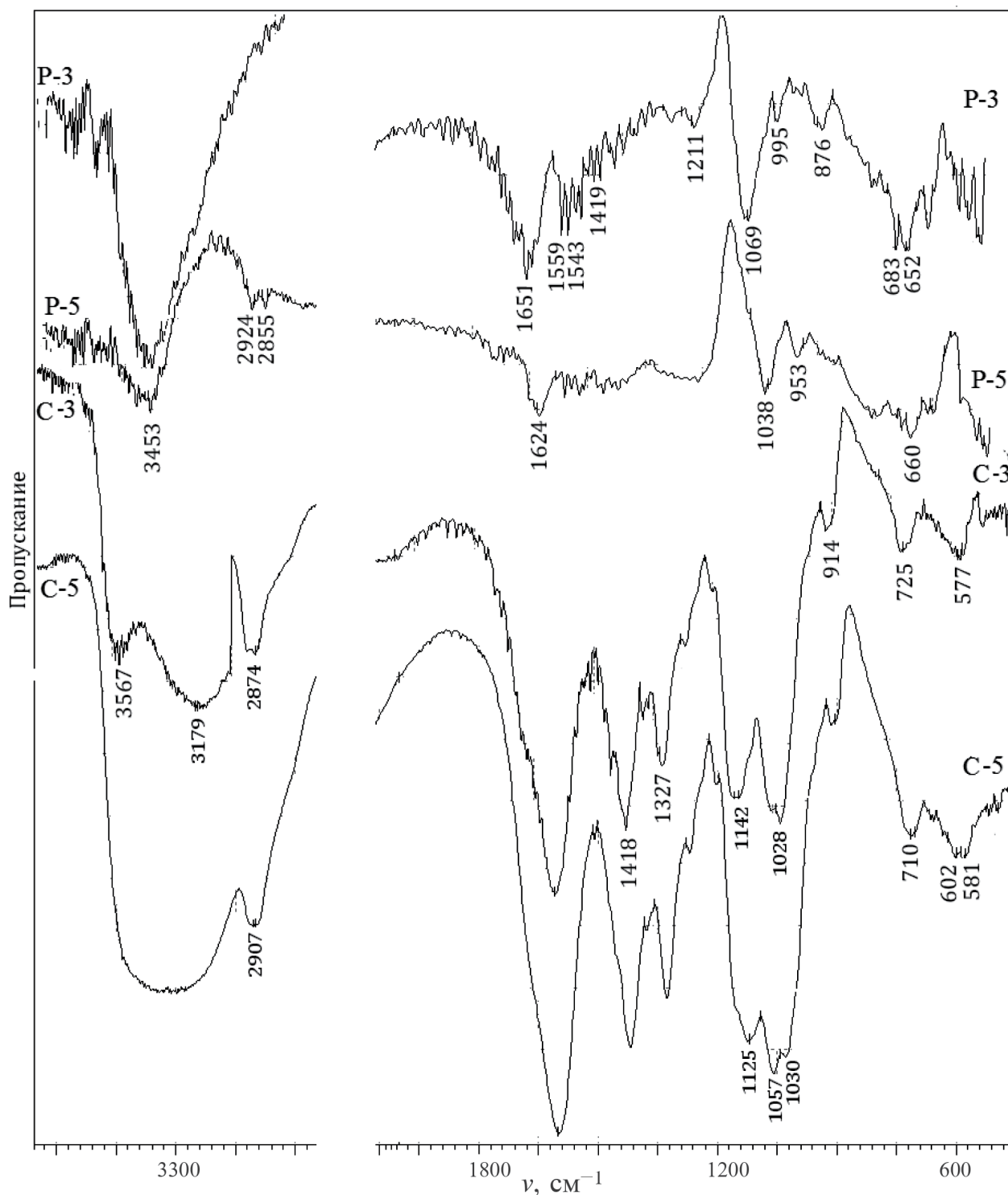


Рис. 3. ИК-спектры механоактивированных поливинилового спирта и карбоксиметилцеллюлозы: Р – ПВС; С – КМЦ; 3 и 5 – время механохимической активации, мин.

имеют место и смещения п.п. в коротковолновую область спектра и исчезновение п.п. при 984 cm^{-1} (РС₁₁-3) после 5 мин механической активации. Изменения в ИК-спектрах композитных образцов

с соотношением ПВС и КМЦ 1:2 затрагивают область валентных колебаний ОН-групп, С–Н-групп, СОО- и С–О–С-групп (рис. 4). Следовательно, структурные изменения, регистрируемые

Таблица 3. Мутность (τ) полимерных растворов при $\lambda = 400$ нм, коэффициент детерминации (R^2) и тангенс угла наклона ($\text{tg}\alpha$) прямых $\lg D = f(\lg \lambda)$, среднемассовый радиус надмолекулярных образований ($\bar{r}_w$)

Образцы	$\tau, \text{см}^{-1}$		R^2	$\text{tg}\alpha$	$\bar{r}_{\omega}, \text{нм}$	$\tau, \text{см}^{-1}$		R^2	$\text{tg}\alpha$	$\bar{r}_{\omega}, \text{нм}$
	$t = 0 \text{ ч}$	$t = 96 \text{ ч}$				$t = 0 \text{ ч}$	$t = 96 \text{ ч}$			
	Концентрация раствора 1 г/дл					Концентрация раствора 2 г/дл				
P-3	0.10	0.06	0.964	1.96	160	0.17	0.13	0.972	2.99	91
PC ₂₁ -3	0.12	0.09	0.967	1.26	207	0.20	0.21	0.964	1.06	220
PC ₁₁ -3	0.18	0.16	0.918	1.23	209	0.39	0.44	0.961	1.26	207
PC ₁₂ -3	0.26	0.28	0.909	0.84	235	0.44	0.55	0.932	0.94	229
C-3	0.22	0.24	0.949	1.27	206	0.46	0.53	0.936	1.13	216
P-5	0.15	0.05	0.984	1.08	219	0.44	0.33	0.911	1.34	202
PC ₂₁ -5	0.19	0.20	0.828	1.30	204	0.32	0.37	0.985	0.78	239
PC ₁₁ -5	0.14	0.13	0.951	1.33	202	0.28	0.29	0.948	1.02	223
PC ₁₂ -5	0.17	0.18	0.999	1.39	198	0.51	0.43	0.903	0.72	243
C-5	0.34	0.38	0.958	0.89	232	0.69	0.58	0.849	0.66	247

в ИК-спектрах полимерных композитов, убедительно показывают наличие процессов диспергирования полимерных частиц и также их агрегации с участием водородных связей, возникающих между гидроксильными группами КМЦ и ПВС, и эфирных связей карбоксиметилцеллюлозы.

В растворах смесей КМЦ и ПВС изменяются конформации макромолекул и происходит перестройка структурной организации [28]. Известно, что КМЦ со степенью замещения $\text{СЗ} = 1.2$ молекулярно растворяется в воде с локально жесткой конформацией [29]. С увеличением концентрации КМЦ образуются макромолекулярные ассоциаты – явление, проявляющееся в увеличении размера частиц, рассеивающих свет [30, 31]. Выявлено, что мутность полимерных растворов увеличивается с повышением дозы подведенной механической энергии от 0.74 до 1.24 кДж/г. Наблюдающееся уменьшение мутности растворов 1 г/дл образцов Р-3; Р-5; РС₂₁-3; РС₁₁-3; РС₁₁-5 и 2 г/дл Р-3; Р-5; РС₁₂-5; С-5 обусловлено флуктуациями плотности и чувствительностью ансамбля надмолекулярных частиц к любым, не всегда контролируемым возмущениям системы [32]. Наиболее устойчивыми во времени можно считать водные растворы композитов РС₂₁-5; РС₁₁-5; РС₁₂-5 и РС₂₁-3; РС₁₁-5 концентраций 1 и 2 г/дл соответственно. Среднемассовый радиус надмолекулярных образований в водных растворах полимеров (табл. 3), вычисленный по зависимостям логарифма оптической плотности от логарифма длины волны (рис. 5) методом Геллера [23], принимает значения от 198 (1 г/дл РС₁₂-5) до 243 нм (2 г/дл РС₁₂-5).

Структурообразование полимеров в водных растворах и их надмолекулярные структуры

оказывают влияние на морфологию полимерных пленок (рис. 6). На заключительных стадиях высушивания пленок ПВС происходит его кристаллизация с образованием дендритных и сферолитоподобных кристаллов, срастающихся друг с другом. Наблюдаемые явления согласуются с литературными данными о надмолекулярных частицах, представляющих собой фрагменты наиболее совершенных кристаллитов [33], и интенсификации процессов кристаллизации макромолекул в механическом поле [34]. КМЦ образует однородные прозрачные пленки. Пленки полимерных композитов имеют сросшиеся разветвленные кристаллические морфологии. Исключение составляет образец РС₁₁-5, на оптическом изображении которого видны соединающиеся сферолитные оболочки и дендритные оси первого порядка. Известно [35], что повышение концентрации полимера-модификатора (ПВС), сопровождающееся расслоением системы, ведет к разрушению каркасной сетки макромолекул модификатора и к его выделению в дисперсное состояние. Очевидно, по этой причине на оптических изображениях полимерных пленок, полученных из растворов 1 и 2 г/дл образцов РС₂₁-3, РС₂₁-5, видна сегрегация полимеров. Повышение концентрации растворов до 2 г/дл изменяет характер морфологии кристаллических форм полимеров (рис. 5). Так, на изображении пленки ПВС после 3 минут механохимического воздействия (образец Р-3) наблюдаются хорошо оформленные дендриты, а после 5-минутной механоактивации – монокристаллы полимера (образец Р-5). Кристаллизация полимеров свидетельствует о сильных межцепных взаимодействиях. Для пленок КМЦ из раствора концентрации 2 г/дл по сравнению с концентрацией 1 г/дл существенных изменений

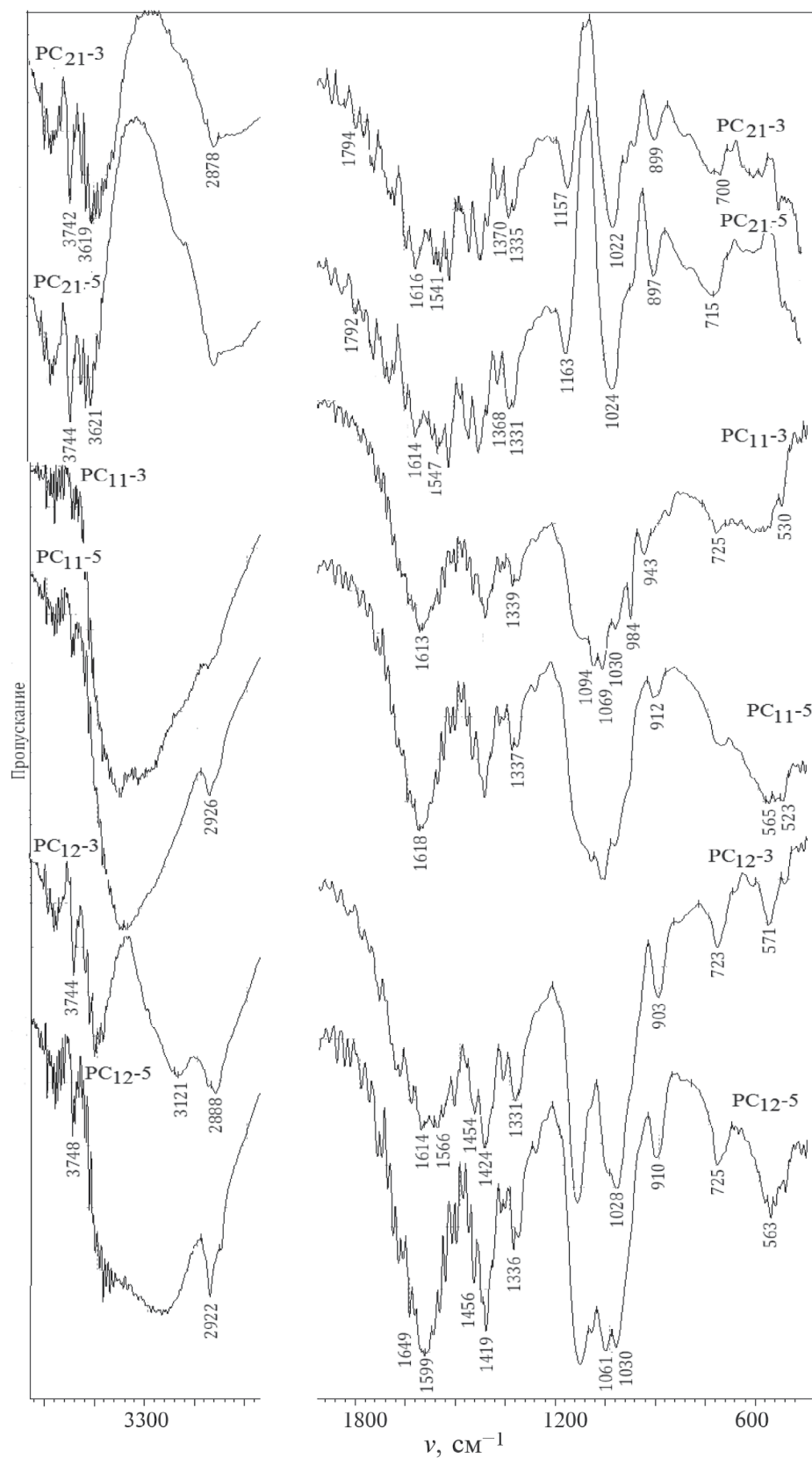


Рис. 5. ИК-спектры механокомпозиов: РС — поливиниловый спирт/карбоксиметилцеллюлоза; 21, 11, 12 — массовые соотношения ПВС : КМЦ = 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2; 3, 5 — время механохимической активации, мин.

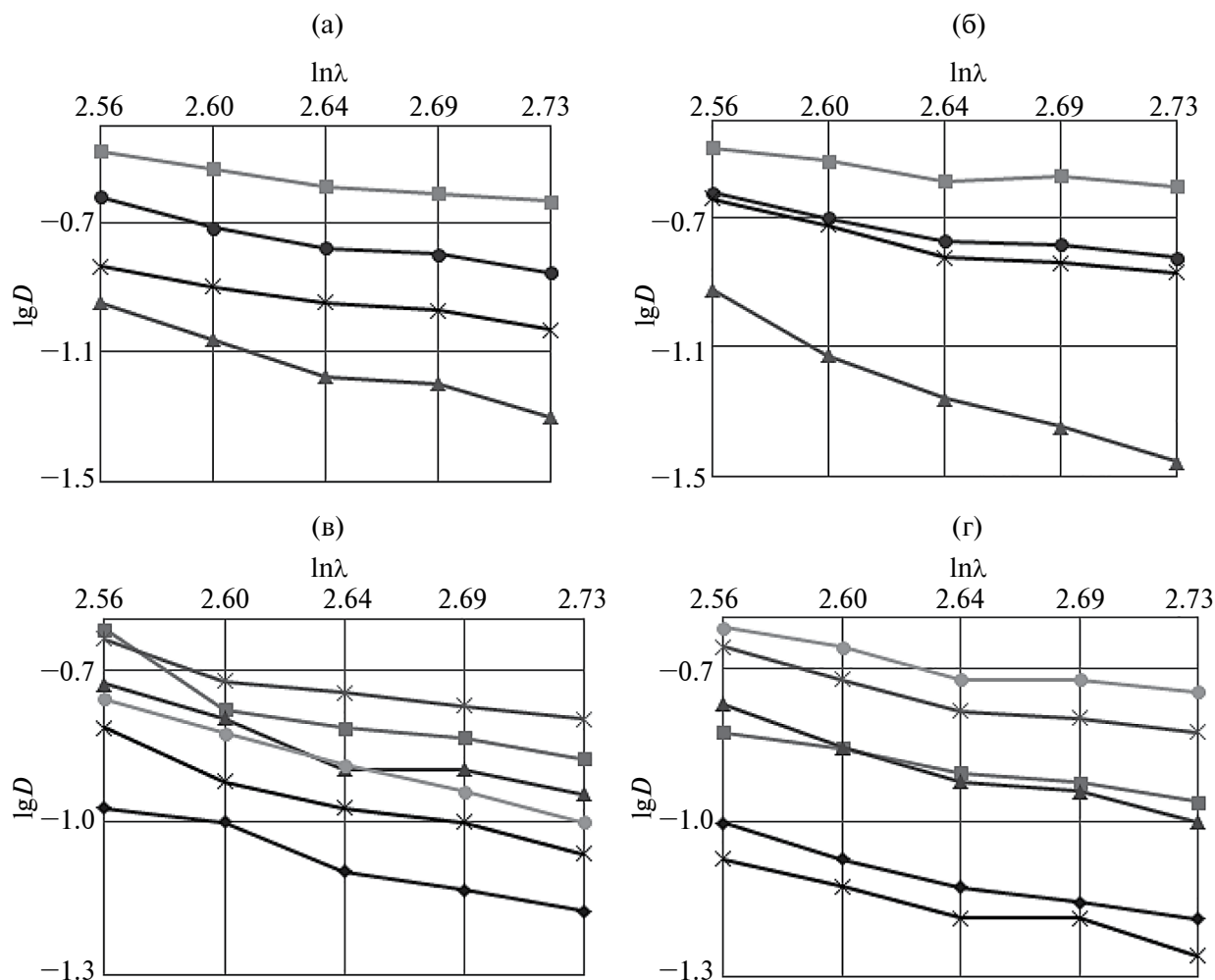


Рис. 6. Зависимость логарифма оптической плотности полимерных растворов от логарифма длины волны для концентраций 1 и 2 г/дл (а, в): —●— С-3; —■— С-5; —▲— Р-3; —×— Р-5; (б, г): —◆— PC₂₁-3; —■— PC₂₁-5; —▲— PC₁₁-3; —×— PC₁₁-5; —ж— PC₁₂-3; —●— PC₁₂-5.

не выявлено. Кроме, конечно, темных примесных включений — полиеновых сопряженных структур, придающих порошку сероватый оттенок и снижающих прозрачность пленки. У полимерных композитов PC₁₁-3; PC₁₁-5; PC₁₂-3; PC₁₂-5 оптические изображения включают хаотически ориентированные разветвленные пучки и квазисферические дисперсные темные образования. На их фоне выделяются изображения образцов PC₂₁-3 и PC₂₁-5, представляющие собой ориентированные пучки и дендрито-сферолитоподобные кристаллические формы. Следовательно, увеличение дозы подведенной механической энергии (времени механохимической активации) стимулирует кристаллизацию поливинилового спирта при высыхании пленок и изменяет вид кристаллических форм полимеров. Прозрачными остаются полимерные пленки, полученные из растворов механоактивированной КМЦ, концентраций 1 и 2 г/дл, а наименее

гетерогенной — пленка из полимерного раствора образца PC₁₁-5 и концентрации 1 г/дл.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью виброистирателя ИВС-4 (0.55 кВт; 1500 об/мин) получены средние по величине насыпной плотности порошки — перспективные для многочисленных применений полимерные композиты поливинилового спирта/карбоксиметилцеллюлоза с массовым соотношением 2 : 1; 1 : 1; 1 : 2 и длительностью механохимического воздействия 3 и 5 мин (доза механической энергии 0.74; 1.24 кДж/г). Выявлено, что полимерные порошки композитов имеют неоднородную микроструктуру, в которой глобулярные агрегаты поливинилового спирта внедрены в пористые и дефектные волокна карбоксиметилцеллюлозы. Вследствие ударно-сдвигового воздействия

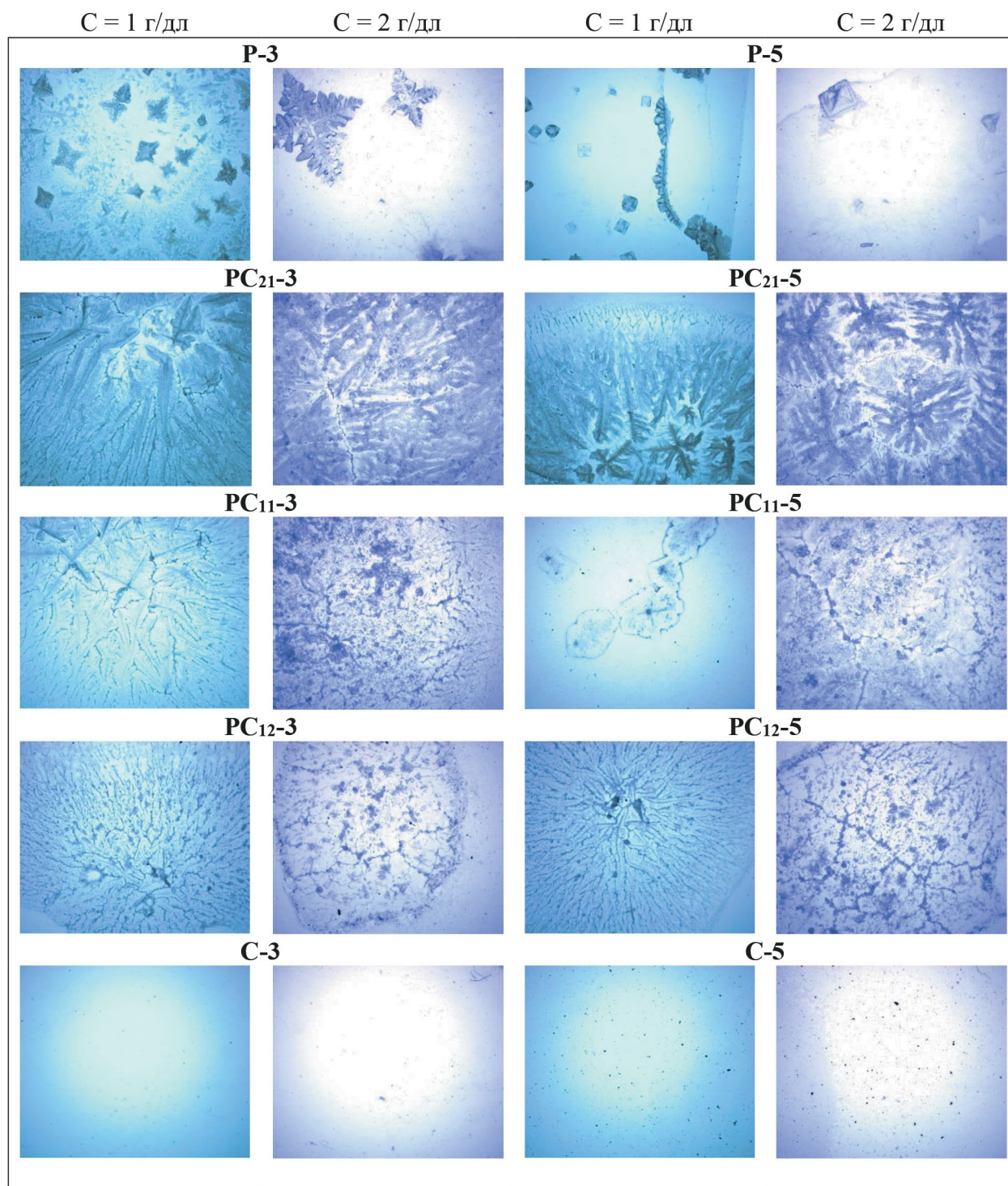


Рис. 7. Оптические изображения полимерных пленок, полученных из растворов концентраций 1 и 2 г/дл (увеличение $\times 150$): Р – ПВС; С – КМЦ; РС – композиты поливиниловый спирт/карбоксиметилцеллюлоза; 21, 11, 12 – массовые соотношения ПВС : КМЦ = 2:1, 1:1, 1:2; 3, 5 – длительность механохимической активации, мин.

с дозой 1.24 кДж/г порошки полимерных композитов с соотношением ПВС:КМЦ, равным 1:1 и 1:2, становятся более рыхлыми и пористыми,

а с соотношением 2:1 – менее пористыми. У образца ПВС/КМЦ с содержанием ПВС в составе 67 мас. % имеются включения полиеновых

фрагментов — продукта механодеструкции поливинилового спирта.

Потери массы при нагревании композитов повышаются симбатно с увеличением в составах содержания карбоксиметилцеллюлозы, в основном в температурном интервале от 240 до 340°C. Показано, что вследствие поглощения механической энергии происходит изменение межмолекулярного взаимодействия с участием гидроксильных групп карбоксиметилцеллюлозы и поливинилового спирта, а также эфирных групп карбоксиметилцеллюлозы. Выявлено, что морфология полимерных пленок композитов имеет вид сросшихся дендритных, сферолитных и пучковых кристаллитных форм и обусловлена стимулированной механическим полем кристаллизацией поливинилового спирта. Средне-массовые радиусы надмолекулярных образований в водных растворах концентраций 1 и 2 г/дл составляют ~200 нм. Установлено, что водный раствор концентрации 1 г/дл образца с эквивалентным соотношением указанных полимеров в композите и дозой механической энергии 1.24 кДж/г достаточно прозрачный и стабильный, мутность составляет 0.14 см⁻¹ и не изменяется более чем на 7% за 96 ч.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование проводили в соответствии с темой НИР ГЗ ИХС РАН 0081-2022-0006.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Студеникина Л.Н., Корчагин В.И., Иушин В.О., Мельников А.А. Влияние природы наполнителя на свойства композита “поливиниловый спирт: полисахарид” // Сорбционные и хроматографические процессы. 2021. Т. 21. № 1. С. 111–118. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3226>
2. Khoratabadi H.N., Arefian M., Hojjati M., Tajzad I., Mokhtarzade A., Mazhar M., Jamavari A. A review of polyvinyl alcohol/carboxymethyl cellulose (PVA/CMC) composites for various applications // Journal of Composites and Compounds. 2020. № 2. Р. 69–76. <https://doi.org/10.29252/jcc.2.2.2>
3. Жиякова Е.Т., Попов Н.Н., Халикова М.А., Новикова М.Ю., Придачина Д.В. Технологические характеристики супрамикроструктурированного комбинированного пролонгатора-загустителя Na-КМЦ

- и ПВС // Международный журнал экспериментального образования. 2015. № 4. (ч. 2). С. 450–452.
4. Аракелов Г.Г., Смирнова К.С., Ничволодин А.Г., Хижняк С.Д., Соколов А.В., Пахомов П.М. Композиционные пленки на основе поливинилового спирта и Na-карбоксиметилцеллюлозы для сепарационных целей // Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93. № 7. С. 963–968. <https://doi.org/10.31857/S0044461820070063>
5. Лазарева Т.Г., Ильющенко И.А., Алимов И.Ф. Пленочные материалы на основе поливинилового спирта и поликислот // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 1994. Т. 36. № 9. С. 1481–1485.
6. Патент № 2200716 С2 Российская Федерация, МПК C04B 16/12, C04B 18/02, C04B 18/26. Композиция для получения теплоизоляционного материала и теплоизоляционный материал на ее основе: № 2000119937/04; заявл. 27.07.2000 опубл. 20.03.2003 / В.В. Мальцев, А.В. Разумовский; заявитель Федеральное государственное унитарное предприятие “Научно-исследовательский и проектный институт “Научстандартдом — Гипролеспротм”. 8 с.
7. Liu D., Zhang C., Pu Y., Chen S., Li H., Zhong Y. Novel colorimetric films based on polyvinyl alcohol/sodium carboxymethyl cellulose doped with anthocyanins and betacyanins to monitor pork freshness // Food chemistry. 2023. V. 404. P. 134426. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.134426>
8. Taghizadeh M.T., Sabouri N., Ghanbarzadeh B. Mechanochemical activation of carboxy methyl cellulose and its thermoplastic polyvinyl alcohol/starch biocomposites with enhanced physicochemical properties // International Journal of Biochemistry and Biophysics. 2013. V. 1. № 1. P. 9–15. <https://doi.org/10.13189/ijbb.2013.010102>
9. Розенберг М.Э. Полимеры на основе винилацетата. Ленинград: Химия, 1983. 176 с.
10. Лысенко А.А., Федорова Ю.Е., Морозова М.А., Абурина Е.А., Тиранов В.Г. Получение и исследование пленочных нанокомпозитов на основе поливинилового спирта и карбоксиметилцеллюлозы, армированных углеродными нанотрубками // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1. Естественные и технические науки. 2017. № 3. С. 66–70.
11. Труфакина Л.М. Свойства полимерных композитов на основе поливинилового спирта // Известия Томского политехнического университета. Химия и химические технологии. 2014. Т. 325. № 3. С. 92–97.
12. Гуцин Н.А., Островидова Г.У., Соснов Е.А. Полимерные пленочные антимикробные композиты медицинского назначения // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81. № 1. С. 132–135.
13. Wang Sh., Zhang Q., Tan B., Liu L., Shi L. pH-Sensitive poly(vinyl alcohol)/sodium carboxymethylcellulose hydrogel beads for drug delivery // Journal of

- Macromolecular Science. Part B: Physics. 2011. V. 50 № 12. P. 2307–2317.
<https://doi.org/10.1080/00222348.2011.563196>
14. Кувшинова Л.А., Канева М.В., Удоротина Е.В. Карбоксиметилцеллюлоза, модифицированная раствором тетрахлорида титана // Журнал общей химии. 2019. Т. 89. № 4. С. 632–638.
<https://doi.org/10.1134/S0044460X19040206>
 15. Wahyuni H.S., Yuliasmi S., Winata G. Synthesis of sodium carboxymethyl cellulose-based hydrogel from durian (*Durio zibethinus*) rind using aluminium sulphate as crosslinking agent // Trop. J. Nat. Prod. Res. 2021. V. 5. № 5. P. 873–876.
<https://doi.org/10.26538/tjnpr/v5i5.13>
 16. Alfindie M., Sweah Z.J., Saki T.A. Preparation and characterization of polymer blends based on carboxymethyl cellulose, polyvinyl alcohol, and polyvinylpyrrolidone // Egyptian Journal of Chemistry. 2021. V. 64. № 5. P. 2679–2684.
<https://doi.org/10.21608/EJCHEM.2021.57276.3234>
 17. Жиякова Е.Т., Попов Н.Н., Новикова М.Ю., Новиков О.О., Халикова М.А., Казакова В.С. Изучение физико-химических и технологических характеристик натрий карбоксиметилцеллюлозы с целью создания пролонгированных лекарственных форм с жидкой дисперсионной средой // Научные ведомости. Серия Медицина. Фармация. 2011. V. 13. № 4 (99). С. 146–153.
 18. Жиякова Е.Т., Новиков О.О., Халикова М.А., Попов Н.Н., Сабельникова Н.Н., Даниленко Л.М. Изучение физико-химических свойств супрамикроструктурированного поливинилового спирта // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Медицина. Фармация. 2010. V. 12. № 22 (93). С. 47–51.
 19. Михайлов А.А., Краснов А.А., Дюрягин Б.С. Получение ажурных композиционных волокнистых композиционных материалов через механоактивацию полимерно-неорганической смеси // Конструкции из композиционных материалов. 2003. № 4. С. 7–19.
 20. Новиков О.О., Жиякова Е.Т., Попов Н.Н. Разработка состава и технологии пролонгированных комбинированных глазных капель антимикробного действия // Современные проблемы науки и образования. 2013. № 6. С. 1015–1023.
 21. Gilman J.W., Vander Hart D.L., Kashiwagi T. Thermal decomposition chemistry of poly(vinyl alcohol) // ACS Symposium Series: Fire and Polymers II. 1995. V. 599. P. 161–185.
<https://doi.org/10.1021/bk-1995-0599.ch011>
 22. Петропавловский Г.С. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания. Ленинград: Наука, 1988. 298 с.
 23. Heller W., Bhathagar H.L., Nakagaki M. Theoretical investigations on the light scattering of spheres. XIII. The “Wavelength exponent” of differential turbidity spectra // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. № 5. P. 1163–1170. <https://doi.org/10.1063/1.1732710>
 24. El-Sakhawy M., Tohamy H.-A.S., Salama A., Kamel S. Thermal properties of carboxymethyl cellulose acetate butyrate // Cellulose Chem. Technol. 2019. V. 53. № 7–8. P. 667–675.
<https://doi.org/10.35812/CelluloseChemTechnol.2019.53.65>
 25. Дейнеко И.П. Химические превращения целлюлозы при пиролизе // Лесной журнал. 2004. № 4. С. 97–112.
 26. Котенёва И.В., Сидоров В.И., Котлярова И.А. Анализ модифицированной целлюлозы методом ИК-спектроскопии // Химия растительного сырья. 2011. № 1. С. 21–24.
 27. Goldstein I.S. Wood formation and properties / Chemical properties of wood, Editor(s): Jeffery Burley. Encyclopedia of Forest Sciences. Elsevier, 2004. P. 1835–1839.
<https://doi.org/10.1016/B0-12-145160-7/00042-9>
 28. Бочек А.М., Шевчук И.Л., Калюжная Л.М. Свойства водных растворов смесей карбоксиметилцеллюлозы разной степени ионизации с поливиниловым спиртом // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83. № 4. С. 660–665.
 29. Lopez C.G., Rogers S.E., Colby R.H., Graham P., Cabral J.T. Structure of sodium carboxymethyl cellulose aqueous solutions: A SANS and rheology study // J. Polym. Sci. B. Polym. Phys. 2015. V. 53 № 7. P. 492–501.
<https://doi.org/10.1002/polb.23657>
 30. Вишников С.А., Бызов А.А. Фазовое равновесие, структура и реологические свойства системы карбоксиметилцеллюлоза – вода // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2013. Т. 55. № 2. С. 170–175.
<https://doi.org/10.7868/S0507547513020165>
 31. Шачнева Е.Ю., Магомедова З.А., Малачиева Х.З. Изучение физико-химических свойств частиц карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) в водных растворах // Техника и технология пищевых производств. 2014. № 1. С. 152–155.
 32. Кленин В.И., Федусенко И.В., Клохтина Ю.И. Структура растворов кристаллизующихся полимеров. Влияние способа растворения // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2003. Т. 45. № 12. С. 2054–2062.
 33. Федусенко И.В., Кленин В.И., Клохтина Ю.И. Влияние механического поля на формирование надмолекулярного порядка в водных растворах поливинилового спирта // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2004. Т. 46. № 9. С. 1591–1597.
 34. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / под ред. Малкина А.Я., Папкова С.П. Москва: Химия, 1980. 280 с.
 35. Лунатов Ю.С. Коллоидная химия полимеров. Киев: Химия, 1984. 344 с.

УДК 533.7

ВЛИЯНИЕ ГОМОГЕННОЙ НУКЛЕАЦИИ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ПРОЦЕССОВ ИСПАРЕНИЯ/КОНДЕНСАЦИИ

© 2024 г. В. Ю. Левашов^{1,*}, А. П. Крюков^{1,2}, И. Н. Шишкова²

¹Институт Механики МГУ, Мичуринский проспект 1, Москва, 119192 Россия

²Национальный исследовательский университет “МЭИ”, ул. Красноказарменная 14, Москва, 111250 Россия

*e-mail: vyl69@mail.ru

Поступила в редакцию 10.11.2023 г.

После доработки 18.12.2023 г.

Принята к публикации 18.12.2023 г.

Предложен подход, основанный на прямом численном решении кинетического уравнения Больцмана, позволяющий учитывать влияние процесса гомогенной нуклеации на интенсивность переноса массы в задаче о перекоонденсации. На базе сравнения масштабов времени образования капли критического размера, а также времени распространения пересыщения показана возможность осуществлять описание рассматриваемой задачи в два этапа — без учета влияния капель на первом и с учетом на втором. Результаты расчетов показали, что в случае неподвижных капель наблюдается сильное влияние объемной конденсации на интенсивность процесса испарения/конденсации.

Ключевые слова: гомогенная нуклеация, испарение, конденсация, капли

DOI: 10.31857/S0023291224020061, **EDN:** DGSMET

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на то, что процессы испарения и конденсации различной степени интенсивности исследуются достаточно продолжительное время (см., например, [1]), модели, учитывающие все особенности этих процессов, до настоящего времени отсутствуют. Так, например, образующийся вблизи поверхности испарения пар является пересыщенным, при этом степень пересыщения (S) растет с увеличением интенсивности процесса испарения [2]. Известно, что в условиях, при которых $S > 1$, возможен процесс гомогенной нуклеации, т.е. образование зародышей новой фазы в исходной [3]. В то же время существуют условия, при которых процесс нуклеации может оказывать влияние на интенсивность испарения [4, 5].

Ниже будет показано, что состояние пара со степенью пересыщения больше 1 может возникать не только при испарении в полубесконечное пространство, как в [2], но и при реализации процесса перекоонденсации. В этом случае происходит испарение вещества с одной поверхности и его последующая конденсация на другой поверхности. Такого рода явления имеют место во время сушки различных тел, при формировании защитных покрытий элементов энергетического оборудования, при перегонке веществ в условиях пониженного давления (vacuum distillation, chemical vapor deposition).

Следует отметить, что при этом в исследуемой области могут реализовываться такие режимы движения пара, при которых применение методов механики сплошной среды становится некорректным [6]. В этой связи становится важным предложить метод, позволяющий, с одной стороны, моделировать изменение макропараметров в исследуемой области с учетом столкновений молекул пара, а с другой стороны, учитывать влияние нуклеации на интенсивность процесса.

Отсутствие информации о влиянии объемной конденсации на интенсивность массопереноса объясняется, вероятно, трудностями, возникающими при одновременном применении методов кинетической теории газов для описания процессов с испарением/конденсацией, а также подходов, позволяющих учесть образование, рост и влияние образующихся капель на параметры потока. Одним из основных уравнений кинетической теории газов является уравнение Больцмана для функции распределения молекул по скоростям. Взаимодействие образующихся в области течения капель с окружающим паром должно быть описано с учетом эволюции этой функции в рассматриваемых процессах.

В настоящей работе рассматривается подход, основанный на прямом численном решении кинетического уравнения Больцмана, учитывающий как взаимодействие пара с центрами конденсации,

так и межмолекулярные столкновения [7, 8]. При этом считаются возможными рост и уменьшение размера зародыша новой фазы в результате процессов конденсации и испарения. Процедура, позволяющая учитывать изменение функции распределения, а следовательно, и макропараметров пара, в результате взаимодействий с каплями подробно описана в [9]. С помощью предложенного подхода исследуется задача о перекоонденсации и, в частности, анализируется вопрос о влиянии центров конденсации на параметры пара в этом процессе. Цель данного исследования состоит в выяснении того, при каких условиях, допущениях и параметрах задачи, капли будут влиять на течение водяного пара.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ

Рассматривается задача об испарении и конденсации воды в присутствии центров конденсации (капель), распределенных в объеме. Схема задачи представлена на рис. 1. Исследуемая область ограничена слева и справа межфазными поверхностями, имеющими известные температуры T_{S1} и T_{S2} соответственно. Предполагается, что $T_{S1} > T_{S2}$. Заданными также считаются равновесные числовые плотности пара n_{S1} и n_{S2} , соответствующие по линии насыщения температурам левой и правой поверхностей, а также расстояние между ними. Водяной пар поступает в исследуемую область с ограничивающих границ раздела фаз. Предполагается, что в начальный момент времени расчетная область заполнена водяным паром, концентрация и температура которого равны n_{S2} и T_{S2} . Через некоторое время в исследуемой области образуются жидкие капли, размеры которых определяются степенью пересыщения пара.

Далее везде все величины приводятся в безразмерном виде. В качестве базовых приняты следующие параметры: концентрация молекул пара $n_0 = 1.015 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$, температура $T_0 = 303.0 \text{ К}$, давление $p_0 = 4242.563 \text{ Па}$, диаметр молекулы воды $d_0 = 4.6 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, средняя длина свободного пробега при n_0 и T_0 — $\lambda_0 = 1.048 \cdot 10^{-6} \text{ м}$, масштаб времени, характерный для процессов, описываемых уравнением Больцмана — $t_0 = 2.803 \cdot 10^{-9} \text{ с}$. Введение безразмерной скорости осуществляется делением на величину $u_0 = (R_g T_0)^{1/2}$, где R_g — газовая постоянная для водяного пара. Базовая величина для потока частиц — $j_0 = n_0 u_0$.

В настоящей работе изучение процессов течения пара в присутствии центров конденсации базируется на кинетическом уравнении Больцмана (КУБ), которое в одномерной нестационарной постановке имеет вид [10]:

$$\frac{\partial f_g}{\partial t} + \xi_x \frac{\partial f_g}{\partial x} = J_{gg} + J_{gp}, \quad (1)$$

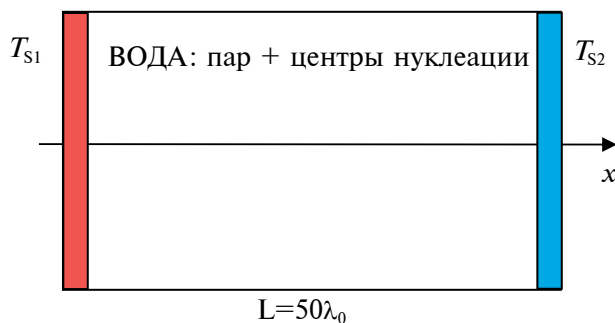


Рис. 1. Схема задачи.

где f_g — функция распределения молекул газа (пара) по скоростям, J_{gg} — интеграл столкновений, описывающий взаимодействие молекул газа между собой, J_{gp} — интеграл столкновений, описывающий взаимодействие молекул газа с каплями.

В качестве граничных условий для этого уравнения на ограничивающих исследуемую область поверхностях задается функция распределения для молекул, покидающих границы раздела фаз. В качестве таковых использовалось полумаксвелловское распределение с нулевой переносной скоростью, концентрацией и температурой для левой (n_{S1} и T_{S1}) и правой (n_{S2} и T_{S2}) поверхностей соответственно.

Безразмерные значения температур и плотностей на левой и правой поверхности имеют следующие значения: левая (горячая) поверхность: $n_{S1} = 4.298$, $T_{S1} = 1.099$; правая (холодная) поверхность: $n_{S2} = 1$, $T_{S2} = 1$.

Поскольку по постановке задачи в рассматриваемой области могут образовываться капли жидкости, размеры которых существенно больше размеров молекул водяного пара, т.е. смесь состоит из частиц различных масштабов, нахождение J_{gp} сопряжено с большими трудностями. Чтобы их избежать, в настоящей работе используется подход, позволяющий рассмотреть столкновения молекул с центрами конденсации как взаимодействие молекул с телом относительно больших размеров, в частности с его поверхностью, используя различные модели отражения молекул газа [9]. В результате решения КУБ находится функция распределения молекул по скоростям. Макропараметры: плотность, температура, давление, потоки массы, энергии и другие моменты функции распределения определяются интегрированием по трехмерному скоростному пространству.

При решении КУБ используется численная процедура, которая включает консервативную конечно-разностную аппроксимацию дифференциальной части уравнения и специальные кубатурные формулы Коробова для вычисления пятикратного

интеграла столкновений пар-пар с удовлетворительной точностью. В рамках дискретной модели предполагается, что молекулы могут иметь значения скоростей, определенные фиксированной скоростной сеткой. Основное уравнение заменяется системой большого числа (порядка нескольких сотен или тысяч) конечно-разностных уравнений с нелинейной правой частью. Более подробно метод решения КУБ представлен в [11].

Вычисление изменения функции распределения для пара в результате его взаимодействия с жидкими частицами является центральным местом предлагаемого подхода.

В рамках дискретной модели предполагается, что молекулы могут иметь значения скоростей ξ_k , определенные фиксированной скоростной сеткой. За конечный промежуток времени Δt с жидкой частицей столкнется только часть n_r от всех молекул газа n . Таким образом, функция распределения молекул по скоростям f_k будет складываться из двух частей: первая — неизменная часть f_k^n — соответствует тем молекулам, которые не успеют провзаимодействовать с центрами конденсации, вторая — f_k^r — часть функции распределения, трансформирующаяся в результате столкновения. Индекс k означает k -тую точку скоростной сетки.

$$f_k = f_k^n + f_k^r. \quad (2)$$

Количество молекул газа в единице объема, столкнувшихся с капельками в течение времени Δt , определяется выражением:

$$n_r^r = \frac{1}{4} N_p n_k \pi D_*^2 g \Delta t, \quad (3)$$

здесь $D_* = D_p + d$, D_p — диаметр жидкой частицы, d — диаметр молекулы пара, g — модуль относительной скорости движения центров конденсации и молекул пара, N_p — концентрация капель, $n_k = f_k \Delta \xi^3$ — концентрация молекул пара, обладающих скоростью ξ_k .

Из выражения (3) для количества молекул, столкнувшихся с капельками в течение времени Δt , можно определить функцию распределения f_k^r .

При взаимодействии с жидкой поверхностью центра конденсации происходит рассеивание молекул, согласно принятой модели, например, диффузной. Молекулы, имевшие до взаимодействия одинаковую скорость ξ_k , после столкновения приобретут различные скорости в соответствии с максвелловским распределением. Плотность отраженных молекул газа n^k определяется из условия непротекания (равенства падающего и отраженного потоков), которое для произвольного коэффициента конденсации β имеет следующий вид:

$$n_{отр}^k = (1 - \beta) n_r^k \frac{|\vec{\xi}_k|}{\sqrt{\frac{R_g T_p}{2\pi}}}, \quad (4)$$

где T_p — температура жидкой частицы. Аналогичная процедура должна быть выполнена для каждой точки ξ_k скоростной сетки.

Функция распределения по скоростям для молекул пара после столкновения с жидкими частицами f_k^{r*} находится в результате суммирования по всем значениям отраженных функций $f^*(\xi_n)$ для всех скоростных точек ξ_n :

$$f_k^{r*} = \sum_{n=1}^K f_n^{r*}(\xi_k), \quad (5)$$

где K — общее число точек скоростной сетки. Выражение (5) показывает, что каждая группа молекул, имеющих перед столкновением скорость ξ_n , дает свой вклад в определение функции распределения f_k^{r*} после столкновения.

Определяя по приведенному выше алгоритму f_k^{r*} , можно найти функцию распределения молекул пара по скоростям после столкновений с центрами конденсации:

$$f_k^* = f_k^n + f_k^{r*}. \quad (6)$$

В результате осуществления этой процедуры для всех скоростных точек определяется функция распределения во всем фазовом пространстве.

Предложенный подход может быть обобщен на случай, когда размеры капель меняются, причем это изменение зависит от количества молекул пара, попавших на капельку, которое определяется в ходе решения.

Если коэффициент конденсации $\beta \neq 0$, то увеличение размеров жидких частиц из-за конденсации молекул газа (пара) может оказаться существенным, что должно быть учтено при описании взаимодействия пар-капля. Одновременно с процессом конденсации размер может изменяться в результате процесса испарения. Описание этого процесса проводится аналогично испарению с межфазных границ, т.е. предполагается, что функция распределения молекул пара, покидающих поверхность капли, представляет собой полумаксвеллиан с температурой капли T_p и плотностью, соответствующей T_p по линии насыщения. При этом диаметр центра конденсации зависит от времени и определяется следующим образом:

$$D_p(t) = 2 \left\{ \frac{3}{4\pi} (V + V_m) \right\}^{\frac{1}{3}}, \quad (7)$$

$V_m = V_{конд} - V_{исп}$, где $V_{конд}$, $V_{исп}$ — объем, сконденсировавшихся и испарившихся молекул за время

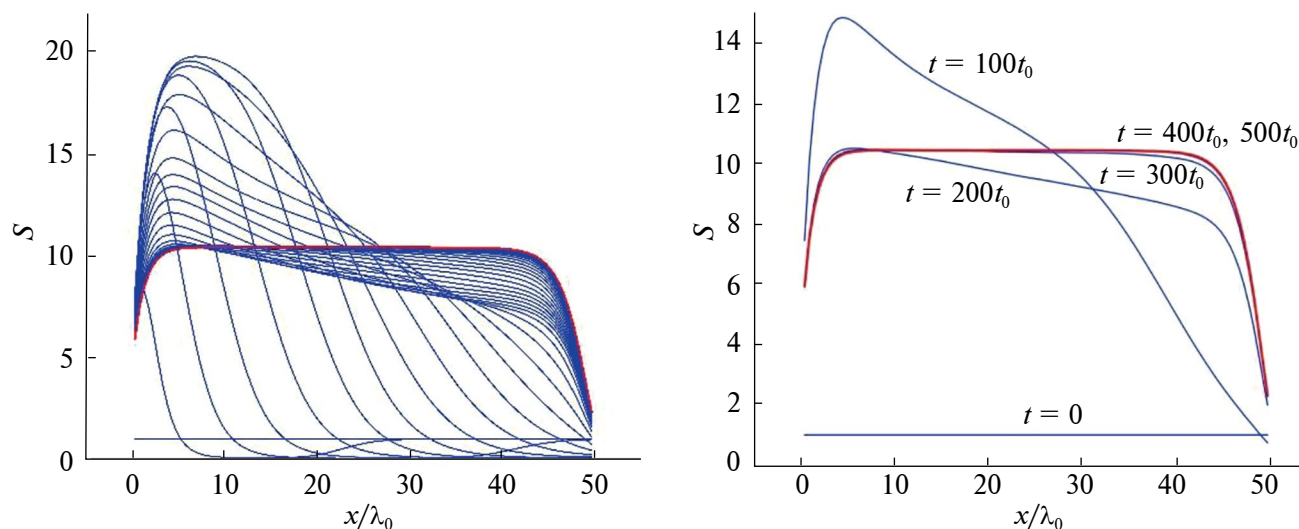


Рис. 2. Изменение степени пересыщения в различные моменты времени. (а) — интервал времени между линиями $10t_0$, (б) — интервал времени между линиями $100t_0$.

Δt соответственно, V — объем капельки на предыдущем шаге, т.е. при времени $t - \Delta t$. Таким образом, в выражение (3) должно подставляться $D^* = D_p(t) + d$ на каждом временном шаге, где d — толщина сферического слоя, объем которого равен V_m . Важно отметить, что величина V_m может быть как положительной, так и отрицательной. Это накладывает достаточно строгое условие на выбор шага по времени при решении КУБ, что добавляет сложности к численному решению кинетического уравнения Больцмана, существенно увеличивая время вычислений.

РЕЗУЛЬТАТЫ РЕШЕНИЯ

Сначала рассматривалась задача об испарении и конденсации воды без центров конденсации. Результаты для изменения степени пересыщения в различные моменты времени представлены на рис. 2. На рис. 2а приведены расчетные данные по распределению пересыщения в исследуемой области в различные моменты времени от $0t_0$ до $300t_0$ с интервалом времени $10t_0$. На рис. 2б представлены аналогичные данные, но с более крупным временным шагом ($100t_0$).

Из рис. 2а видно, что через время $10t_0$ после начала процесса вблизи «горячей» поверхности образуется область протяженностью примерно $5\lambda_0$ с максимальным значением пересыщения 8. Причем этот максимум располагается на расстоянии λ_0 от испарительной поверхности. Интересно отметить, что через интервал времени $10t_0$ максимум степени пересыщения увеличивается ($S_{\max} \approx 14$), сдвигается от поверхности испарения вправо, а сама область пересыщения расширяется. Такого

рода процесс продолжается примерно $60t_0$ после начала испарения. К этому моменту времени максимальная величина пересыщения составляет 20 и находится на координате $10\lambda_0$. Далее наблюдается уменьшение степени пересыщения вблизи горячей поверхности и ее увеличение вблизи холодной поверхности. Как видно из рис. 2, ко времени $300t_0$ в расчетной области устанавливается стационарный профиль пересыщения. При этом, начиная с момента времени $10t_0$ и до момента времени $110t_0$, в половине исследуемой области находится пар со степенью пересыщения $S > 10$. Таким образом, результаты решения задачи об испарении/конденсации подтверждают наличие пересыщения у поверхности испарения, аналогично данным [2, 12].

Данные по временным эволюциям макропараметров (плотности и температуры) в исследуемой области представлены на рис. 3. Из сравнения временного поведения пересыщения (рис. 2а) и макропараметров видно, что «фронт» пересыщения распространяется в исследуемой области медленнее, чем волна температуры и плотности. Так, например, из рис. 3 видно, что к моменту времени $30t_0$ возмущение плотности и температуры достигло холодной поверхности, а максимальное значение пересыщения находится на координате $\sim 4\lambda_0$. Координата же половины этой величины равна $\sim 10\lambda_0$.

При решении задачи о влиянии капель на интенсивность массопереноса необходимо знать время образования кластера критического размера, так как становится важным вопрос — успеет ли сформироваться кластер в исследуемой области за время существования пересыщения пара? Оценим характерное время образования кластера критического размера, точнее время роста шарообразной

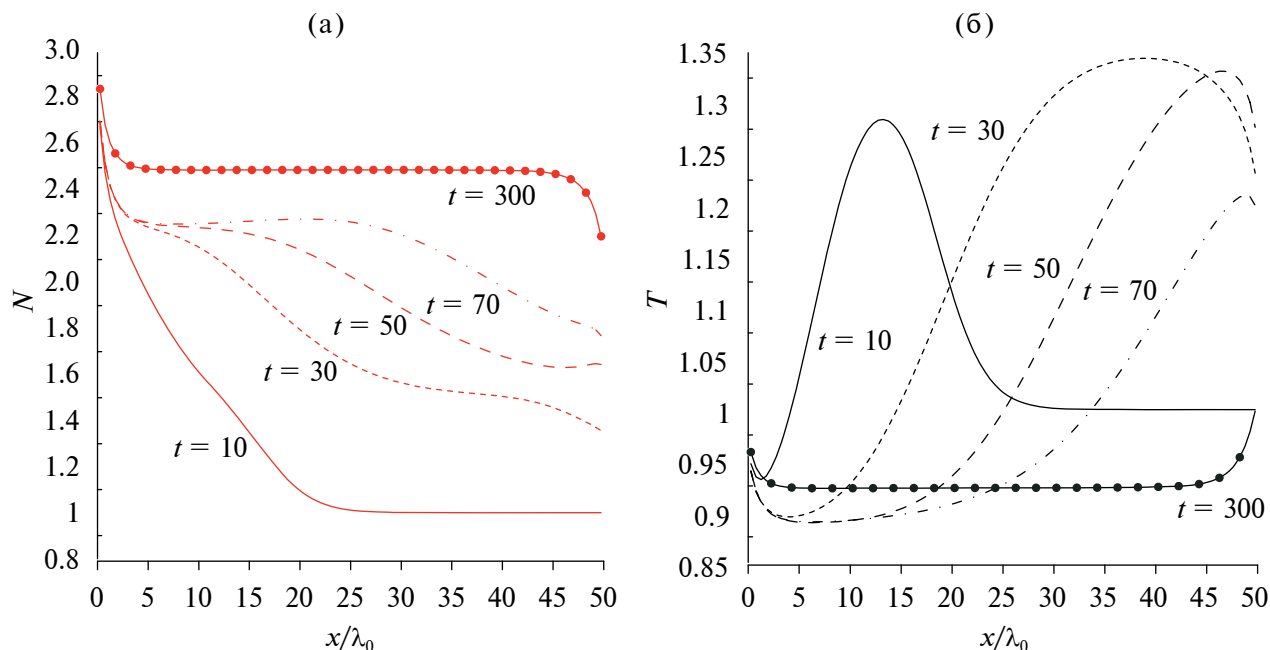


Рис. 3. Временные эволюции макропараметров в исследуемой области: (а) — плотность, (б) — температура.

капли от близкого к нулю радиуса до критического радиуса R_{cr} . Если рассматривать только поток частиц на поверхность кластера и не учитывать поток с поверхности кластера, то можно записать следующее соотношение для изменения радиуса капли во времени:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{1}{\rho_{liq}} \left(\frac{M}{N_A} \right) n \sqrt{\frac{R_g T}{2\pi}}, \quad (8)$$

где t — время, M — молярная масса, N_A — постоянная Авогадро, ρ_{liq} — плотность жидкости, T — температура газа.

Решение этого уравнения с начальным условием: при $t = 0$, $R = 0$ имеет вид:

$$R = \frac{1}{\rho_{liq}} \left(\frac{M}{N_A} \right) n \sqrt{\frac{R_g T}{2\pi}} t. \quad (9)$$

При $t = \tau$ и $R = R_{cr}$, из (2) следует:

$$\tau = \frac{\rho_{liq} N_A}{M \sqrt{\frac{R_g T}{2\pi}}} \cdot \frac{R_{cr}}{n}. \quad (10)$$

Соотношение (10) позволяет лишь оценить порядок времени формирования кластера. Для определения этой величины могут быть также использованы и другие подходы. Например, в [12] отмечается, что для образования комплекса хотя бы из двух частиц требуется время, не меньшее времени

между тройными столкновениями. В [13, 14] время образования кластера обратно пропорционально потоку частиц на единицу поверхности, причем эта величина из статьи [14] с точностью до коэффициента совпадает с выражением, используемым при получении (10).

Для оценок будем считать, что на протяжении времени $60t_0$ существует область со степенью пересыщения $S = 10$. В этом случае критический радиус может быть определен по формуле Томсона [3].

$$R_{cr} = \frac{2\sigma(T)}{\rho_{lig}(T) R_g T \ln(S)}, \quad (11)$$

здесь σ — коэффициент поверхностного натяжения.

Необходимо отметить, что использование макроскопических термодинамических величин, а как следствие, и выражения (11), для кластеров малых размеров не является корректным [13, 15]. Одним из возможных путей корректного описания процесса образования малых кластеров являются методы молекулярной динамики [16, 17]. Результаты применения молекулярно-динамического подхода к моделированию процесса гомогенной нуклеации пересыщенного пара показывают, что первоначально в исследуемой области может образовываться большое число малых кластеров, размеры которых меньше критического [18]. В то же время, поскольку сам процесс формирования кластеров не является целью настоящей работы, выражение (11) дает возможность оценить размер

кластеров, присутствующих в расчетной области на начальном этапе.

Предположим, что температура водяного пара равна средней температуре между горячей и холодной поверхностями, т.е. 318 К. Давление, соответствующее этой температуре по линии насыщения, составляет примерно 9549 Па. Так как $S = 10$, то числовая плотность $n = 2.18 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$. Критический радиус в этих условиях равен $4.2 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.

Согласно (10), время образования кластера данного радиуса составляет $\tau_1 = 4.2 \cdot 10^{-9} \text{ с}$. При этом время существования зоны пересыщения с величиной $S = 10$ составляет примерно 60 единиц, т.е. $\tau_s = 60t_0$, что соответствует размерному времени $1.7 \cdot 10^{-7} \text{ с}$. Следовательно, поскольку $\tau_s > \tau_1$, за время $60t_0$ успевают образовываться кластеры критического размера. Приведенные оценки дают основания в первом приближении считать, что к моменту времени $300t_0$ исследуемая область заполнена кластерами, размер которых определяется по стационарной степени пересыщения (красная линия на рис. 2б).

Очевидно, что в реальной ситуации процесс образования кластеров может начинаться в любой момент времени сразу же, как только степень пересыщения будет больше 1. Так, например, как видно из рис. 2а, через время $10t_0$ (в размерных величинах $t = 2.803 \cdot 10^{-8} \text{ с}$) после начала процесса испарения вблизи межфазной поверхности образуется область с максимальной степенью пересыщения $S = 8$. Если использовать выражение (10) для оценки времени образования зародыша критического радиуса при данной степени пересыщения, то можно получить, что для образования зародыша критического размера необходимо время $1.08 \cdot 10^{-7} \text{ с}$. Очевидно, что при увеличении степени пересыщения размер критического зародыша, а следовательно, и время его формирования уменьшаются, т.е. при степени пересыщения $S = 20$ могут быстро появляться кластеры малого размера, однако представление такого кластера в виде макроскопической капли и использование для него макроскопических термодинамических величин неправомерно. В этой связи в настоящей работе предложен упрощенный подход, позволяющий учитывать влияние присутствующих в области расчета капель на интенсивность переноса массы.

Таким образом, на следующем этапе предполагается, что к моменту времени $300t_0$ в области течения образовались кластеры, размеры которых определяются по выражению (11). Для расчета числа таких кластеров в единице объема можно воспользоваться формулой Френкеля–Зельдовича для скорости нуклеации [19]:

$$I = A_0 \exp \left[-\frac{A}{T^3 (\ln S)^2} \right], \quad (12)$$

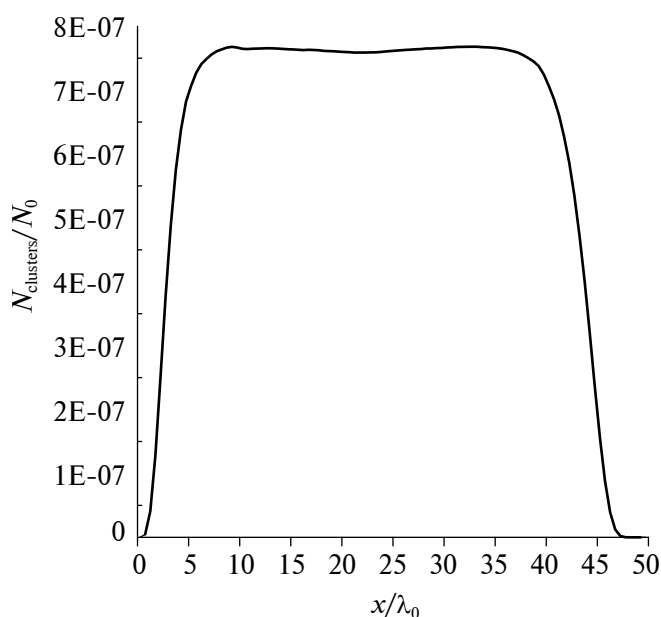


Рис. 4. Начальная числовая плотность центров нуклеации в момент времени $t = 300t_0$.

где

$$A_0 = (\beta / \rho_{liq}(T)) [p / (RT)]^2 \sqrt{2M\sigma(T)N_A^3 / \pi};$$

$$A = 16\pi N_A (\sigma(T) / R)^3 (M / \rho_{liq}(T))^2 / 3;$$

при решении данной задачи предполагалось, что коэффициент конденсации $\beta = 1$.

Выражение (12) позволяет определить число кластеров критического радиуса, образующихся в единице объема в единицу времени при известной степени пересыщения. На базе проведенных выше оценок можно считать, что время, в течение которого в исследуемой области идет процесс образования кластеров критического радиуса, составляет $t = 300t_0 = 8.409 \cdot 10^{-7} \text{ с}$. За это время, как показано на рис. 2 и 3, в исследуемой области устанавливаются не только стационарный профиль степени пересыщения, но и стационарные профили макропараметров – плотности, температуры и плотность потока массы. Начальное распределение кластеров, вычисленное по (12) для стационарного профиля степени пересыщения (рис. 2 при $t = 300t_0$), представлено на рис. 4.

Далее вычисления продолжают с учетом распределенных в объеме частиц, при этом предполагается, что температура капель постоянна и равна 1, а на их поверхностях происходят испарение и конденсация. Считается, что все молекулы пара, попадающие на поверхности капелек, прилипают к ним. Одновременно центры могут терять

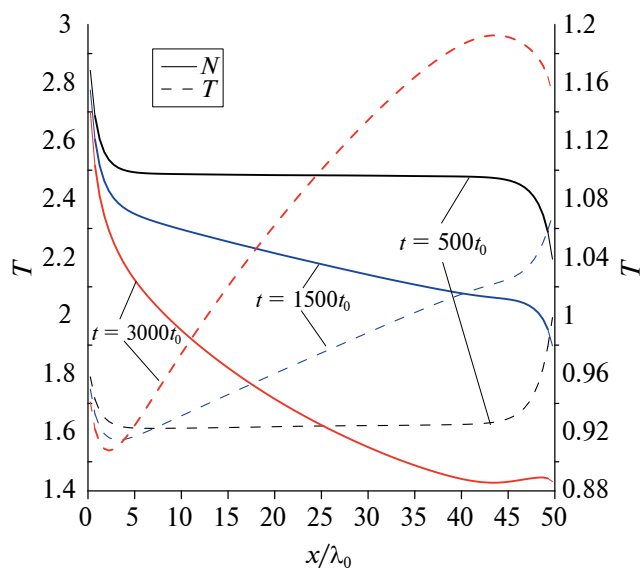


Рис. 5. Распределения концентрации пара (N) — сплошные линии, температуры (T) — пунктирные линии для различных моментов времени.

часть молекул за счет испарения, интенсивность которого соответствует температуре капель. Поскольку за единицу принята меньшая температура, то интенсивность испарения существенно ниже, чем конденсации. Это приводит к постепенному увеличению размеров капель и возрастанию влияния на течение пара. Результаты решения представлены на рис. 5–8.

Чтобы корректно интерпретировать полученные результаты, рассмотрим характерные этапы процесса и времена, которые им соответствуют. Начнем с момента образования центров конденсации. Если посмотреть на рис. 3 и 5, то можно заметить, что сначала линии плотности, температуры и потока массы идут очень близко к стационарному решению без центров конденсации. Для определенности возьмем точку в середине расчетной области $x = 25\lambda_0$. Стационарный профиль плотности N , представленный на рис. 3а, имеет характерную полку, свойственную всем задачам переконденсации. Значение плотности на этой «полке» при заданных условиях задачи равно 2.49. Через время $t_1 = 200t_0$, т. е. к моменту времени $500t_0$ числовая плотность уменьшилась на 0.4%. На 5% плотность уменьшится к моменту времени $1000t_0$. Это означает, что интервал времени до $t_2 = 800t_0$ после начала процесса конденсации на частицах необходим для того, чтобы капельки увеличились в размерах достаточно сильно и начали оказывать существенное влияние на параметры течения пара. Если в момент образования центров диаметр кластера $D_c = 9.8 \cdot 10^{-10}$ м, то

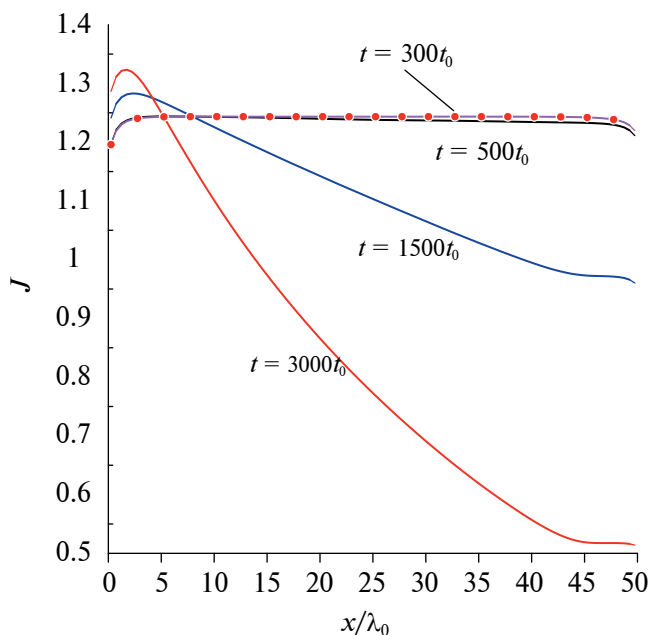


Рис. 6. Изменение массового потока вдоль координаты для различных моментов времени.

при t_1 диаметр капли $D_c = 1.51 \cdot 10^{-8}$ м, при t_2 — $D_c = 4.8 \cdot 10^{-8}$ м.

Из сравнения распределений степени пересыщения и величины плотности потока массы для моментов времени $300t_0$ и $500t_0$ (рис. 7 и 6) видно, что на протяжении $200t_0$ с момента появления капель в области расчета величина плотности потока массы вещества и степень пересыщения за это время практически не изменяются. Это обстоятельство также позволяет в первом приближении не учитывать образующиеся малые кластеры до момента установления стационарного распределения пересыщения. На рис. 6–8 распределения параметров до начала появления кластеров указаны линиями с символами «кружок».

Для оценки влияния капель на изучаемый процесс вычислим время, за которое возмущение дойдет от горячей поверхности до холодной. Поток массы, показанному линией с красными маркерами на рис. 6, соответствует безразмерная скорость $u = 0.5u_0$. Расстояние между пластинами равно $L = 50\lambda_0$. Тогда время $t_3 = 50\lambda_0 / 0.5u_0 = 100t_0$, т. е. $t_3 < t_1$. Важно отметить, что в данной модели центры конденсации являются неподвижными, а также их количество не меняется. Но если бы частицы могли двигаться вместе с потоком пара, исчезать на холодной поверхности и вновь образовываться в объеме, они не успели бы увеличить свои размеры в достаточной степени. Таким образом, полученные результаты для неподвижных капель могут быть использованы для выяснения

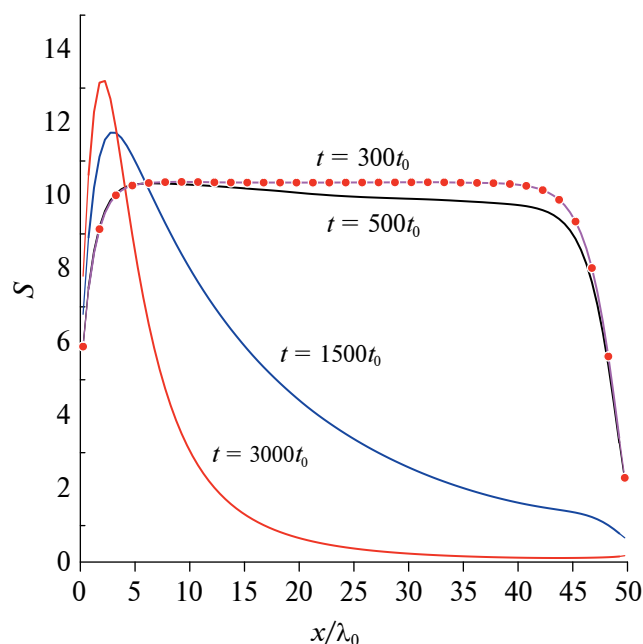


Рис. 7. Изменение степени пересыщения вдоль координаты для различных моментов времени.

степени влияния процесса гомогенной нуклеации на интенсивность испарения/конденсации в случае движущихся центров конденсации. Как показывают оценки характерных времен, а именно времени t_1 , в течение которого образовавшиеся капли не влияют на макропараметры в исследуемой области, и времени t_3 — движения пара от поверхности испарения к поверхности конденсации, влияние центров конденсации на течение пара в случае их движения со скоростью потока при $t_3 < t_1$ не наблюдалось бы.

Полученные результаты показывают, что при выбранных параметрах задачи присутствие неподвижных центров конденсации оказывает значительное влияние на течение пара в исследуемой области. Важно отметить, что для получения решения были сделаны следующие допущения: 1) неподвижность капель; 2) их неизменное количество (в качестве первого приближения) и 3) постоянство температуры частиц. Процессы коагуляции капель и наличие докритических капель в работе не рассматривались. Как отмечалось выше, первое и второе условия являются принципиальными для предложенной расчетной модели с точки зрения влияния центров конденсации на течение пара. Отказ от условия 3), очевидно, приведет к снижению воздействия капель на поток. Когда молекулы пара осаждаются на поверхности капли, ее температура растет, вместе с этим увеличивается испарение, и, соответственно, происходит уменьшение размеров. Таким образом,

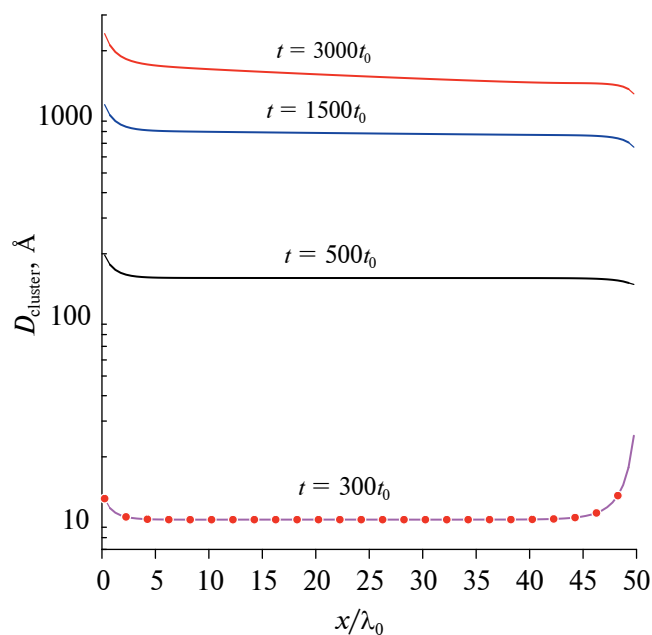


Рис. 8. Изменение диаметров кластеров вдоль координаты для различных моментов времени.

размеры центров не будут увеличиваться так сильно, как при постоянной температуре, влияние на профили плотности, температуры и потока массы станет существенно ниже.

ВЫВОДЫ

В работе представлен подход, позволяющий учитывать влияние присутствующих в исследуемой области растущих капель жидкости на интенсивность массопереноса в процессе перекоонденсации.

На базе оценок времени образования капли критического размера (примерно $4.2 \cdot 10^{-9}$ с), а также времени распространения пересыщения (примерно $1.7 \cdot 10^{-7}$ с), показано, что в первом приближении возможно осуществлять описание в два этапа: на первом из них рассматривать процесс установления стационарных параметров без учета присутствия капель, а на втором учесть их наличие.

Полученные результаты показали, что в случае неподвижных капель наблюдается сильное влияние процесса объемной конденсации на интенсивность процесса. Это обусловлено следующим фактом. Через относительно малый промежуток времени после появления капель в исследуемой области ($\approx 2.2 \cdot 10^{-6}$ с) диаметры капель за счет процесса конденсации увеличиваются примерно в 50 раз, что приводит к существенному изменению параметров течения пара.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-19-00044)

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крюков А.П., Левашов В.Ю., Жаховский В.В., Анисимов С.И. Тепло и массоперенос на межфазных поверхностях конденсат – пар // Успехи физических наук. 2021. Т. 191. № 2. С. 113–146. <https://doi.org/10.3367/UFNr.2020.04.038749>
2. Labuntsov D.A., Kryukov A.P. Analysis of intensive evaporation and condensativon // Int. J. Heat Mass Transf. 1979. V. 22. № 7. P. 989–1002. [https://doi.org/10.1016/0017-9310\(79\)90172-8](https://doi.org/10.1016/0017-9310(79)90172-8)
3. Kalikmanov V.I. Nucleation Theory. Springer Netherlands, 2013. P. 17.
4. Левашов В.Ю., Майоров В.О., Крюков А.П. Влияние гомогенной нуклеации на параметры пара вблизи поверхности испарения: упрощенный подход // Письма в Журнал технической физики. 2022. Т. 48. № 21. С. 6–9. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2022.21.53703.19342>
5. Левашов В.Ю., Майоров В.О., Крюков А.П. Изменение величины испарительного потока в результате объемной конденсации пара вблизи межфазной поверхности // Письма в Журнал технической физики. 2023. Т. 49. № 10. С. 9–12. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2023.10.55426.19532>
6. Kryukov A.P., Podcherniaev O., Hall P.H., Plumley D.J., Levashov V.Yu., Shishkova I.N. Selective water vapor cryopumping through argon // Journal of Vacuum Science and Technology A. 2006. V. 24. № 4. P. 1592–1596. <https://doi.org/10.1116/1.2194928>
7. Крюков А.П., Левашов В.Ю., Шишкова И.Н. Исследование течений газопылевой смеси методами молекулярно-кинетической теории // Инженерно-физический журнал. 2002. Т. 75. № 4. С. 12–17.
8. Шишкова И.Н., Ястребов А.К. Испарение и конденсация при наличии наночастиц в объеме пара // Коллоидный журнал. 2015. Т. 77. № 5. С. 669–675. <https://doi.org/10.7868/S0023291215050171>
9. Крюков А.П., Левашов В.Ю., Шишкова И.Н. Течение пара при наличии процессов испарения-конденсации на твердых частицах // Прикладная механика и техническая физика. 2004. Т. 45. № 3. С. 119–128.
10. Коган М.Н. Динамика разреженного газа. М.: Наука, 1967. 440 с.
11. Аристов В.В., Черемисин Ф.Г. Прямое численное решение кинетического уравнения Больцмана. М: Вычислительный Центр РАН. 1992.
12. Анисимов С.И., Имас Я.А., Романов Г.С., Ходыко Ю.В. Действие излучения большой мощности на металлы. М.: Наука, 1970. 272 с.
13. Фисенко С.П. Микроструктура поля пересыщения при гомогенной нуклеации в парогазовой смеси // Журнал технической физики. 2013. Т. 83. № 5. С. 35–40. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2022.21.53703.19342>
14. Feder J., Russell K.C., Lothe J., Pound G.M. Homogeneous nucleation and growth of droplets in vapours // Advances in Physics. 1996. V. 15. № 57. P. 111–178. <https://dx.doi.org/10.1080/00018736600101264>
15. Жуховицкий Д.И. Теория гомогенной нуклеации с поправкой на размер кластеров // Теплофизика высоких температур. 1994. Т. 32. № 2. С. 261–266.
16. Zhukhovitskii D.I. Molecular dynamics study of cluster evolution in supersaturated vapor // The Journal of Chemical Physics 1995. V. 103. № 21. P. 9401–9407. <https://doi.org/10.1063/1.470000>
17. Diemand J., Angelil R., Tanaka K.K., Tanaka H. Large scale molecular dynamics simulations of homogeneous nucleation // The Journal of Chemical Physics 2013. V. 139. № 7. P. 074309. <https://doi.org/10.1063/1.4818639>
18. Терешкин В.С., Левашов В.Ю. Молекулярно-динамический подход к исследованию гомогенной нуклеации // Проблемы газодинамики и тепломассообмена в энергетических установках: Тезисы докладов XXIV Школы-семинара молодых ученых и специалистов под руководством академика А.И. Леонтьева, посвященная 100-летию академика В.Е. Алемасова. Казань. ООО ПК «Астор и Я». 2023. С. 152–153.
19. Стернин Л.Е. Основы газодинамики двухфазных течений в соплах. М.: Машиностроение, 1974.

ЗАВИСИМОСТЬ СТРУКТУРЫ СЕГРЕГАЦИЙ ОТ ИЗБЫТОЧНОГО ОБЪЕМА МЕЖКРИСТАЛЛИТНЫХ ГРАНИЦ

© 2024 г. С. Л. Ломаев^{1,*}, Л. С. Васильев¹

¹Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН,
ул. им. Татьяны Барамзиной, 34, Ижевск, 426067 Россия

*e-mail: lomaevst@udman.ru

Поступила в редакцию 01.10.2023 г.

После доработки 21.11.2023 г.

Принята к публикации 30.11.2023 г.

В работе анализируются нелинейные эффекты, связанные с влиянием избыточного объема межкристаллитных границ на структуру сегрегаций примесных атомов в поликристаллах. Показано, что изотерма адсорбции может описывать неоднородности в распределении атомов примеси в плоскости межкристаллитной границы. Это указывает на существование центров адсорбции на внутренних границах поликристаллов. Приведено доказательство того, что избыточный объем межкристаллитных границ является основным параметром, определяющим величину сегрегаций примеси на границах.

Ключевые слова: сегрегации, межкристаллитные границы, избыточный объем, изотерма адсорбции

DOI: 10.31857/S0023291224020079, **EDN:** DGIUZX

ВВЕДЕНИЕ

Развитие П.А. Ребиндером учения о влиянии адсорбционных явлений на процессы пластического деформирования и разрушения металлов [1] в значительной мере стимулировало интерес к исследованию механизмов сегрегаций примесных элементов на межкристаллитных и межфазных границах поликристаллических сплавов. Использование теории адсорбции на межкристаллитных границах поликристаллов [2] совместно с теориями дефектов кристаллической структуры [3], теорией межкристаллитных границ [4] и физической теорией разрушения [5] заложило основу для исследования таких сложных явлений, влияющих на прочность сплавов, как хрупко-вязкий переход, необратимая и обратимая отпускная хрупкость, хладноломкость и ряд других процессов, определяющих пластические свойства сплавов [6, 7].

Вместе с тем существует ряд причин, по которым состояние теории адсорбционных явлений на внутренних поверхностях раздела в поликристаллах в настоящее время не соответствует всем требованиям прикладных исследований.

Во-первых, основная модель современной теории адсорбции на межкристаллитных и межфазных границах сводится к рассмотрению сегрегаций как однородного по химическому составу слоя постоянной толщины, обогащенного вдоль всей плоскости границы [2, 8–11]. Однако эта модель

находится в противоречии с базовыми моделями теории структуры межкристаллитных границ, согласно которым границы имеют периодическую химически неоднородную структуру [4].

Во-вторых, в отличие от внешних границ кристаллов внутренние границы генерируют достаточно высокие уровни внутренних напряжений. В области максимальных значений сегрегации примесей на таких границах величина деформаций кристаллической решетки намного превышает значения, которые можно исследовать в рамках линейной теории упругости. Однако в большинстве применяемых моделей структуры сегрегаций на межкристаллитных границах сейчас используют оценки полей напряжений, полученные в линейной теории [3, 4].

В дополнение к сказанному отметим, что поведение атомов примеси, объем которых не равен объему атомов основного элемента сплава, существенно зависит от локальных изменений объема в кристаллической решетке. Известно, что межкристаллитные границы создают периодические изменения атомной плотности и, соответственно, атомного объема. В результате в плоскости границы возникает среднее значение объемной деформации $\epsilon_0 > 0$ [12]. Эта деформация приводит к увеличению объема поликристалла на величину $\delta V = n_s \Omega_0 \epsilon_0 S$, где n_s — плотность атомов на единицу поверхности границы, Ω_0 — атомный объем

материала в отсутствии границы, S — площадь границы. Величину δV принято называть избыточным объемом границы. В работе [12] показано, что в рамках нелинейной теории деформаций границ со значением $\epsilon_0 = 0$ не существует. Следовательно, при $\epsilon_0 \rightarrow 0$ величина сегрегации примеси на междокристаллитных границах должна уменьшаться до нуля. Таким образом, избыточный объем оказывается одним из основных параметров, определяющих величину адсорбции примесей на внутренних поверхностях поликристаллов. Важно также отметить, что проблема существования избыточного объема может быть решена только в рамках нелинейной теории деформаций [12, 14].

Цель работы состоит в анализе влияния избыточного объема на структуру сегрегаций на междокристаллитных границах.

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ СЕГРЕГАЦИЙ НА МЕЖДОКРИСТАЛЛИТНЫХ ГРАНИЦАХ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ

Структура сегрегаций на междокристаллитных границах определяется минимумом термодинамического потенциала сплава в определенных внешних условиях. При постоянной температуре наиболее удобной для анализа является свободная энергия F :

$$F\{c\} = H\{c\} - TS\{c\}, \quad (1)$$

здесь T — абсолютная температура, $H\{c\}$ и $S\{c\}$ — энергия и энтропия сплава. Фигурные скобки в выражении (1) указывают на функциональную зависимость соответствующих величин от распределения концентрации примеси $c(\mathbf{r})$ по объему сплава, $\mathbf{r}$ — радиус-вектор пространства, занимаемого сплавом.

Для примера рассмотрим энергию двойного сплава замещения А–В. Атомы основного элемента обозначим символом А, атомы примеси или легирующего элемента — символом В. В этом случае энергию сплава можно представить в следующем виде [13]:

$$H\{c\} = H_0 + W_g + W_{cc}^{el} + U_{cc} + U_{gc}^{ch} + W_{gc}^{el}, \quad (2)$$

здесь H_0 — постоянная величина, не зависящая от положений атомов, W_g — упругая энергия системы междокристаллитных границ, возникающая за счет деформационных полей, генерируемых границами, W_c^{el} — энергия упругого взаимодействия атомов примеси, связанная с деформационными полями, существующими вокруг атомов примеси из-за различий атомных размеров [14]. При анализе структуры сегрегаций в сплавах замещения влиянием этих слагаемых можно пренебречь [14].

Четвертое слагаемое в выражении (2) равно энергии электростатического взаимодействия атомов примеси (энергии смешения):

$$U_{cc} = \frac{n_0^2}{2} \iint_V \tilde{U}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') c_m(\mathbf{r}) c_m(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (3)$$

где

$$\begin{aligned} \tilde{U}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = & \tilde{W}_{AA}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \\ & + \tilde{W}_{BB}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - 2\tilde{W}_{AB}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \end{aligned} \quad (4)$$

— потенциал энергии смешения, n_0 — плотность атомов сплава в недеформированном состоянии. Величины $\tilde{W}_{IJ}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \{I, J = A, B\}$ в формулах (3), (4) обозначают потенциалы взаимодействия атома сорта I , находящегося в точке $\mathbf{r}$ объема сплава V с атомом сорта J , находящимся в точке $\mathbf{r}'$ этого объема. Верхний знак «~» у некоторых потенциалов означает, что при их интегрировании по объему кристаллической решетки должна быть исключена точка $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$, поскольку относящиеся к ним атомы всегда находятся в разных узлах решетки. Слагаемое

$$U_{gc}^{ch} = n_0 \iint_V \Delta W_{AB}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \Delta n(\mathbf{r}) c_m(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (5)$$

равно энергии электростатического взаимодействия междокристаллитных границ с примесными атомами сплава, где $\Delta n(\mathbf{r})$ — изменение атомной плотности, вносимое границами кристаллитов в поликристалл без учета упругой релаксации,

$$\Delta W_{AB}(\mathbf{r}) = W_{AB}(\mathbf{r}) - W_{AA}(\mathbf{r}). \quad (6)$$

Величина

$$W_{gc}^{el} = -n_0 \iint_V w_{gc}^{el}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') c_m(\mathbf{r}) \Delta n(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (7)$$

представляет собой энергию упругого взаимодействия междокристаллитных границ с атомами примеси. Здесь

$$\begin{aligned} w_{gc}^{el}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = & \eta n_0^2 \int_V W_{AA}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'') \times \\ & \times \Delta W_{AB}(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}') d\mathbf{r}'' \end{aligned} \quad (8)$$

— потенциал упругого взаимодействия элемента нерелаксированной междокристаллитной границы с атомом примеси, $\eta = 1/(\lambda + 2\mu)$, λ и μ — упругие модули Ляме.

Изменение атомной плотности $\Delta n(\mathbf{r})$, входящее в формулы (5), (7), зависит от распределения объемной деформации $\epsilon_V(\mathbf{r})$, вносимой междокристаллитными границами в поликристалл: $\epsilon_V(\mathbf{r}) = (V(\mathbf{r}) - V_0)/V(\mathbf{r})$. Здесь $V(\mathbf{r})$ — объем поликристалла в малой окрестности точки $\mathbf{r}$ в отсутствии упругого поля, V_0 — объем идеальной решетки

с тем же количеством атомов А. Следовательно: $\Delta n(\mathbf{r}) = -n_0 \varepsilon_V(\mathbf{r})$.

Энтропию сплава в приближении среднего поля удобно представить в следующем виде:

$$S\{c\} = S_0 - k_B n_0 \int_V \{c(\mathbf{r}) \ln[c(\mathbf{r})] + [1 - c(\mathbf{r})] + \ln[1 - c(\mathbf{r})]\} d\mathbf{r}. \quad (9)$$

Здесь S_0 — константа. Выражение (9) определяет конфигурационную часть энтропии сплава, наиболее значимую при изучении структуры адсорбционных слоев на межкуристаллитных границах поликристаллов.

При заданном расположении межкуристаллитных границ в изотермических условиях равновесное распределение $c(\mathbf{r})$ по объему поликристалла вычисляется из условия термодинамического равновесия сплава:

$$\delta F\{c(\mathbf{r})\} / \delta c(\mathbf{r}) = 0. \quad (10)$$

В левой части уравнения (10) стоит функциональная производная от свободной энергии $F\{c(\mathbf{r})\}$ по вариациям распределения концентрационного поля $c(\mathbf{r})$.

При произвольном расположении межкуристаллитных границ уравнение (10) может иметь достаточно сложный вид. Поэтому для простоты изложения рассмотрим незамкнутую плоскую межкуристаллитную границу общего типа в неограниченном сплаве. Вдали от такой границы концентрацию примеси будем считать равной средней концентрации c_0 . В этом случае уравнение (10) приобретает наиболее простой вид [13]:

$$\ln \left\{ \frac{c(\mathbf{r})}{1 - c(\mathbf{r})} \right\} - \ln \left\{ \frac{c_0}{1 - c_0} \right\} = \frac{n_0}{k_B T} \int_V d\mathbf{r}' \{ [\Delta W_{AB}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - w_{gc}^{el}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')] \times \\ \times \varepsilon_V(\mathbf{r}') - \tilde{U}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \Delta c(\mathbf{r}') \}. \quad (11)$$

Здесь $\Delta c(\mathbf{r}) = c(\mathbf{r}) - c_0$ — избыток концентрации в точке $\mathbf{r}$. При заданных потенциалах межатомных взаимодействий и фиксированном распределении плотности избыточного объема в сплаве это уравнение полностью определяет структуру сегрегаций примеси на любой плоской неограниченной межкуристаллитной границе.

АНАЛИЗ ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ РЕШЕНИЙ УРАВНЕНИЯ (11)

Уравнение (11) представляет собой сложное интегральное уравнение относительно функции

$c(\mathbf{r})$, описывающей микроскопическую структуру сегрегаций. Использование его при экспериментальных исследованиях практически невозможно, поскольку в подинтегральную часть этого уравнения входят ряд потенциалов межатомных взаимодействий, которые, как правило, неизвестны для большинства сплавов [14]. Между тем с помощью уравнения (11) можно получить ряд полезных соотношений, позволяющих проводить экспериментальные исследования без использования конкретного вида потенциалов межатомных взаимодействий в любых сплавах (см. ниже).

Однако, прежде чем приступить к решению этой задачи, необходимо проверить, действительно ли характер решений уравнения (11) соответствует наблюдаемым в экспериментах особенностям структуры сегрегаций в сплавах. Для этого можно использовать любую удобную для проведения расчетов модель, правильно описывающую характерные особенности поведения потенциалов межатомных взаимодействий в пространстве. Для примера рассмотрим модель Морзе [13]:

$$W_{AA}(r) = e_{AA} \{ e^{-2\beta_{AA}(r-r_{0,AA})} - 2e^{-\beta_{AA}(r-r_{0,AA})} \}, \quad (12)$$

$$W_{AB}(r) = e_{AB} \{ e^{-2\beta_{AB}(r-r_{0,AB})} - 2e^{-\beta_{AB}(r-r_{0,AB})} \}. \quad (13)$$

Здесь: e_{AA} и e_{AB} — энергетические параметры, определяющие глубину потенциальной ямы при взаимодействии пар АА и АВ атомов, величины β_{AA} и β_{AB} — задают радиусы эффективного взаимодействия в этих парах, $r_{0,AA}$ и $r_{0,AB}$ — параметры, определяющие соответствующие равновесные расстояния между атомами.

Потенциалы (12), (13) имеют достаточно простой вид и удобны для проведения любых промежуточных оценок теории. Важно отметить, что уравнение (11) имеет универсальный характер и не зависит от конкретного вида потенциалов межатомных взаимодействий. Его решения зависят от конкретной модели используемых потенциалов. Однако для оценки основных тенденций в поведении сегрегаций вблизи межкуристаллитных границ высокая точность в задании потенциалов межатомных взаимодействий не имеет смысла, потому что, во-первых, потребует весьма сложных обоснований выбора потенциалов для конкретных сплавов, что не является целью данной работы, во-вторых, значительно усложнит оценки, не внося никаких принципиальных изменений в поведение сегрегаций вблизи межкуристаллитных границ.

Поэтому для сплавов на основе железа были выбраны значения: $e_{AA} = 0.6687 \cdot 10^{-19}$ Дж, $\beta_{AA} = 1.3885 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-1}$ и $r_{0,AA} = 2.845 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ [13]. Потенциалы взаимодействия для разноименных атомов в сплавах в большинстве случаев либо неизвестны

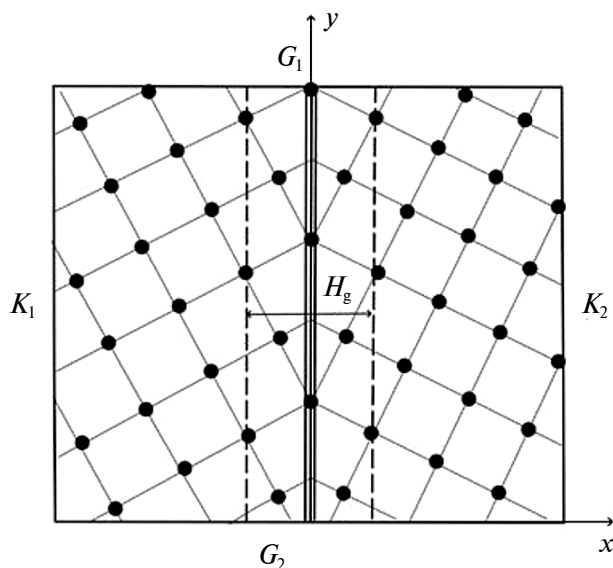


Рис. 1. Периодическая атомная структура специальной границы G_1G_2 между кристаллитами K_1 и K_2 в простой кубической решетке толщиной H_g . Граница лежит в координатной плоскости yoZ , ось Ox направлена перпендикулярно границе.

совсем, либо известны с большими погрешностями. Поэтому при их выборе можно ограничиться лишь общими физическими предположениями. А именно, будем считать, что атомы примеси имеют больший размер, чем у атомов железа, это соответствует тому, что $r_{0,AB} > r_{0,AA}$ и $\beta_{AB} > \beta_{AA}$. Из экспериментов известно, что распределение концентрации таких атомов в объеме сплава имеет на границах вид сгущения колоколообразной формы [2].

Для проведения расчетов рассмотрим плоскую специальную границу наклона в простой кубической решетке, в прямоугольной декартовой системе координат $\{x, y, z\}$. Расположим ее в плоскости $\{z, 0, y\}$, ортогональной рисунку (рис. 1). В этой системе координат радиус вектор $\mathbf{r}$ удобно представить в виде:

$$\mathbf{r} = \rho + \mathbf{y}, \quad (14)$$

здесь $\rho = \{x, z\}$ — радиус-вектор, лежащий в плоскости $\{x, 0, z\}$, ортогональной оси Oy , плоскости рисунка и плоскости межкуристаллитной границы. На рис. 1 схематично показана атомная структура одного из видов межкуристаллитной границы. Из него видно, что изменения атомной плотности $\Delta_n(\mathbf{r})$ вдоль границы G_1G_2 и, следовательно, величина объемной деформации $\epsilon_v(\mathbf{r}) = \epsilon_v(\rho + \mathbf{y})$, входящей в уравнение (11), зависят от переменной y . Это означает, что распределение примеси $c(\mathbf{r})$ в левой части уравнения (11) также будет зависеть от

переменной y , т.е. будет неоднородным не только в плоскости $\{x, 0, z\}$, но и в плоскости границы $\{z, 0, y\}$:

$$c(\mathbf{r}) = c(\rho, y). \quad (15)$$

Поэтому анализ решений уравнения (11) удобно проводить в два этапа. На первом этапе следует зафиксировать значение координаты y . Тогда распределение концентрации примеси будет определяться расстоянием вдоль оси x от границы (рис. 2) [13]. На втором этапе следует зафиксировать значение координаты x . Тогда распределение концентрации примеси будет определяться расстоянием вдоль оси y , лежащей в плоскости границы.

Перебирая в этом случае разные значения x , можно построить объемное неоднородное распределение примеси в пространстве вблизи границы (рис. 2). Полученные результаты показывают, что распределение примеси вдоль межкуристаллитных границ неоднородно и соответствует неоднородностям в периодической атомной структуре границ. Это означает, что адсорбция примеси на межкуристаллитных границах носит избирательный характер: т.е. на межкуристаллитных границах могут существовать центры адсорбции, разные для атомов примеси различного химического состава.

Основной вывод, который можно сделать из анализа решений, представленных на рис. 2, состоит в том, что уравнение (11) при достаточно правдоподобных предположениях о характере межатомных взаимодействий в сплавах может описывать форму структуры сегрегаций примеси на межкуристаллитных границах, вполне согласующуюся с известными экспериментальными наблюдениями [2].

Новое, что удалось получить при проведении расчетов с помощью уравнения (11), состоит в том, что структура сегрегаций в плоскости границы оказывается также неоднородной: она может испытывать периодические изменения в соответствии с периодом атомной структуры границы (совместно рис. 1 и рис. 3).

МОДЕЛЬ МЕЖКРИСТАЛЛИТНОЙ СЕГРЕГАЦИИ КАК ПРИМЕСНОГО СЛОЯ ПОСТОЯННОЙ ТОЛЩИНЫ

Решения уравнения (11), показанные на рис. 2, имеют определенные недостатки с точки зрения физики. Из графиков видно, что атомы примеси в сегрегации сосредоточены в тонком однородном слое, ширина которого оказывается меньше среднего размера атома примеси $r_{0,AB}$. Это означает, что модель не учитывает реальных размеров атомов. Дело в том, что ширина слоя, занимаемого атомами, не может быть меньше размера этих атомов.

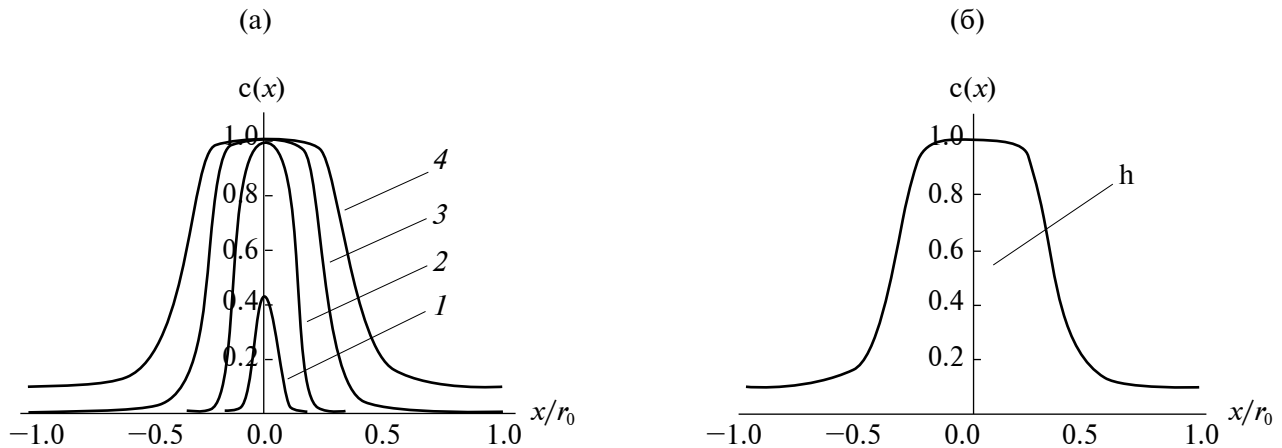


Рис. 2. Зависимость распределения атомов примеси от расстояния x до поверхности межкусталлитной границы наклона в двойном сплаве на основе железа для различных значений концентрации примеси c_0 в объеме кристаллитов: а) 1 – $c_0 = 10^{-6}$, 2 – $c_0 = 10^{-4}$, 3 – $c_0 = 10^{-2}$, 4 – $c_0 = 10^{-1}$, $r_0 = r_{0,AB}$; б) метод определения толщины слоя сегрегации H_S из решения уравнения (11). Пояснения в тексте.

Отметим также, что решения уравнения (11) очень чувствительны к точности определения потенциалов межатомных взаимодействий, поскольку зависят от их разности, и при малых изменениях параметров этих потенциалов форма линии сегрегации может существенно измениться. Это существенно затрудняет проведение экспериментальной проверки теории.

Из графика, представленного на рис. 2б, видно, что среднее значение ширины слоя сегрегации H_S с достаточной степенью точности можно считать постоянной и равной ширине h пика концентрации примеси, вычисленной на половине его высоты (рис. 2б). Поэтому, если значение величины H_S определено из уравнения (11), то для сравнения теории с экспериментом достаточно с помощью этого уравнения получить изотерму адсорбции в приближении слоя постоянной ширины.

Для этого полагая $c(x, y) = c_g(y)$, если переменная x находится внутри интервала $[-H_S/2, H_S/2]$, и считая $c(x, y) = c_0$, если переменная y находится вне этого интервала, проведем интегрирование уравнения (11) по переменной $x \in [-\infty, \infty]$. В результате получим:

$$\ln \left\{ \frac{c_g(y)}{1 - c_g(y)} \right\} - \ln \left\{ \frac{c_0}{1 - c_0} \right\} = -\frac{\Delta G(y)}{kT}, \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \Delta G(y) = & p(y)\alpha\Omega_A - \\ & - \frac{(\lambda + 2\mu)H_g}{n_0H_S} \varepsilon_0 \alpha(1 + \beta) + 2u_m \{\bar{c}_g - c_0\}, \end{aligned} \quad (17)$$

здесь $p(y)$ – функция распределения давления вдоль межкусталлитной границы; ε_0 – избыточный

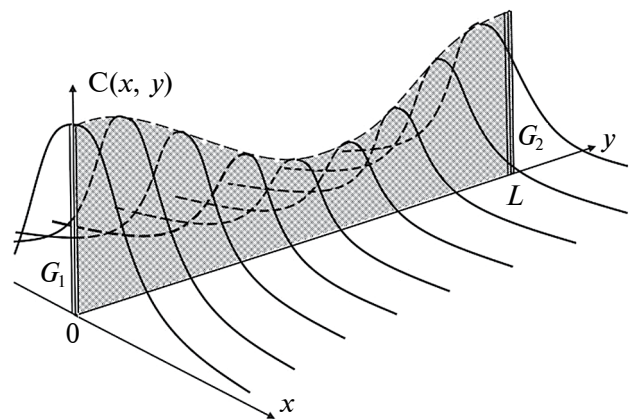


Рис. 3. Структура адсорбционного слоя в плоскости межкусталлитной границы.

объем границы; α и β – коэффициенты примесного и вакансионного расширения объема сплава соответственно; u_m – энергия смещения на 1 атом; $\bar{c}_g$ – среднее значение концентрации примеси в слое H_S .

СРАВНЕНИЕ ТЕОРИИ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Выражения (16), (17) определяют уравнение изотермы адсорбции, определяющей неоднородную структуру сегрегации примеси в плоскости симметричной межкусталлитной границы наклона. Аналогичное выражение, полученное в ряде термодинамических моделей, в которых не учитывается атомная структура границ, имеет следующий вид [2, 7–11]:

$$\ln \left\{ \frac{\bar{c}_g}{1 - \bar{c}_g} \right\} - \ln \left\{ \frac{c_0}{1 - c_0} \right\} = -\frac{\Delta \bar{G}}{kT}, \quad (18)$$

где $\Delta \bar{G}$ — постоянная величина, равная энергии сегрегации Гиббса; $\bar{c}_g$ — введенное ранее среднее значение концентрации примеси в слое. Формально уравнение (18) имеет только внешнее сходство с изотермой (16), здесь следует учесть, что в термодинамических моделях типа (18) сегрегация примеси однородна вдоль поверхности межкуристаллитной границы.

В связи с этим необходимо отметить, что большинство имеющихся в настоящее время экспериментальных данных по сегрегациям атомов примеси на межкуристаллитных границах получены именно для уравнения (18) и величин $\Delta \bar{G}$ [2]. Прямая экспериментальная проверка уравнений (16), (17) пока не проводилась из-за значительных трудностей, связанных с анализом неоднородностей химического состава сплавов в плоскости межкуристаллитных границ. Однако косвенное сравнение представленной теории с экспериментом можно провести с достаточно высокой точностью, поскольку уравнения (16), (17) позволяют получить выражение (18) и соответствующие ему экспериментальные значения $\Delta \bar{G}$.

Для этого с помощью формул (16), (17) можно рассчитать неоднородное распределение концентрации примеси $c_g(x)$ в плоскости выбранной границы. Усреднив это распределение по площади границы, получим среднее значение концентрации атомов примеси в сегрегации $\bar{c}_g$. Подставив полученное значение $\bar{c}_g$ в формулу (18), можно вычислить теоретическое значение величины $\Delta \bar{G}$, соответствующее заданной температуре, значению c_0 и структурным параметрам межкуристаллитной границы. Соответствие между вычисленным значением величины $\Delta \bar{G}$ и его измеренным значением может служить основой для экспериментальной проверки предложенной теории.

Расчеты величины $\Delta \bar{G}$ по предложенному методу были проведены для двойных сплавов на основе железа с различными легирующими элементами замещения, для которых имеются надежно установленные экспериментальные данные [2]. Для примера были рассмотрены сегрегации элементов P , S , Sn и Ni на симметричной границе наклона с углом разориентации кристаллитов $K1$ и $K2$ $\theta \approx \pi/6$.

При использовании предлагаемого метода расчета для двойных сплавов железа при $T = 1000$ К были получены теоретические значения: $\Delta \bar{G}_{Ni} \approx -12.5$ КДж/моль и $\Delta \bar{G}_P \approx -40.8$ КДж/моль. Экспериментальные данные, приведенные в работе [2], дают $\Delta \bar{G}_{Ni} \approx -12$ КДж/моль и $\Delta \bar{G}_P \approx -38$ КДж/моль соответственно. Аналогич-

ный расчет величины $\Delta \bar{G}$ для сегрегаций элементов S и Sn в сплавах с железом дает теоретические значения: $\Delta \bar{G}_S \approx -46.5$ КДж/моль и $\Delta \bar{G}_{Sn} \approx -56.3$ КДж/моль. Экспериментальные значения равны: $\Delta \bar{G}_S \approx -51$ КДж/моль и $\Delta \bar{G}_{Sn} \approx -58$ КДж/моль соответственно [2].

Полученные результаты позволяют утверждать, что уравнение изотермы адсорбции (16) хорошо согласуется с имеющимися экспериментальными данными и с основными физическими представлениями об адсорбции примесных атомов на межкуристаллитных границах.

ВЛИЯНИЕ ИЗБЫТОЧНОГО ОБЪЕМА НА СТРУКТУРУ СЕГРЕГАЦИЙ

Рассмотрим влияние избыточного объема границы ϵ_0 на структуру сегрегации примеси и общий вид изотермы адсорбции на межкуристаллитных границах. Явный вид функции $\epsilon_V(\mathbf{r})$ в координатах (x, y, z) представим в виде ряда Фурье:

$$\epsilon_V(y) = \epsilon_0 + \sum_{m>0} a_m(\theta) \sin\left(\frac{4\pi m}{l} y\right), \quad (19)$$

здесь θ — угол наклона кристаллитов; $l = a/\sin(\theta/2)$ — период структуры границы по оси y ; a — параметр кристаллической решетки. Амплитуда

$$a_m(\theta) = -\frac{4a \sin\{2\pi m \sin^2(\theta/2)\}}{(2\pi m)^2 H_g \sin(\theta) \sin(\theta/2)}, \quad (20)$$

здесь $H_g \sim a$ — геометрическая толщина границы. Локальные изменения объема должны приводить к изменениям давления в объеме слоя. В нелинейной теории связь давления с объемной деформацией может быть представлена в следующем виде [12, 13]:

$$p(y) \approx -K_0 \{\epsilon(y) + 2\gamma \epsilon_V^2(y)\}, \quad (21)$$

здесь γ — постоянная Грюнайзена. В условиях механического равновесия границы суммарное давление по периоду границы должно быть равно нулю [12]. Это дает условие, налагаемое на коэффициенты разложения Фурье:

$$\epsilon_0 = \frac{\gamma}{2} \sum_{m>0} a_m^2(\theta). \quad (22)$$

Из выражений (19)–(22) находим, что при $\epsilon_0 \rightarrow 0$ величины $\{a_m(\theta), \epsilon_V(y), p(y)\} \rightarrow 0$. В этом случае уравнение (16) имеет решение $c_g(y) = c_0$ даже при $u_m \neq 0$.

Таким образом, сегрегация примеси на межкуристаллитной границе исчезает при обращении в нуль избыточного объема границы.

ВЫВОДЫ

1. Избыточный объем границы является определяющим параметром теории адсорбции примесей на внутренних границах поликристаллов.

2. Величина избыточного объема межкристаллитных границ определяется нелинейными взаимодействиями деформационных полей в сплавах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания Министерства образования и науки РФ (№ ВВ_2021_121030100003 7).

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лихтман В.И., Шукин Е.Д., Ребиндер П.А. Физико-химическая механика металлов. Адсорбционные явления в процессах деформации и разрушения металлов. М.: АН СССР, 1962.
2. Lejcek P. Grain Boundary Segregation in Metals. Springer Science & Business Media, 2010. Т. 136.
3. Келли А., Гровс Г. Кристаллография и дефекты в кристаллах. М.: Мир, 1974.
4. Орлов А.Н., Перевезенцев В.Н., Рыбин В.В. Границы зерен в металлах. М.: Металлургия, 1980.
5. Владимиров В.И. Физическая природа разрушения металлов. М.: Металлургия, 1984.
6. Штремель М.А. Прочность сплавов. Ч. 2. Деформация. М.: МИСИС, 1997.
7. Архаров В.И. О межкристаллитной внутренней адсорбции и хрупком разрушении по границам зерен / В кн. Физика хрупкого разрушения. Киев: Наукова думка, 1976.
8. Sha G., Ringer S.P., Duan Z.C., Langdon T.G. An atom probe characterisation of grain boundaries in an aluminium alloy processed by equal-channel angular pressing // International journal of materials research. 2009. V. 100. № 12. P. 1674–1678. <https://doi.org/10.3139/146.110227>
9. Разумов И.К. Сегрегации на границах зерна в нанокристаллических сплавах // Журнал физической химии. 2014. Т. 88. № 3. С. 485–494. <https://doi.org/10.7868/S0044453714030212>
10. Разумов И.К. Аномальные дисперсные состояния сплавов, обусловленные сегрегацией примеси на межфазных границах // Физика твердого тела. 2014. Т. 56. № 4. С. 749–753.
11. Karkina L.E., Karkin I.N., Kuznetsov A.R., Razumov I.K., Korzhavyy P.A., Gornostyrev Yu.N. Solute–grain boundary interaction and segregation formation in Al: First principles calculations and molecular dynamics modeling // Comp. Materials Science. 2016. V. 112. P. 18–26. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2015.10.007>
12. Васильев Л.С., Ломаев С.Л. Механизм образования избыточного объема в однокомпонентных нанокристаллических материалах // Физическая мезомеханика. 2017. Т. 20. № 2. С. 50–60.
13. Васильев Л.С., Ломаев Л.Л., Ломаев С.Л. О структуре сегрегаций на специальных границах поликристаллических сплавов замещения // Известия высших учебных заведений. Физика. 2021. Т. 64. № 10. С. 149–158. <https://doi.org/10.17223/00213411/64/10/149>
14. Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, Главная редакция физ-мат литературы, 1974.

УДК 544.42; 541.128; 661.682; 577.112.385.2

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ПРИ ГЕТЕРОГЕННОМ ГИДРОЛИЗЕ ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ L-АРГИНИНА В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА

© 2024 г. В. М. Масалов¹, Н. С. Сухинина¹, Д. Н. Совык^{2,*}, В. Г. Ральченко², Г. А. Емельченко¹

¹Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна РАН,
ул. Академика Осипьяна, 2, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

²Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

*e-mail: sovyk@inbox.ru

Поступила в редакцию 23.11.2023 г.

После доработки 05.12.2023 г.

Принята к публикации 06.12.2023 г.

В работе исследована кинетика синтеза наночастиц кремнезема (< 50 нм) в условиях гетерогенного гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) с использованием *L*-аргинина в качестве щелочного катализатора. Определены скорости процесса образования диоксида кремния в диапазоне температур 10–95°C при концентрациях катализатора 6–150 мМ. Показано, что энергия активации процесса зависит от концентрации катализатора и изменяется в диапазоне 21.5–13.9 кДж/моль, линейно уменьшаясь с ростом концентрации *L*-аргинина в системе. Проведена оценка критерия сохранения монодисперсности частиц SiO_2 при их дорастивании “на затравку”. Экспериментально установлена зависимость плотности кремнеземных частиц субмикронных размеров от температуры отжига. В диапазоне температур 200–1000°C плотность частиц меняется от 2.04 до 2.20 г/см³.

Ключевые слова: аморфный диоксид кремния, наносферы, гетерогенный гидролиз тетраэтоксисилана, коллоид, кинетика синтеза

DOI: 10.31857/S0023291224020083, **EDN:** DGCWQP

ВВЕДЕНИЕ

Нано- и микрочастицы аморфного диоксида кремния находят применение в катализе [1, 2], хроматографии [3], оптике [4], в качестве материала для финишной полировки [5, 6] и в других областях техники. Возможность изменения пористости частиц и функционализации их поверхности, а также биосовместимость диоксида кремния открывает широкие перспективы по их использованию в биологии и медицине [7–10]. Упорядоченные трехмерные структуры, образованные сферическими кремнеземными частицами, широко используются в качестве модельных систем для изучения молекулярной диффузии в нанопорах [11–14], в качестве шаблонов для создания упорядоченных инвертированных полимерных [15, 16], мезопористых углеродных [17, 18] и алмазных [19, 20] материалов.

В 1956 году Герхард Колбе впервые продемонстрировал получение сферических частиц диоксида кремния путем гидролиза тетраэтоксисилана

(ТЭОС) в спиртоводном растворе в присутствии аммиака в качестве щелочного катализатора [21]. Штобер, Финк и Бон в 1968 году усовершенствовали этот процесс и показали возможность получения частиц с размерами от 50 нм до 2 мкм практически идеальной сферической формы с высокой монодисперсностью [22]. В дальнейшем была показана возможность контролируемого ступенчатого дорастивания частиц кремнезема до заранее заданных размеров путем использования их в качестве затравок и добавления в систему расчетных количеств ТЭОС [23–25]. Различные модификации метода Штобера до недавнего времени оставались основным способом синтеза монодисперсных частиц кремнезема ввиду его простоты и возможности получения частиц с относительно узким распределением их по размерам в широком диапазоне диаметров (от ~100 до ~3000 нм) [23–30].

Основным ограничением процесса Штобера является сложность получения высокой монодисперсности для частиц размерами менее 100 нм. В 2006 году Т. Ёкои с соавт. [31] и Т. М. Дэвис

с соавт. [32] предложили метод получения сферических наночастиц кремнезема путем гидролиза ТЭОС в слабощелочных условиях (рН 9–10) в эмульсионной системе, содержащей ТЭОС, воду и аминокислоту *L*-лизин. Полученные частицы диоксида кремния с диаметрами в диапазоне 10–20 нм показали высокую монодисперсность, недостижимую при выращивании частиц методом Штобера.

К. Д. Хартлен с соавт. [33] показали, что, используя метод гетерогенного гидролиза ТЭОС в присутствии аминокислоты (*L*-аргинина) в качестве щелочного катализатора, размеры частиц можно менять путем их доращивания в той же среде с сохранением высокой монодисперсности. Авторы также показали, что эти частицы можно использовать в качестве затравок в процессах доращивания хорошо изученным многоступенчатым методом Штобера. Это позволяет сочетать преимущества обеих методик и получать частицы в широком диапазоне размеров (от десятков нанометров до нескольких микрон в диаметре) с высокой степенью однородности (< 5%).

Несмотря на то, что в последующие годы была проделана большая работа по исследованию физико-химических процессов, сопровождающих получение частиц диоксида кремния гетерогенным гидролизом ТЭОС в присутствии аминокислот, некоторые аспекты синтеза требуют дополнительного изучения. В частности, недостаточно данных о кинетике процесса и механизме формирования коллоидных частиц диоксида кремния. В представленной статье мы сообщаем о результатах исследования кинетики синтеза кремнезема в условиях гетерогенного гидролиза ТЭОС с использованием *L*-аргинина в качестве щелочного катализатора. На основании полученных экспериментальных данных по определению скорости химической реакции гидролиза ТЭОС и конденсации его продуктов рассчитаны величины энергии активации процесса при различной концентрации *L*-аргинина в системе. Представлены результаты оценки условий сохранения монодисперсности доращиваемых частиц и результаты исследования изменения плотности и пористости частиц в процессе их термообработки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетраэтоксисилан (ТЭОС) 98% предварительно очищали ректификацией. *L*-аргинин 99% (Panreac) использовали без дополнительной очистки. Деионизированная вода (~18 МОм/см) была получена с помощью деионизатора “Аквилон D-301”.

Исследования кинетики образования диоксида кремния проводили в общем объеме реакционной смеси 300 мл. В 250 мл деионизированной воды добавляли *L*-аргинин (от 6 до 150 мМ) и тщательно перемешивали при помощи магнитной мешалки

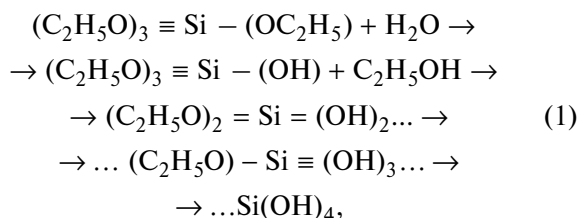
Heidolph MR MIX-D, совмещенной с водяным термостатом Elmi TW-2.02 до растворения аминокислоты. Раствор нагревали до заданной температуры и добавляли 50 мл тетраэтоксисилана (ТЭОС), нагретого до такой же температуры. Температуру раствора в интервале значений 10–95°C поддерживали постоянной с точностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$ в течение всего времени синтеза. Скорость вращения магнитной мешалки (50 × 8 мм) во всех экспериментах поддерживали одинаковой и равной 600 об./мин, что обеспечивало получение эмульсии типа “масло в воде”. Геометрия реакционного сосуда во всех экспериментах была одинаковой. Это обеспечивало воспроизводимость размера “капель” ТЭОС в водной среде и одинаковую площадь поверхности раздела “ТЭОС – водный раствор *L*-аргинина” в ходе экспериментов при одинаковой температуре. В ходе синтеза производили отборы проб коллоидной суспензии для определения массовой концентрации SiO_2 -частиц и электронно-микроскопических исследований. Массовую концентрацию кремнезема в водной части реакционной смеси определяли по отношению массы высушенных и отожженных при 600°C частиц диоксида кремния, содержащихся в пробе, к массе пробы суспензии. Размеры и морфологию частиц исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (Zeiss Supra 50 VP). В зависимости от условий проведения синтеза размер получаемых частиц диоксида кремния варьировался в диапазоне 8–45 нм.

Для исследования плотности частиц SiO_2 проводили их выращивание многоступенчатым синтезом в системе ТЭОС – водный раствор *L*-аргинина (2 мМ). Для этого расчетное количество затравок SiO_2 диспергировали в водном растворе *L*-аргинина с помощью магнитной мешалки и добавляли расчетное количество ТЭОС. Доращивание затравок вели при температуре 60°C и непрерывном перемешивании со скоростью вращения магнитной мешалки 200–300 об./мин, обеспечивающей неразрывность границы раздела фаз. После доращивания коллоидных частиц SiO_2 до размера ~300 нм суспензию помещали в сосуд, где частицы осаждали методом естественной седиментации. Полученный осадок сушили и отжигали в течение 24 ч при температурах в диапазоне 200–1000°C. Плотность и пористость частиц исследовали методом гидростатического взвешивания, описанным в работе [34].

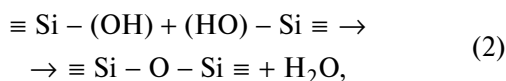
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс синтеза диоксида кремния методом гидролиза ТЭОС включает в себя две основные стадии: гидролиз ТЭОС до образования кремниевой кислоты и последующую поликонденсацию ее мономеров. Схематически процесс можно представить в виде трех основных реакций.

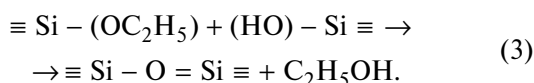
Реакция последовательного гидролиза ТЭОС:



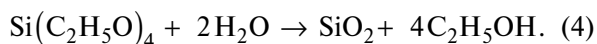
реакция конденсации с выделением воды:



реакция конденсации с выделением спирта:



Суммарную реакцию процесса гидролиза-конденсации можно выразить в виде:



Гидролиз ТЭОС происходит на границе раздела фаз ТЭОС – водный раствор *L*-аргинина, и его скорость, как и других гетерогенных реакций, зависит от площади поверхности раздела фаз. В результате гетерогенного гидролиза ТЭОС образуется растворимая в воде форма кремнезема – кремниевая кислота $\text{Si}(\text{OH})_4$ (1), а реакция поликонденсации (2, 3) может проходить как в гомогенных условиях в объеме водного раствора (при взаимодействии молекул кремниевой кислоты между собой), так и по гетерогенному механизму на поверхности растущих частиц за счет присоединения молекул кремниевой кислоты (мономера кремнезема) из раствора [35, 36].

Гомогенная реакция конденсации в водной части системы идет с образованием димеров, тримеров и более крупных полимерных образований SiO_2 , которые могут дорастать до размеров нерастворимых кремнеземных частиц-зародышей. Эти частицы могут присоединиться к ранее образованным растущим частицам или сформировать новые по агрегационному механизму [23]. Ввиду сложного характера процесса гидролиза-поликонденсации, в котором могут проходить и гетерогенные, и гомогенные реакции, мы провели оценку скорости суммарного процесса синтеза диоксида кремния (4), исследовав зависимости скорости его образования от концентрации *L*-аргинина и температуры проведения процесса синтеза.

Обычно под скоростью гетерогенной химической реакции подразумевают изменение количества (концентрации) реагирующих веществ в единицу времени, отнесенное к единице площади поверхности раздела фаз. При эмульсионном режиме

перемешивания жидких фаз не представляется возможным оценить площадь поверхности раздела двух жидких фаз. Поэтому мы оценивали скорость суммарного процесса синтеза путем измерения массовой концентрации кремнезема в единице объема водной части системы в единицу времени. Наблюдаемая средняя суммарная скорость процесса в нашем случае равна изменению концентрации SiO_2 в единицу времени, а истинная скорость процесса – производной текущей массовой концентрации диоксида кремния C_{SiO_2} по времени (τ):

$$w = \frac{\Delta C_{\text{SiO}_2}}{\Delta \tau} = \frac{dC_{\text{SiO}_2}}{d\tau}.$$

На рис. 1 показаны экспериментальные зависимости изменения концентрации SiO_2 от времени в ходе гетерогенного гидролиза ТЭОС в условиях двух режимов перемешивания реакционной смеси: с сохранением неразрывности границы раздела фаз ТЭОС/вода (прямая 1) и эмульсионного режима перемешивания (кривая 2). Температура реакции составляла 60°C , концентрация *L*-аргинина – 6 мМ, объем водного раствора – 250 мл, объем ТЭОС – 50 мл, что при степени конверсии ТЭОС $\alpha = 1$ соответствует максимальной концентрации $[\text{SiO}_2] = 0.76 \text{ М}$ (горизонтальная пунктирная линия, рис. 1). Эмульсионный режим перемешивания реакционной смеси является предпочтительным ввиду более высокой производительности процесса по диоксиду кремния.

Из графиков на рис. 1 видно, что на начальном этапе синтеза вплоть до степени конверсии ТЭОС ~ 0.5 изменение концентрации диоксида кремния носит линейный характер:

$$C_{\text{SiO}_2} = k\tau,$$

где k – константа скорости реакции.

То есть на начальном этапе скорость реакции постоянна во времени и не зависит от концентрации реагирующих веществ. Другими словами, гетерогенный гидролиз ТЭОС с последующей конденсацией продуктов гидролиза (суммарное уравнение (4)) представляет собой процесс, соответствующий химической реакции нулевого порядка (по ТЭОС), а кинетическое уравнение имеет вид:

$$w = kC_{\text{SiO}_2}^x,$$

где $x = 0$.

Скорость реакции (4) в этом случае равна константе скорости суммарного процесса:

$$w = k.$$

По мере расходования ТЭОС его количество и размеры “капель”, распределенных в водной

части системы, уменьшаются. Уменьшение площади поверхности раздела двух несмешивающихся фаз приводит к отклонению зависимости от прямой линии вплоть до выхода на постоянное значение. Оно соответствует максимальной концентрации диоксида кремния, которая может быть получена исходя из использованных в реакции объемов воды и ТЭОС (кривая 2, рис. 1).

На рис. 2 показаны экспериментальные зависимости увеличения концентрации диоксида кремния во времени для реакций, проводимых при различных температурах и концентрациях *L*-аргинина при прочих равных условиях, включая исходные объемы реагентов, геометрию реакционного сосуда, размер магнитного якоря и скорость его вращения.

Для дальнейшего расчета скоростей процесса образования SiO_2 принимали во внимание только прямолинейные участки кинетических кривых. Скорость процесса численно равна тангенсам угла их наклона. На рис. 3 показаны экспоненциальные зависимости скорости процесса синтеза диоксида кремния от температуры в диапазоне 10–95°C для разных концентраций *L*-аргинина (6–150 мМ).

Для концентраций *L*-аргинина в реакционной смеси 6, 15, 30, 50 мМ изменение температуры от 20 до 80°C приводит к увеличению скорости процесса образования SiO_2 в ~4 раза. При более высоких концентрациях катализатора (100 и 150 мМ) влияние температуры на скорость процесса несколько снижается, и изменение скорости процесса в том же диапазоне температур составило 3 и 2.5 раза соответственно (табл. 1).

В координатах $\ln k - 1/T$ зависимости констант скорости процесса от температуры хорошо описываются прямыми линиями (рис. 4), что позволяет рассчитать энергию активации процесса при каждом значении концентрации *L*-аргинина, используя уравнение Аррениуса:

$$\ln k = \ln A - E_a/RT,$$

где k – константа скорости реакции, A – константа, E_a – энергия активации, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура. Тангенс угла наклона каждой прямой равен $\text{tg}\alpha = -E_a/R$.

На рис. 5 показана зависимость величины энергии активации от концентрации катализатора *L*-аргинина в системе. Величина энергии активации процесса синтеза диоксида кремния в диапазоне изменения концентрации *L*-аргинина от 6 до 150 мМ меняется от значения 21.5 до 13.9 кДж/моль и хорошо описывается уравнением:

$$E_a = 21.75 - 54.04[\text{Arg}].$$

В работе [24] автор оценил энергию активации процесса синтеза частиц диоксида кремния

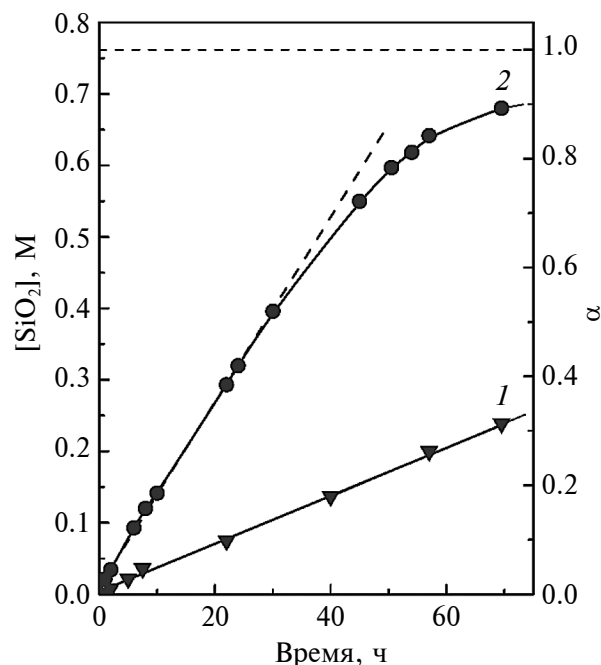


Рис. 1. Изменение концентрации диоксида кремния в ходе гидролиза ТЭОС при температуре 60°, концентрации *L*-аргинина 6 мМ и различной интенсивности перемешивания реакционной смеси: 1 – скорости вращения мешалки 200 об./мин, 2 – 600 об./мин. На правой оси ординат отложена величина степени конверсии ТЭОС.

в условиях гомогенного гидролиза ТЭОС в спиртоводном растворе в присутствии ионов аммония, которая составила $E_a = 27$ кДж/моль. В работе [37] авторы исследовали кинетику гидролиза-конденсации ТЭОС в условиях гомогенного гидролиза ТЭОС в спиртоводном растворе в присутствии ионов аммония и установили, что энергия активации реакции гидролиза составляет 25.2 кДж/моль, а конденсации – 33.2 кДж/моль. Полученные нами значения энергии активации синтеза диоксида кремния в ходе гетерогенного гидролиза ТЭОС при концентрациях *L*-аргинина, используемых для получения монодисперсных наночастиц SiO_2 (7.5 мМ [33]), оказались близкими (~21 кДж/моль).

На рис. 6а представлено СЭМ-изображение наночастиц кремнезема, полученных путем гетерогенного гидролиза ТЭОС в присутствии *L*-аргинина в качестве катализатора. Концентрация *L*-аргинина в водном растворе составляла 7.5 мМ, объем воды и ТЭОС составляли 500 и 110 мл соответственно, температура синтеза поддерживалась равной 90°C, вращение магнитной мешалки со скоростью 500 об./мин обеспечивало эмульсионный режим перемешивания двухкомпонентной системы. Продолжительность синтеза составила 5 ч. Полученные частицы диоксида кремния диаметром 42.9 ± 2.5 нм

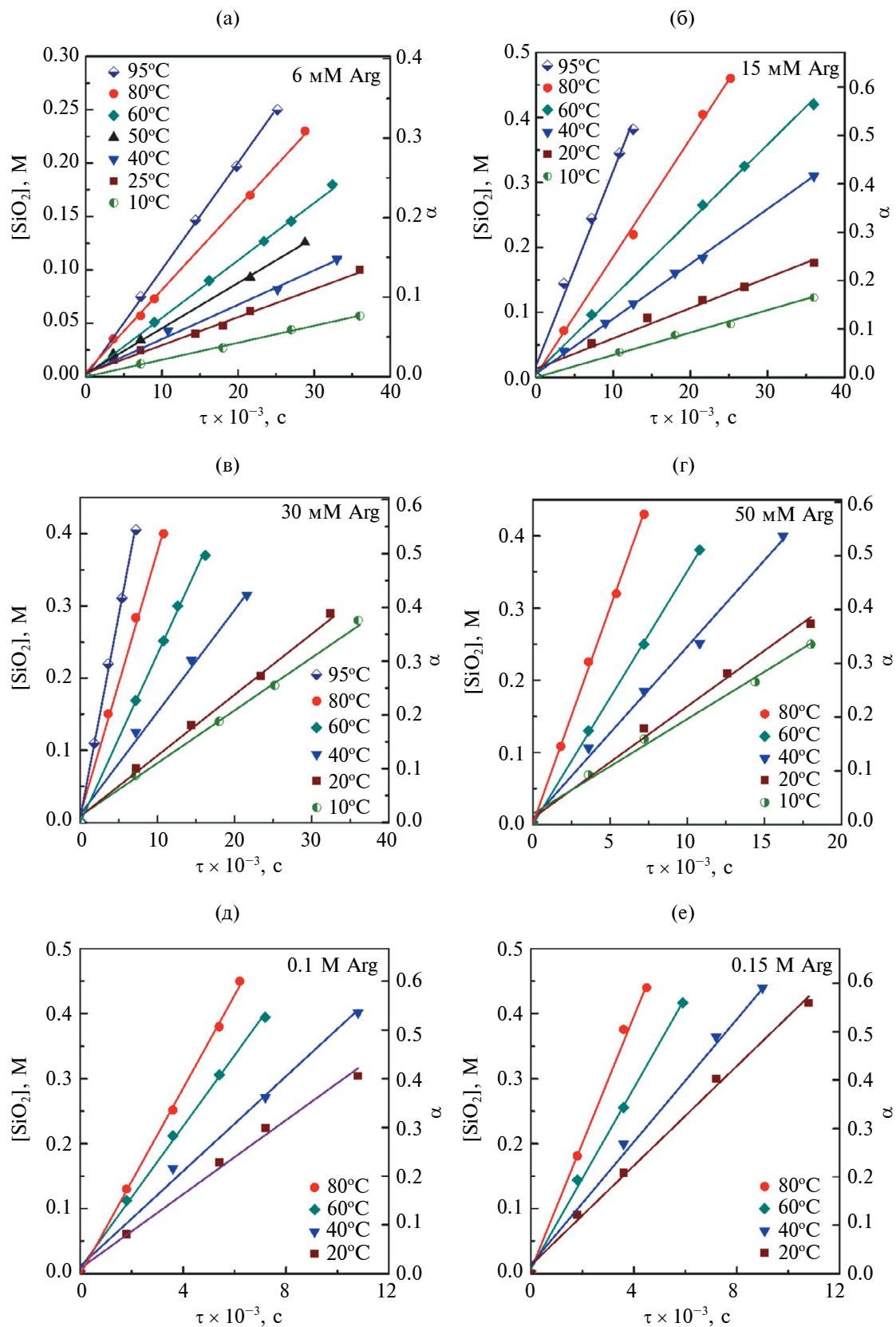


Рис. 2. Кинетические прямые процесса гетерогенного гидролиза-конденсации ТЭОС при различных температурах и концентрациях *L*-аргинина.

Таблица 1. Значения скоростей процесса образования диоксида кремния w (мМ/с) при различных концентрациях L -аргинина C_{Arg} и температурах T

$T, ^\circ\text{C}$	$C_{Arg}, \text{мМ}$					
	6	15	30	50	100	150
10	1.59	3.45	6.79	13.11		
20	1.8	4.66	7.97	15.45	26.52	37.6
40	2.88	7.8	14.16	23.92	36.52	47.14
60	4.9	11.71	23.27	35.05	54.61	69.6
80	7.75	18.18	36.44	61.27	80.04	97.47
95	11.4	29.98	56.2	87		

(рис. 6а) были использованы в качестве затравок для дальнейшего их дорастивания. Для этого часть коллоидной суспензии была диспергирована в водном растворе L -аргинина (2 мМ), а дорастивание в условиях гетерогенного гидролиза ТЭОС проводилось в более мягких условиях: температура реакции составляла 60°C , режим перемешивания при вращении мешалки ~ 200 об/мин соответствовал условию “сохранения целостности границы раздела жидких фаз”. На рис. 6б показано СЭМ-изображение частиц SiO_2 , достигших диаметра 132.7 ± 2.1 нм. Как видно из рисунка, частицы характеризуются хорошей монодисперсностью. Поверхность получаемых таким методом частиц обычно “шероховатая” (см. врезку на рис. 6б) в отличие от “гладкой” поверхности традиционных штоберовских частиц. Это отличие связано с тем, что при гетерогенном дорастивании концентрация растворенного кремнезема ($\text{Si}(\text{OH})_4$) сохраняется на протяжении всего синтеза, а в случае гомогенного ступенчатого дорастивания частиц модифицированными методами Штобера концентрация растворенного кремнезема в конце ступени роста падает до значений, когда рост происходит преимущественно за счет присоединения к растущей поверхности низкоразмерных частиц SiO_2 и мономеров $\text{Si}(\text{OH})_4$.

Монодисперсность частиц диоксида кремния, получаемых методом дорастивания затравочных частиц, в большой степени зависит от соотношения суммарной площади поверхности затравок и скорости образования диоксида кремния в системе. По-видимому, при агрегационном механизме роста затравочных частиц скорость гетерогенной конденсации гидроксидов на их поверхности и поверхности формирующихся первичных частиц ограничена. В случае превышения возможностей утилизации образовавшихся первичных частиц имеющейся поверхностью затравок начинается вторичное зарождение новых растущих частиц, что приводит к нарушению однородности частиц по размеру. Для оценки критерия сохранения монодисперсности

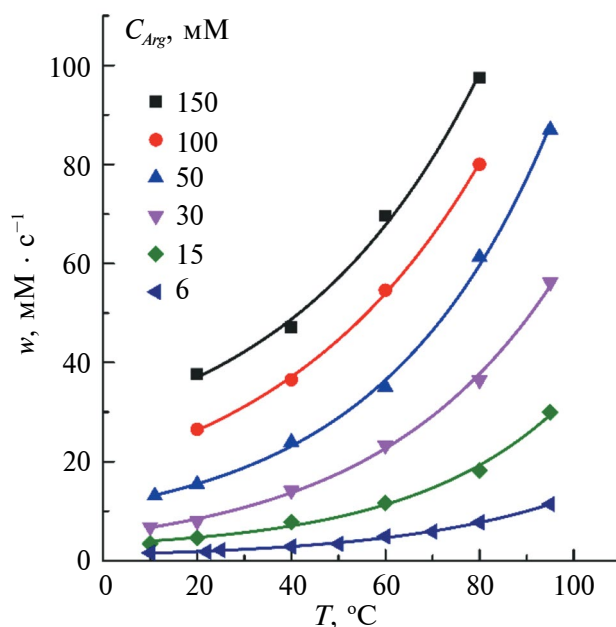


Рис. 3. Зависимости скорости процесса образования SiO_2 от температуры для различных концентраций L -аргинина.

нами были проделаны следующие эксперименты. В качестве затравочных частиц были взяты монодисперсные частицы диоксида кремния диаметром ~ 200 нм. Разное контролируемое их количество было диспергировано в водном растворе L -аргинина (2 мМ). Дорастивание этих затравочных частиц проводилось в условиях контроля скорости образования диоксида кремния в системе. Контроль монодисперсности растущих частиц осуществлялся при помощи сканирующей микроскопии. В качестве численного критерия K [г/(ч·см²)] было взято отношение скорости образования диоксида кремния w (г/ч) к площади поверхности затравочных частиц S (см²): $K = w/S$. На рис. 7 представлены СЭМ-изображения частиц диоксида кремния, полученных путем дорастивания затравок при значениях $K = 2.13 \cdot 10^{-6}$ г/(ч·см²) (рис. 7а) и $K = 2.11 \cdot 10^{-8}$ г/(ч·см²) (рис. 7б). Исследования показали, что для обеспечения монодисперсности частиц диоксида кремния, получаемых на затравку, нужно поддерживать условия синтеза, при которых значения K не превышают величины $\sim 3.5 \cdot 10^{-8}$ г/(ч·см²).

Плотность и пористость выращенных частиц диоксида кремния исследовали методом гидростатического взвешивания. На рис. 8 представлена зависимость плотности частиц SiO_2 диаметром 300 нм от температуры их термообработки в течение 24 ч в диапазоне температур 200–1000 $^\circ\text{C}$.

Как видно из графика, плотность частиц меняется от 2.04 до 2.20 г/см³. Начальная плотность

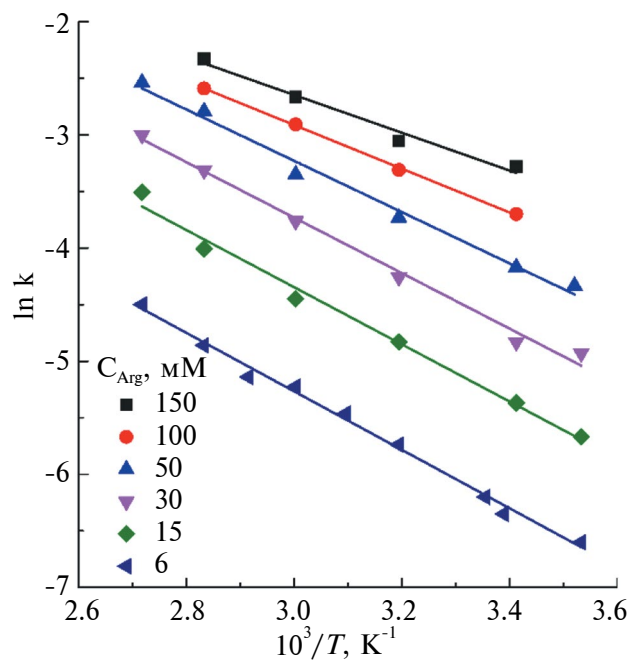


Рис. 4. Температурные зависимости константы скорости процесса при различных концентрациях катализатора L -аргинина.

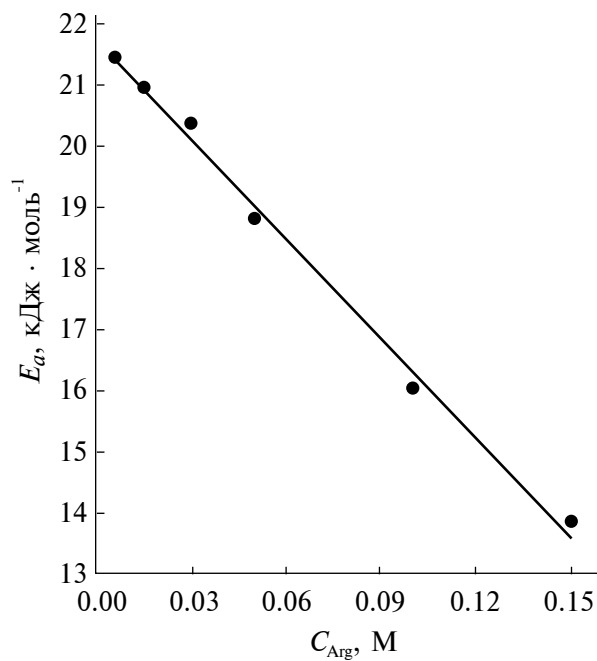


Рис. 5. Зависимость величины энергии активации процесса от концентрации L -аргинина.

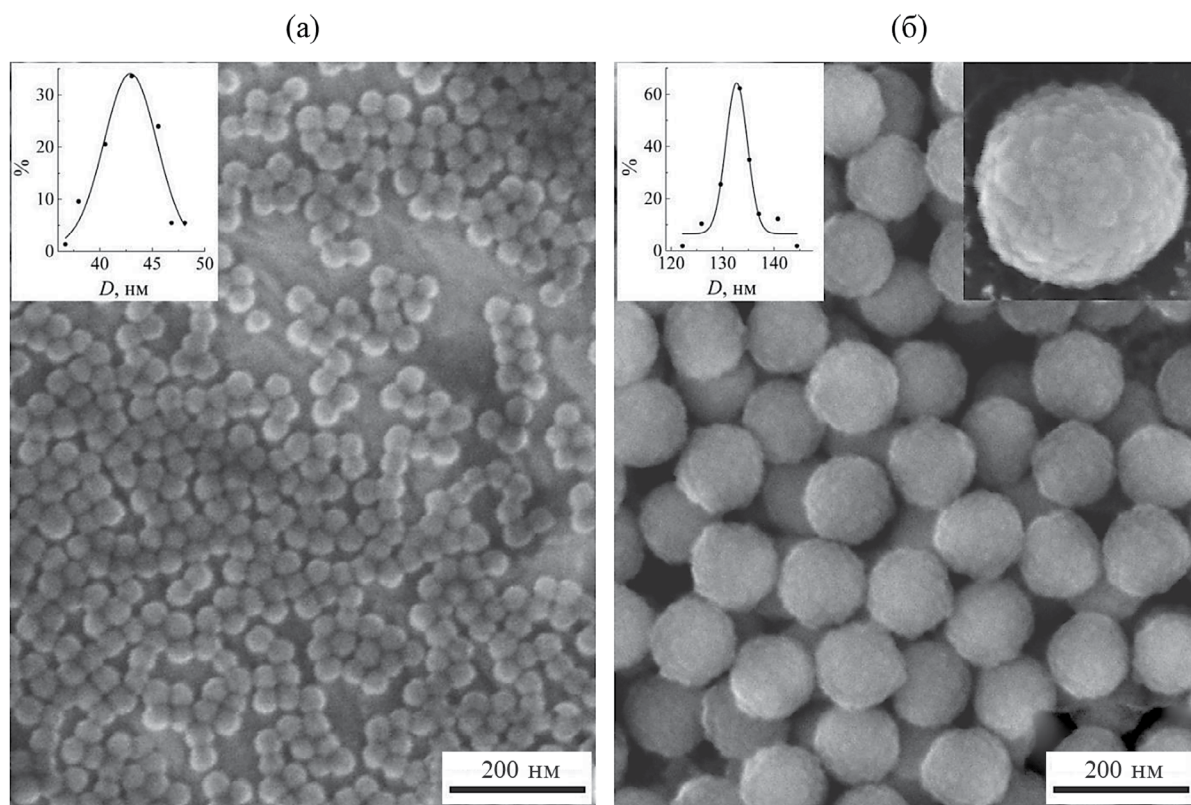


Рис. 6. Частицы диоксида кремния, полученные гетерогенным гидролизом ТЭОС в присутствии L -аргинина. Частицы диоксида кремния $D = 132.7 \pm 2.1$ нм (б), полученные доразращиванием частиц диаметром $D = 42.9 \pm 2.5$ нм (а). На вставках показаны нормальные распределения частиц по размерам.

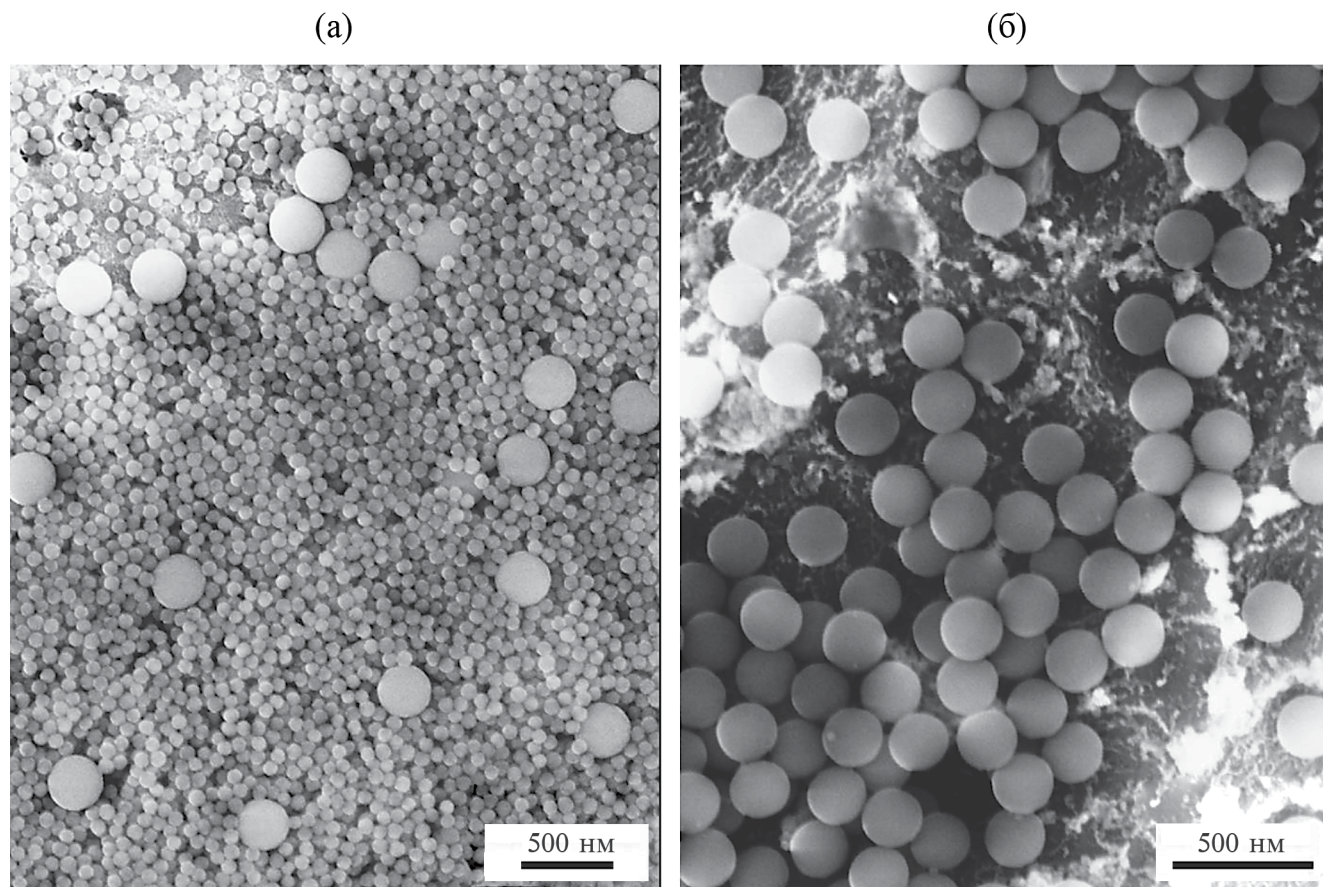


Рис. 7. СЭМ-изображения частиц SiO_2 , полученных доращиванием затравок: (а) бимодальное распределение частиц по размерам; (б) монодисперсные частицы.

частиц диоксида кремния, полученных гетерогенным синтезом в присутствии *L*-аргинина, превышает плотность частиц, получаемых традиционным методом Штобера ($1.6\text{--}1.8\text{ г/см}^3$) [23, 26, 38]. Пористость (Π) частиц можно рассчитать по формуле $\Pi = 1 - \rho_{\text{ч}}/\rho_{\text{SiO}_2}$, где $\rho_{\text{ч}}$ — плотность частиц, ρ_{SiO_2} — плотность аморфного кремнезема (2.22 г/см^3). Пористость исходных частиц составляет $\sim 10\%$ об. Остаточная пористость после отжига 1000°C составила $\sim 1.2\%$ об.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследована кинетика синтеза коллоидных наночастиц кремнезема в условиях гетерогенного гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) с использованием *L*-аргинина в качестве щелочного катализатора. Впервые определены скорости процесса образования диоксида кремния в диапазоне температур $10\text{--}95^\circ\text{C}$ при концентрациях катализатора $6\text{--}150\text{ мМ}$. Установлена зависимость энергии активации синтеза диоксида кремния от концентрации катализатора. Показано, что энергия активации процесса изменяется в диапазоне $21.5\text{--}13.9$

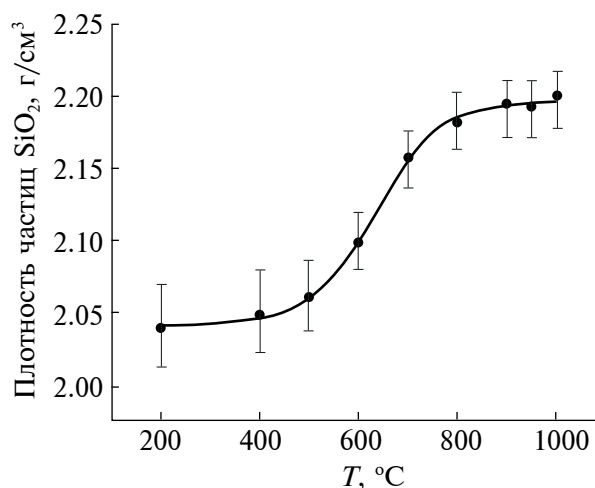


Рис. 8. Зависимость плотности частиц диоксида кремния диаметром $\sim 300\text{ нм}$, полученных в условиях гетерогенного гидролиза ТЭОС в присутствии *L*-аргинина, от температуры отжига. Продолжительность отжига составляла 24 ч.

кДж/моль, линейно уменьшаясь с ростом концентрации *L*-аргинина в системе. Впервые проведена оценка критерия сохранения монодисперсности частиц SiO₂ при их доращивании “на затравку”. Для обеспечения монодисперсности частиц необходимо поддерживать условия синтеза, при которых значения *K* не превышают величины $\sim 3.5 \cdot 10^{-8}$ г/(ч·см²). Экспериментально установлена зависимость плотности кремнеземных частиц субмикронных размеров, полученных в условиях гетерогенного гидролиза ТЭОС с использованием *L*-аргинина в качестве катализатора, от температуры отжига. В диапазоне температур 200–1000°C плотность частиц меняется от 2.04 до 2.20 г/см³. Полная пористость частиц при этом уменьшается с 10 до 1.2% об. Полученные данные по кинетике образования диоксида кремния в ходе гетерогенного гидролиза ТЭОС и поликонденсации кремниевой кислоты в присутствии *L*-аргинина вносят вклад в исследование физико-химических основ синтеза и механизма формирования нано- и субмикронных монодисперсных частиц кремнезема. Такие частицы будут востребованы при получении высокоупорядоченных периодических структур для создания на их основе фотонных кристаллов и пористых матриц для применений в катализе, хроматографии, биомедицине.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 21-12-00403).

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Korach L., Czaja K., Kovaleva N.Y. Sol–gel material as a support of organometallic catalyst for ethylene polymerization // *Eur. Poly. J.* 2008. V. 44. № 3. P. 889–903. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.11.037>
2. Li L., Ewing C.S., Abdelgaid M. et al. Binding of CO and O on low-symmetry Pt clusters supported on amorphous silica // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2021. V. 125. № 25. P. 13780–13787. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c01452>
3. Тихомирова Т.И., Нестеренко П.Н. Особенности реакций комплексообразования на поверхности модифицированных кремнеземных сорбентов: сорбция и комплексообразовательная хроматография металлов // *Координационная химия*. 2022. Т. 48. № 10. С. 615–624. <https://doi.org/10.31857/S0132344X22100085>
4. Chen Y., Li L., Xu Q. et al. Recent advances in opal/inverted opal photonic crystal photocatalysts // *Sol. RRL*. 2021. V. 5. № 6. P. 2000541. <https://doi.org/10.1002/solr.202000541>
5. Moon B.-S., Hwang H.-S., Park J.-G. Influences of organic additive molecular weight in colloidal-silica-based slurry on final polishing characteristics of silicon wafer // *Journal of The Electrochemical Society*. 2012. V. 159. № 2. H107–H111. <https://doi.org/10.1149/2.032202jes>
6. Bae J.-Y., Han M.-H., Lee S.-J. et al. Silicon wafer CMP slurry using a hydrolysis reaction accelerator with an amine functional group remarkably enhances polishing rate // *Nanomaterials*. 2022. V. 12. № 21. P. 3893. <https://doi.org/10.3390/nano12213893>
7. Ding Y., Xiao Z., Chen F. et al. A mesoporous silica nano-carrier pesticide delivery system for loading acetamiprid: Effectively manage aphids and reduce plant pesticide residue // *Sci Total Environ*. 2023. V. 863. P. 160900. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160900>
8. Zhang Z., Li W., Chang D. et al. A combination therapy for androgenic alopecia based on quercetin and zinc/copper dual-doped mesoporous silica nanocomposite microneedle patch // *Bioactive Mater*. 2023. V. 24. P. 81–95. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2022.12.007>
9. Wang H., Chang X., Ma Q. et al. Bioinspired drug-delivery system emulating the natural bone healing cascade for diabetic periodontal bone regeneration // *Bioactive Mater*. 2023. V. 21. P. 324–339. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2022.08.029>
10. Kerry R.G., Singh K.R.B., Mahari S. et al. Bioactive potential of morin loaded mesoporous silica nanoparticles: A noble and efficient antioxidant, antidiabetic and biocompatible abilities in in-silico, in-vitro, and in-vivo models // *OpenNano*. 2023. V. 10. P. 100126. <https://doi.org/10.1016/j.onano.2023.100126>
11. Rivera D., Harris J.M. In situ ATR-FT-IR kinetic studies of molecular transport and surface binding in thin sol–gel films: Reactions of chlorosilane reagents in porous silica materials // *Anal. Chem*. 2001. V. 73. № 3. P. 411–423. <https://doi.org/10.1021/ac000947j>
12. McCain K.S., Schluesche P., Harris J.M. Poly(amidoamine) dendrimers as nanoscale diffusion probes in sol–gel films investigated by total internal reflection fluorescence spectroscopy // *Anal. Chem*. 2004. V. 76. № 4. P. 939–946. <https://doi.org/10.1021/ac0351015>
13. McCain K.S., Harris J.M. Total internal reflection fluorescence-correlation spectroscopy study of molecular transport in thin sol–gel films // *Anal. Chem*. 2003. V. 75. № 14. P. 3616–3624. <https://doi.org/10.1021/ac0207731>
14. McCain K.S., Hanley D.C., Harris J.M. Single-molecule fluorescence trajectories for investigating molecu-

- lar transport in thin silica sol–gel films // *Anal. Chem.* 2003. V. 75. № 17. P. 4351–4359.
<https://doi.org/10.1021/ac0345289>
15. *Johnson S.A., Olivier P.J., Mallouk T.E.* Ordered mesoporous polymers of tunable pore size from colloidal silica templates // *Science*. 1999. V. 283. № 5404. P. 963–965.
<https://doi.org/10.1126/science.283.5404.963>
16. *Masalov V.M., Dolganov P.V., Sukhinina N.S. et al.* Synthesis of polymer-based inverted opal and transformation of its optical properties // *Advances in Nano Research*. 2014. V. 2. № 1. P. 69–76.
<https://doi.org/10.12989/anr.2014.2.1.069>
17. *Lei Z., Xiao Y., Dang L. et al.* Fabrication of ultra-large mesoporous carbon with tunable pore size by monodisperse silica particles derived from seed growth process // *Microporous Mesoporous Mater.* 2006. V. 96. № 1–3. P. 127–134.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.06.031>
18. *Сухинина Н.С., Масалов В.М., Жохан А.А. и др.* Синтез и модификация углеродных инвертированных опалоподобных наноструктур на основе антрацена и их электрохимические характеристики // *Российские нанотехнологии*. 2017. Т. 12. № 11–12. С. 54–61.
19. *Zakhidov A.A., Baughman R.H., Iqbal Z. et al.* Carbon structures with three-dimensional periodicity at optical wavelengths // *Science*. 1998. V. 282. № 5390. P. 897–901.
<https://doi.org/10.1126/science.282.5390.897>
20. *Dai B., Shu G., Ralchenko V. et al.* 2D inverse periodic opal structures in single crystal diamond with incorporated silicon-vacancy color centers // *Diamond and Related Materials*. 2017. V. 73. P. 204–209.
<https://doi.org/10.1016/J.DIAMOND.2016.09.022>
21. *Kolbe G.* Das komplexchemische Verhalten der Kieselsäure. Dissertation, Friedrich-Schiller Universität Jena, 1956.
22. *Stöber W., Fink A., Bohn E.* Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range // *J. Colloid Interface Sci.* 1968. V. 26. № 1. P. 62–69.
[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(68\)90272-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(68)90272-5)
23. *Bogush G.A., Tracy M.A., Zukovski IV C.F.* Preparation of monodisperse silica particles: Control of size and mass fraction // *J. Non-Cryst. Solids*. 1988. V. 104. № 1. P. 95–106.
[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(88\)90187-1](https://doi.org/10.1016/0022-3093(88)90187-1)
24. *Giesche H.* Synthesis of monodispersed silica powders I. Particle properties and reaction kinetics // *J. Eur. Ceram. Soc.* 1994. V. 14. № 3. P. 189–204.
[https://doi.org/10.1016/0955-2219\(94\)90087-6](https://doi.org/10.1016/0955-2219(94)90087-6)
25. *Chang S.M., Lee M., Kim W.-S.* Preparation of large monodispersed spherical silica particles using seed particle growth // *J. Colloid Interface Sci.* 2005. V. 286. № 2. P. 536–542.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.01.059>
26. *van Helden A.K., Jansen J.W., Vrij A.* Preparation and characterization of spherical monodisperse silica dispersions in nonaqueous solvents // *J. Colloid Interface Sci.* 1981. V. 81. № 2. P. 354–368.
[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(81\)90417-3](https://doi.org/10.1016/0021-9797(81)90417-3)
27. *Makrides A.C., Turner M., Slaughter J.* Condensation of silica from supersaturated silicic acid solutions // *J. Colloid Interface Sci.* 1980. V. 73. № 2. P. 345–367.
[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(80\)90081-8](https://doi.org/10.1016/0021-9797(80)90081-8)
28. *Bailey J.K., Meckartney M.L.* Formation of colloidal silica particles from alkoxides // *Colloids and Surfaces*. 1992. V. 63. № 1–2. P. 151–161.
[https://doi.org/10.1016/0166-6622\(92\)80081-C](https://doi.org/10.1016/0166-6622(92)80081-C)
29. *van Blaaderen A., van Geest J., Vrij A.* Monodisperse colloidal silica spheres from tetraalkoxysilanes: Particle formation and growth mechanism // *J. Colloid Interface Sci.* 1992. V. 154. № 2. P. 481–501.
[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(92\)90163-G](https://doi.org/10.1016/0021-9797(92)90163-G)
30. *Chen S.-L.* Preparation of monosize silica spheres and their crystalline stack // *Colloids and Surfaces*. 1998. V. 142. № 1. P. 59–63.
[https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(98\)00276-3](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(98)00276-3)
31. *Yokoi T., Sakamoto Y., Terasaki O. et al.* Periodic arrangement of silica nanospheres assisted by amino acids // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. № 42. P. 13664–13665.
<https://doi.org/10.1021/ja065071y>
32. *Davis T.M., Snyder M.A., Krohn J.E., Tsapatsis M.* Nanoparticles in lysine–silica sols // *Chem. Mater.* 2006. V. 18. № 25. P. 5814–5816.
<https://doi.org/10.1021/cm061982v>
33. *Hartlen K.D., Athanasopoulos A.P.T., Kitaev V.* Facile preparation of highly monodisperse small silica spheres (15 to >200 nm) suitable for colloidal templating and formation of ordered arrays // *Langmuir*. 2008. V. 24. № 5. P. 1714–1720.
<https://doi.org/10.1021/la7025285>
34. *Самаров Э.Н., Мокрушин А.Д., Масалов В.М., Абримов Г.Е., Емельченко Г.А.* Структурная модификация синтетических опалов в процессе их термообработки // *Физика твердого тела*. 2006. Т. 48. № 7. С. 1212–1215.
35. *Matsoukas T., Gulari E.* Dynamics of growth of silica particles from ammonia-catalyzed hydrolysis of tetra-ethyl-orthosilicate // *J. Colloid Interface Sci.* 1988. V. 124. № 1. P. 252–261.
[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(88\)90346-3](https://doi.org/10.1016/0021-9797(88)90346-3)
36. *Matsoukas T., Gulari E.* Monomer-addition growth with a slow initiation step: A growth model for silica particles from alkoxides // *J. Colloid Interface Sci.* 1989. V. 132. № 1. P. 13–21.
[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(89\)90210-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(89)90210-5)
37. *Chen Sh.-L.* Kinetics of formation of monodisperse colloidal silica particles through the hydrolysis and condensation of tetraethylorthosilicate // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996. V. 35. № 12. P. 4487–4493.
<https://doi.org/10.1021/ie9602217>
38. *Ратников В.В.* Определение пористости синтетических опалов и пористого кремния рентгеновским методом // *ФТТ*. 1997. Т. 39. № 5. С. 956–958.

ВЛИЯНИЕ ФАКТОРОВ СВЕРТЫВАНИЯ НА СВОЙСТВА АДСОРБЦИОННЫХ ПЛЕНОК ФИБРИНА

© 2024 г. О. Ю. Миляева^{1, *}, А. Р. Рафикова¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,
Университетский проспект, 26, Санкт-Петербург, 198504 Россия

*e-mail: o.milyaeva@spbu.ru

Поступила в редакцию 02.11.2023 г.

После доработки 11.12.2023 г.

Принята к публикации 12.12.2023 г.

Образование пленки фибрина на месте порезов и ран — сложный биохимический процесс, в котором, помимо основных компонентов — фибриногена и тромбина — участвуют также другие ферменты и белки. Адсорбционные пленки, полученные из раствора, содержащего факторы VIII, XIIIa, фактор Виллебранда и фибронектин, имеют ряд отличий по сравнению с пленками фибриногена и пленками фибрина, полученными из раствора, содержащего только фибриноген и тромбин. Динамическая поверхностная упругость превышает соответствующие значения для фибриногена (80 мН/м и 55 мН/м соответственно), однако оказывается ниже значений для фибрина, полученного из чистых компонентов (115 мН/м). Поверхностные давления для адсорбционных пленок, полученных из гемостатического клея (27 мН/м), оказываются выше значений для обеих рассмотренных ранее систем (14 мН/м). Это связано с существенными изменениями в морфологии полученных пленок, которая была оценена с помощью микроскопии при угле Брюстера и сканирующей электронной микроскопии.

Ключевые слова: динамическая поверхностная упругость, поверхностное натяжение, факторы свертывания, фибриноген, фибрин, тромбин, гемостатический клей

DOI: 10.31857/S0023291224020097, **EDN:** DGCAIR

ВВЕДЕНИЕ

Фибриноген — растворимый белок, который в норме присутствует в плазме крови человека в концентрации 2.5–4 мг/мл [1, 2]. В случае повреждения тканей и кровотечения фибриноген под действием фермента тромбина переходит в фибрин, составляющий основу нерастворимого сгустка, препятствующего дальнейшей кровопотере [3–6].

Свертывание крови — многоступенчатый процесс, имеющий каскадный характер, в котором помимо фибриногена и тромбина принимает участие множество других белков. Можно ожидать, что присутствие этих компонентов будет сильно влиять на морфологию и структуру фибрина [6–9]. Так, например, под действием фактора XIIIa образуются ковалентные шивки между боковыми группами соседних мономерных молекул и волокон фибрина [6, 10, 11].

В литературе основное внимание уделяется обсуждению свойств фибриновых сгустков, образующихся в объеме растворов [11, 12]. Изучению поверхностных свойств фибрина уделяется

значительно меньше внимания [13–16]. В то же время именно формирование пленки фибрина отвечает за первичное предотвращение кровопотери и инфицирования раны [9, 14]. Кроме того, фибриноген и фибрин часто используются в качестве биосовместимого материала в виде тонких волокон, пленок, мембран и каркасов, формируемых из растворов, что также указывает на большую важность поверхностных свойств [12, 17–20]. Малое число исследований в этом направлении обусловлено тем, что изучение границ раздела флюидных фаз представляет собой сложную задачу, для решения которой применим ограниченный набор методов.

Комплексный подход на основе методов дилатационной поверхностной реологии и различных видов микроскопии позволяет определить основные этапы формирования и описать структуру поверхностного слоя на границе раздела жидкость–газ [21, 22]. Кроме того, было показано, что особенности структуры фибрина в зависимости от условий формирования особенно ярко проявляются в его механических свойствах [23], что делает динамическую поверхностную упругость, представляющую

собой отклик поверхностного натяжения на малую механическую деформацию поверхности, особенно информативной величиной.

Фибриноген обладает поверхностной активностью и адсорбируется на границе жидкость–газ, понижая поверхностное натяжение растворов до 58 мН/м [24–26]. Некоторые авторы отмечают, что при этом происходит изменение ориентации молекулы в поверхностном слое с параллельной на перпендикулярную на границе раздела фаз [25, 27–29].

Добавление тромбина и образование фибрина в поверхностном слое мало меняет поверхностное натяжение раствора, однако сильно сказывается на зависимостях динамической поверхностной упругости [13, 16]. Немонотонный характер зависимостей динамической поверхностной упругости указывает на различные этапы формирования пленки фибрина [16]. Появление максимума при малых временах жизни поверхности позволяет предположить, что действие тромбина в некоторой степени схоже с действием денатурантов и приводит к вытеснению отдельных частей макромолекулы в дальнюю область поверхностного слоя [30]. При больших временах жизни поверхности различные значения динамической поверхностной упругости отвечают различным типам формирующейся морфологии. Эти результаты совместно с результатами АСМ позволили показать переход от отдельных нитевидных агрегатов к структуре, состоящей из разветвленных волокон, а затем к сплошной пленке фибрина [16].

Однако такая система, в которой присутствуют только два главных компонента — фибриноген и тромбин — может существенно отличаться от пленок фибрина, получаемых в реальном процессе свертывания крови. Гемостатический хирургический фибриновый клей получают из донорской крови. Он состоит из фибринового и тромбинового компонентов. Фибриновый компонент содержит факторы VIII и XIIIа и не содержит синтетических добавок. Можно ожидать, что пленки фибрина, получаемые из такого гемостатического клея, окажутся ближе по своим свойствам к пленкам фибрина, образующимся естественным путем на месте травм и порезов. Методы динамической поверхностной реологии совместно с различными методами микроскопии и эллипсометрией позволяют определить основные этапы формирования поверхностного слоя [21, 30]. В данной работе этот комплекс методов применен для определения роли факторов свертывания в процессе образования фибриновых пленок на границе жидкость–газ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Динамическая поверхностная упругость измерялась с помощью метода осциллирующего кольца [31, 32]. В этом методе колебания площади

поверхности достигаются за счет периодического поднимания и опускания частично погруженного в жидкость стеклянного кольца. Изменение формы мениска, находящегося у внутренней поверхности кольца, приводит к колебаниям поверхностного натяжения, измеряемого с помощью пластинки Вильгельми. Для малых гармонических колебаний дилатационную поверхностную упругость можно определить с помощью следующей формулы:

$$E(\omega) = E_{re} + iE_{im} = \frac{\delta\gamma}{\delta \ln A}, \quad (1)$$

где γ — поверхностное натяжение, A — площадь поверхности жидкости и ω — круговая частота. Если фазовый сдвиг между колебаниями поверхностного натяжения и площади поверхности отсутствует, то мнимая часть поверхностной упругости равна нулю. Амплитуда и частота осцилляций площади поверхности составляли 7% и 0.1 Гц соответственно.

Поскольку для исследуемых систем мнимая часть динамической поверхностной упругости была меньше действительной части, то в работе представлены результаты для модуля динамической поверхностной упругости.

Для каждой из исследованных систем измерения проводились 2–3 раза. Погрешность измерений динамического поверхностного натяжения и динамической не превышает 0,5 мН/м и 3 мН/м соответственно.

Изотермы сжатия пленок фибрина были получены с помощью прибора ISR (KSV NIMA, Финляндия). Сжатие осуществлялось спустя 15 ч от момента образования поверхности. Скорость сжатия была постоянной и составляла 5 мм/мин. Для измерения поверхностного натяжения использовался метод пластинки Вильгельми.

Эллипсометрические измерения проводились с помощью нуль-эллипсометра Multiskop (Optrel GBR, Германия) с длиной волны света 632.8 нм при постоянном значении угла падения 49° вблизи угла Брюстера. Разность между эллипсометрическими углами Δ для исследуемого раствора и чистой воды Δ_{surf} пропорциональна величине адсорбции [32].

Макро- и микроморфологию пленок фибрина характеризовали с помощью микроскопии при угле Брюстера (прибор BAM 1, Nanofilm Technology, Германия), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (Zeiss Merlin, Германия) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) (Nte-MDT, Россия). Адсорбционные пленки были перенесены на поверхность атомно гладкого кремния (для измерений с помощью СЭМ) и слюды (для измерений с помощью АСМ) с помощью метода Ленгмюра–Шеффера. После переноса пленка высушивалась

в эксикаторе при комнатной температуре в течение 3–5 дней. Измерения СЭМ проводились при рабочем напряжении 2 кВ и различных увеличениях. Для каждого образца была получена серия изображений для разных областей сканирования.

Фибриноген (CAS number 9001-32-5, Sigma–Aldrich, Германия) и тромбин (product number SRP6556-1KU, Sigma–Aldrich, Германия) использовались без дополнительной очистки. Концентрация тромбина выражена в единицах ферментативной активности. 1 Ед определяется как количество фермента, которое катализирует превращение одного микромоля субстрата в минуту при стандартных условиях. Для приготовления исследуемых растворов чистого фибриногена и систем, содержащих только фибриноген и тромбин, исходный раствор фибриногена с концентрацией $C = 1$ г/л разбавлялся до концентрации $3 \cdot 10^{-7}$ М. Исходный раствор фибриногена хранился при 4°С не дольше пяти дней. Добавление тромбина к раствору фибриногена осуществлялось путем смешения исходных растворов.

Клей “Криофит” (ПЛАЗМА-ФТК, Россия) состоит из двух основных компонентов. Первый компонент содержит фибриноген, факторы свертывания VIII, XIIIa, фактор Виллебранда и фибронектин. Второй компонент – тромбин. Клей “Криофит” до использования хранился в холодильнике при –18°С. Для приготовления исследуемых растворов компоненты клея “Криофит” размораживались при комнатной температуре, затем по отдельности готовились маточные растворы фибринового и тромбинового компонентов, которые хранились при 4°С не дольше пяти дней. Для приготовления маточных растворов фибриновый компонент разбавлялся в 200 раз, тромбиновый компонент – в 40 раз. Добавление тромбина к раствору фибриногена осуществлялось путем смешения маточных растворов и буферного раствора в различных пропорциях. Концентрация фибринового компонента оставалась постоянной. Все исследуемые растворы содержали 25% маточного раствора фибринового компонента.

Исследуемые растворы готовились в фосфатном буфере (растворы Na_2HPO_4 (CAS number 10028-24-7, Sigma–Aldrich, Германия) и NaH_2PO_4 (CAS number 13472-35-0, Sigma–Aldrich, Германия)) с pH 7. Ионная сила раствора задавалась путем добавления 0.9 масс. % NaCl и $2.5 \cdot 10^{-3}$ М CaCl_2 . Концентрации NaCl и Ca^{2+} были выбраны близкими к физиологическим.

При приготовлении растворов использовалась трижды перегнанная вода. Две последние перегонки осуществлялись на установке, целиком сделанной из стекла. Поверхностное натяжение буферного раствора без белка составляло 72.8 мН/м.

Все измерения проводились при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Динамические поверхностные свойства растворов, полученных путем смешения компонентов гемостатического клея, были исследованы как функция времени жизни поверхности и соотношения компонентов (рис. 1). Как динамическая поверхностная упругость (рис. 1а), так и поверхностное давление (рис. 1б) оказываются выше соответствующих величин для чистого фибриногена. Значения динамической поверхностной упругости при больших временах жизни поверхности превышают соответствующие значения для чистого белка на 15–20 мН/м. Разница между равновесными значениями поверхностного натяжения растворов фибриногена и смешанных растворов составляет около 12 мН/м. Эти различия могут быть связаны с адсорбцией дополнительных белковых компонентов из объема раствора.

Для всех исследованных растворов, приготовленных из клея “Криофит”, скорость изменения динамических поверхностных свойств оказывается велика, и уже в первые минуты жизни поверхности динамическая поверхностная упругость и поверхностное давление составляют 55–65 и 18–20 мН/м соответственно. Динамическая поверхностная упругость меняется немонотонно. Уже в первые минуты жизни поверхности динамическая поверхностная упругость уменьшается с примерно 65 до 55 мН/м, а затем снова возрастает до 70 мН/м и постепенно снижается. С увеличением концентрации тромбина немонотонный характер становится более выраженным, и максимум динамической поверхностной упругости смещается в сторону меньших времен жизни поверхности.

Если представить динамическую поверхностную упругость как функцию поверхностного давления (рис. 2), то видно, что все зависимости для смешанных растворов оказываются близки, и максимум поверхностной упругости соответствует поверхностному давлению около 25 мН/м. Такие давления не достигаются для растворов чистого белка, для которого она практически линейно возрастает с ростом поверхностного давления до 14–15 мН/м. Эти результаты указывают на сильные изменения в структуре поверхностного слоя, вызванные переходом фибриногена в фибрин под действием тромбина и других факторов свертывания, в частности фактора XIIIa.

На существенные изменения в структуре поверхностного слоя также указывают изотермы сжатия (рис. 3). Изотермы сжатия были получены при больших временах жизни поверхности (около 10–12 ч) при приближении к равновесию. В отличие от чистого фибриногена, сжатие пленок фибрина, полученных из гемостатического клея, приводит лишь к слабому росту поверхностного давления,

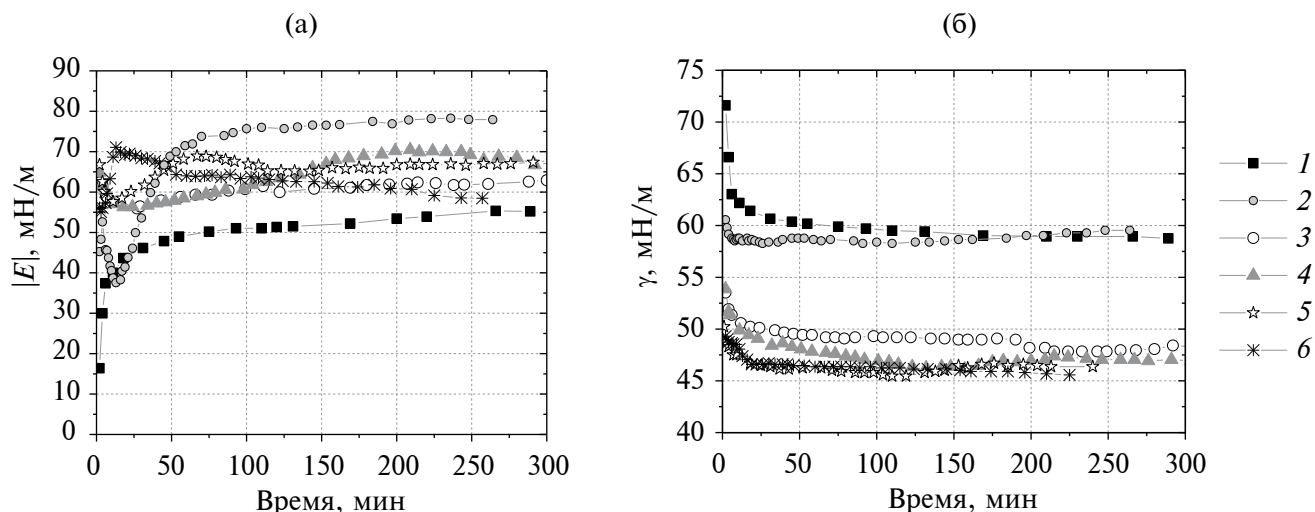


Рис. 1. Кинетические зависимости динамической поверхностной упругости (а) и динамического поверхностного натяжения (б) растворов фибриногена с концентрацией $3 \cdot 10^{-7}$ М (1); растворов, содержащих фибриноген концентрации $3 \cdot 10^{-7}$ М и тромбин с концентрацией 300 Ед/л (2); растворов смесей фибриноген-содержащего и тромбин-содержащего компонентов клея “Криофит”, взятых в соотношениях 10:1 (3), 5:1 (4), 2:1 (5), 1:1 (6).

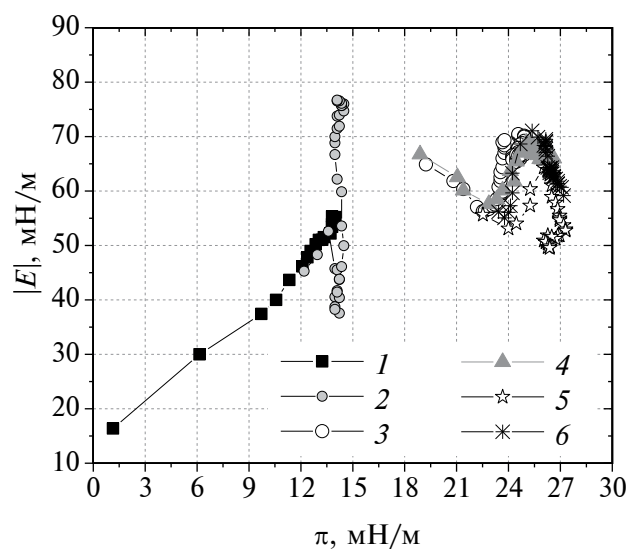


Рис. 2. Зависимости динамической поверхностной упругости от поверхностного давления растворов фибриногена с концентрацией $3 \cdot 10^{-7}$ М (1); растворов, содержащих фибриноген с концентрацией $3 \cdot 10^{-7}$ М и тромбин концентрации 300 Ед/л (2); растворов смесей фибриноген-содержащего и тромбин-содержащего компонентов клея “Криофит”, взятых в соотношениях 10:1 (3), 5:1 (4), 2:1 (5), 1:1 (6).

не превышающему 10 мН/м. Чем больше содержание тромбинового компонента в исходной смеси, тем слабее выражен рост поверхностного давления. Величина статической поверхностной упругости, рассчитанная из изотерм сжатия, оказывается мала и не превышает 5 мН/м.

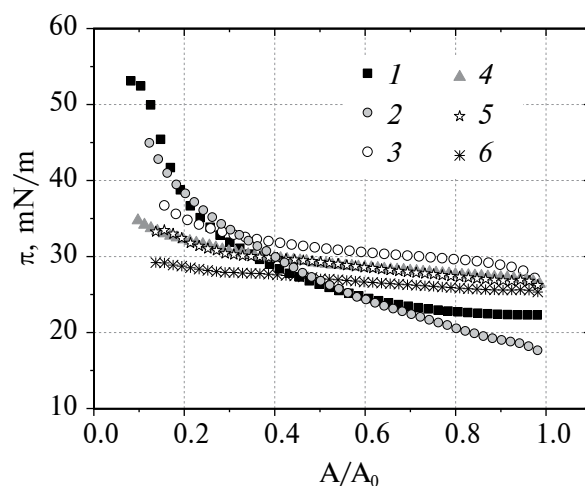


Рис. 3. Изотермы сжатия для растворов фибриногена с концентрацией $3 \cdot 10^{-7}$ М (1); растворов, содержащих фибриноген с концентрацией $3 \cdot 10^{-7}$ М и тромбин концентрации 300 Ед/л (2); растворов смесей фибриноген-содержащего и тромбин-содержащего компонентов клея “Криофит”, взятых в соотношениях 10:1 (3), 5:1 (4), 2:1 (5), 1:1 (6).

Кинетические зависимости эллипсометрического угла Δ (рис. 4а), пропорционального величине адсорбции, для всех исследованных растворов оказываются ниже соответствующей зависимости для чистого фибриногена. При этом чем выше содержание тромбинового компонента, тем более

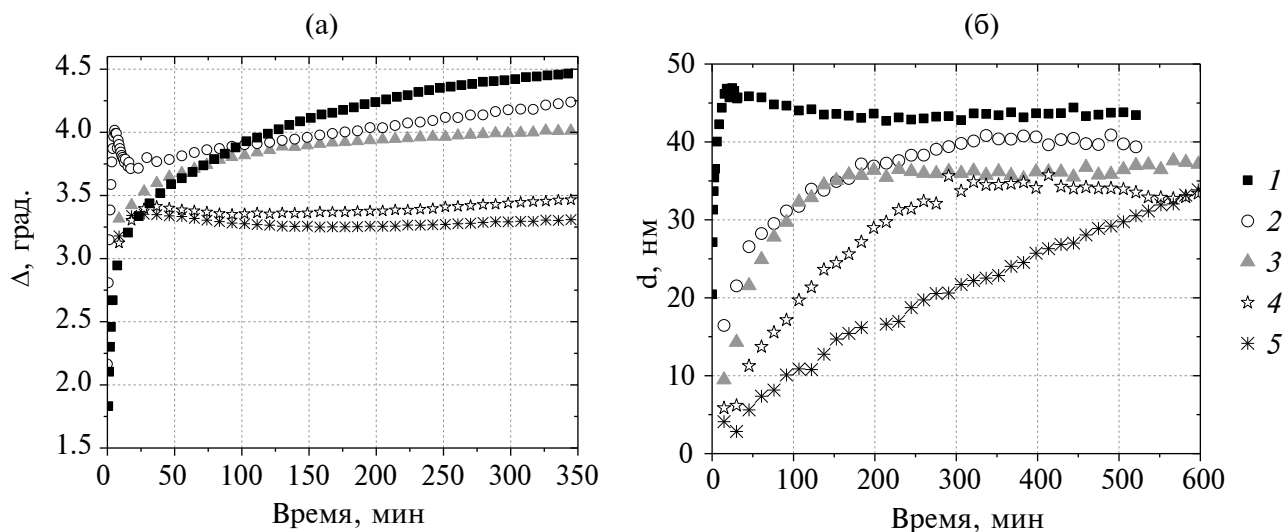


Рис. 4. Кинетические зависимости эллипсометрического угла Δ (а) и кинетические зависимости толщины пленки (б) для растворов фибриногена с концентрацией $1 \cdot 10^{-7}$ М (1) и растворов смесей фибриноген-содержащего и тромбин-содержащего компонентов клея “Криофит”, взятых в соотношениях 10:1 (2), 5:1 (3), 2:1 (4), 1:1 (5).

ярко выражена эта тенденция. Возможно, для всех исследованных растворов количество вещества в поверхностном слое оказывается меньше, чем для чистого фибриногена при данной концентрации ($1 \cdot 10^{-7}$ М), за счет реакции в объеме раствора. Другое возможное объяснение состоит в том, что образуются толстые поверхностные слои, для которых уже не выполняются условия пропорциональности между величиной адсорбции и эллипсометрического угла Δ . Поскольку изменения эллипсометрического угла ψ также оказываются довольно большими, это позволяет оценить толщину поверхностного слоя. Расчет по однослойной модели показал, что толщина пленки фибрина для всех исследованных растворов стремится к 40 нм при времени жизни поверхности около 10 ч (рис. 4б). При этом скорость достижения этой величины тем выше, чем ниже концентрация тромбинового компонента. Это значение близко к результатам для чистого фибриногена и размерам нативного белка при вертикальной ориентации. Таким образом, уменьшение эллипсометрического угла Δ , вероятно, связано с уменьшением количества адсорбированного фибриногена за счет реакции в объеме раствора.

Изменения структуры поверхностного слоя хорошо видны на изображениях, полученных с помощью СЭМ (рис. 5). Добавление даже небольших количеств тромбинового компонента к раствору фибриногена приводит к образованию разветвленной сети тонких волокон. Число волокон и степень их разветвленности увеличивается с увеличением концентрации тромбинового компонента. На основе полученных изображений

можно предположить, что образовавшаяся пленка представляет собой протяженную трехмерную структуру. Для состава 1:1 помимо обширной сетки разветвленных тонких волокон появляются также более крупные нитевидные агрегаты (рис. 5д, 5е).

Это предположение можно проиллюстрировать изображениями, полученными с помощью микроскопии при угле Брюстера (рис. 6). В первые минуты образования поверхности полученные изображения представляют собой равномерный серый фон (рис. 6а). С увеличением жизни поверхности появляется небольшая шероховатость. При больших временах жизни поверхности, когда можно считать, что пленка фибрина уже полностью сформировалась, к полученной пленке было приложено небольшое механическое возмущение с помощью тонкой иглы (рис. 6б). В месте касания иглы появляются складки, однако пленка сохраняет свою целостность. Лишь повторное механическое возмущение разрушает пленку, и на полученном изображении становятся видны темные области, соответствующие воде, и светлые области, соответствующие пленке (рис. 6в).

Таким образом, сравнение результатов для смешанных растворов компонентов клея “Криофит” с результатами для чистого фибриногена и фибриновых пленок, полученных только из фибриногена и тромбина, указывает на исключительную роль факторов свертывания крови в формировании пленок на границе жидкость–газ. Присутствие дополнительных факторов свертывания приводит к изменению структуры и морфологии полученных пленок фибрина (рис. 5, 7). Фактор XIIIa способствует образованию поперечных сшивок,

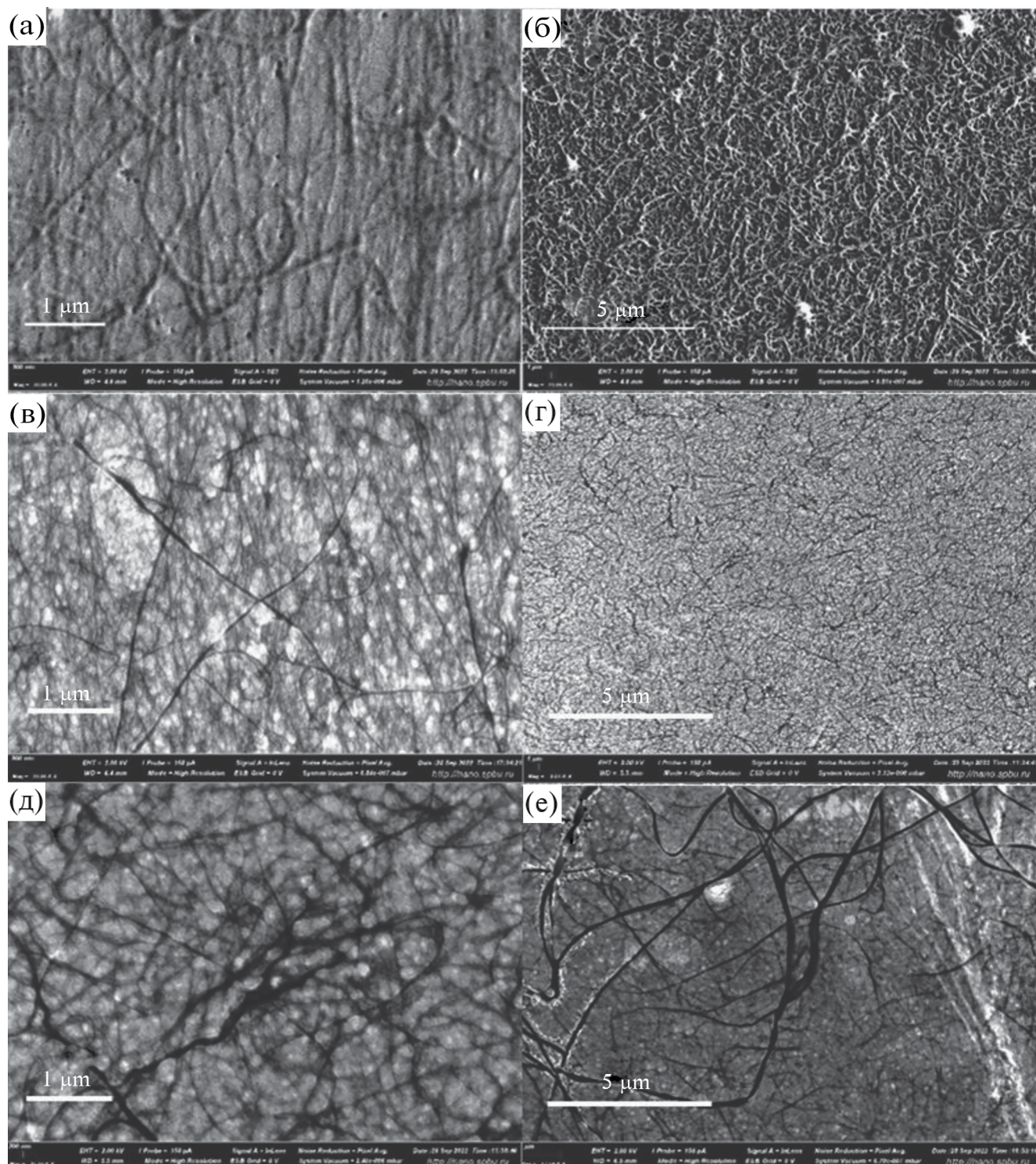


Рис. 5. СЭМ-изображения пленок фибрина, полученных из растворов смесей фибриноген-содержащего и тромбин-содержащего компонентов клея “Криофит”, взятых в соотношениях 5:1 (а, б), 2:1 (в, г), 1:1 (д, е).

многократному разветвлению волокон и их большей жесткости (рис. 5). Такая пленка приближается по своей структуре к пленкам фибрина, образующимся в живых организмах на местах порезов

и травм. Она приобретает трехмерный характер и представляет собой сплошную протяженную сетку, состоящую из множества тонких разветвленных волокон. Увеличение концентрации

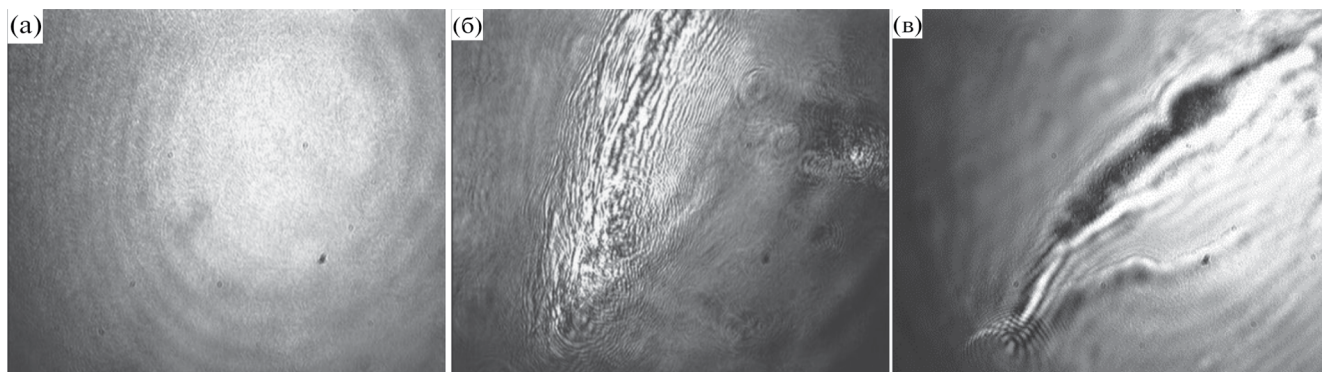


Рис. 6. Изображения пленок фибрина, полученные с помощью микроскопии при угле Брюстера для растворов смесей фибриноген-содержащего и тромбин-содержащего компонентов клея “Криофит” в соотношении 1 : 1. Изображение (а) соответствует равновесной пленке, изображение (б) — после наложения малого механического возмущения, изображение (в) — повторное наложение малого механического возмущения.

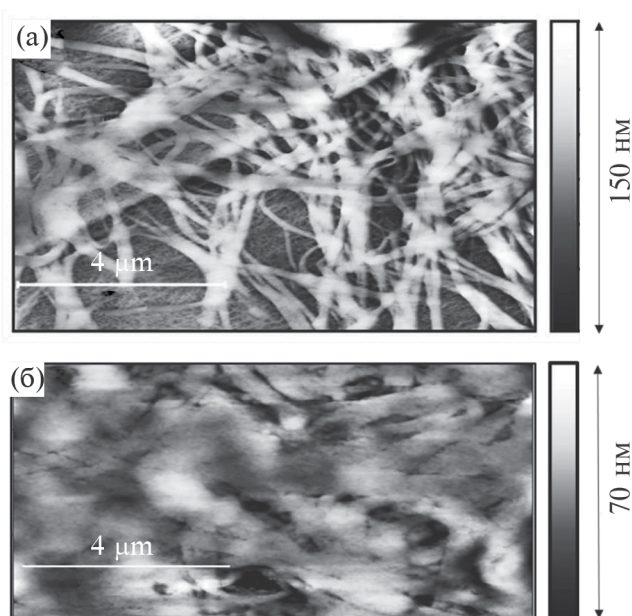


Рис. 7. АСМ-изображение пленки фибрина, полученной из раствора смеси фибриногена концентрацией $3 \cdot 10^{-7}$ М и тромбина концентрацией 100 Ед/л (а) и 300 Ед/л (б).

тромбинового компонента приводит к формированию большого числа мелких волокон, о чем свидетельствуют результаты СЭМ, и при высоких концентрациях к появлению более протяженных нитевидных агрегатов. Эти агрегаты могут выполнять функцию армирующего компонента и способствовать высокой прочности получаемых пленок фибрина. В отличие от случая, когда в системе присутствуют только белок и фермент [16], протяженных срастающихся в единое полотно лент не наблюдается.

Фибриновая пленка, полученная из клея “Криофит”, обладает большей механической устойчивостью по сравнению с пленками, полученными только из фибриногена и тромбина. Это проявляется в характере изотерм сжатия и реакции пленок на механическое возмущение, которую можно увидеть на изображениях, полученных с помощью микроскопии при угле Брюстера. Можно предположить, что трехмерный характер пленок фибрина и большое число отдельных тонких волокон приводят к их малой сжимаемости. При уменьшении площади поверхности коллапс пленки начинается практически сразу в области пленки, ближней к краю подвижного барьера. Пленка сминается, и поверхностное давление растет слабо.

Изменение структуры пленки и присутствие других белковых компонентов, помимо фибриногена и тромбина, приводят к тому, что поверхностная упругость оказывается ниже для растворов компонентов гемостатического клея по сравнению с растворами, содержащими только фибриноген и тромбин. Для последних при больших концентрациях фермента поверхностная упругость достигала примерно 120 мН/м. Однако такая упругость отвечала сплошной пленке, для которой было невозможно различить отдельные волокна фибрина. Как в случае клея “Криофит”, так и для пленок, полученных из растворов, содержащих только фибриноген и тромбин, зависимости динамической поверхностной упругости имеют немонотонный характер. Однако для гемостатического клея скорость формирования пленок оказывается заметно выше и изменения поверхностной упругости отвечают высоким значениям поверхностного давления, которых не наблюдалось в первом случае. Можно предположить, что для пленок, полученных из гемостатического клея, стадии формирования пленки, ранее наблюдавшиеся для растворов фибриногена и тромбина

концентрацией 50–300 Ед./л, протекают намного быстрее. Последовательная адсорбция фибриногена, формирование протофибрилл, их агрегация, рост двумерной сетки, сопровождающиеся соответствующими изменениями динамической поверхностной упругости, происходят уже в первые минуты образования поверхности. В дальнейшем начинается формирование более сложной трехмерной структуры, отвечающей более высоким поверхностным давлениям. Можно предположить, что максимум поверхностной упругости при поверхностном давлении 25 мН/м связан с активным образованием поперечных сшивок и ветвлений за счет действия дополнительных факторов свертывания.

ВЫВОДЫ

Поверхностные свойства адсорбционных пленок, полученных из гемостатического клея, существенно отличались от свойств адсорбционных пленок фибриногена и пленок, полученных из фибриногена и тромбина. В первом и последнем случае зависимости динамической поверхностной упругости имеют немонотонный характер, однако максимум поверхностной упругости соответствует разным поверхностным давлениям (25 мН/м и 14 мН/м соответственно). Различия в величине поверхностной упругости и сдвиг ее зависимостей от поверхностного давления вправо позволяют предположить сильные изменения в структуре поверхностного слоя, подтверждаемые методами микроскопии. Для всех исследованных составов образуется пленка большой толщины, состоящая из множества тонких, сильно разветвленных волокон. Вероятно, наибольшее влияние на формирование такой трехмерной структуры оказывает фактор свертывания XIIIa. Его присутствие способствует увеличению числа поперечных сшивок между молекулами фибриногена и увеличению прочности такой трехмерной структуры, о чем также свидетельствует характер изотерм сжатия.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность ресурсным центрам СПбГУ (Центр оптических и лазерных исследований, Междисциплинарный ресурсный центр по направлению “Нанотехнологии”, Центр методов анализа состава вещества, Центр термогравиметрических и калориметрических методов исследования, Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники) за использование их оборудования.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 23-73-10021).

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stamboroski S., Joshi A., Noeske P.-L.M., Koppen S., Bruggemann D. Principles of fibrinogen fiber assembly in vitro // *Macromol. Biosci.* 2021. V. 21. P. 2000412. <https://doi.org/10.1002/mabi.202000412>
2. Dutta B., Vos B.E., Rezus Y.L.A., Koenderink G.H., Bakker H.J. Observation of ultrafast vibrational energy transfer in fibrinogen and fibrin fibers // *J. Phys. Chem. B.* 2018. V. 122. № 22. P. 5870–5876. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b03490>
3. Mosesson M.W., Siebenlist K.R., Meh D.A. The Structure and biological features of fibrinogen and fibrin // *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 2006. V. 936. № 1. P. 11–30. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.2001.tb03491.x>
4. Fogelson A.L., Keener J.P. Toward an understanding of fibrin branching structure // *Phys. Rev. E.* 2010. Vol. 81. № 5. P. 051922. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.81.051922>
5. Beudert M., Gutmann M., Lüthmann T., Meinel L. Fibrin sealants: Challenges and solutions // *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2022. V. 8. № 6. P. 2220–2231. <https://doi.org/10.1021/acsbomaterials.1c01437>
6. Calcaterra J., Van Cott K.E., Butler S.P., Gil G.C., Germano M., Van Veen H.A., Nelson K., Forsberg E.J., Carlson M.A., Velander W.H. Recombinant human fibrinogen that produces thick fibrin fibers with increased wound adhesion and clot density // *Biomacromolecules.* 2013. V. 14. № 1. P. 169–178. <https://doi.org/10.1021/bm301579p>
7. Konings J., Govers-Riemslog J.W., Philippou H., Mutch N.J., Borissoff J.I., Allan P., Mohan S., Tans G., Ten Cate H., Ariëns R.A. Factor XIIa regulates the structure of the fibrin clot independently of thrombin generation through direct interaction with fibrin // *Blood.* 2011. V. 118. № 14. P. 3942–3951. <https://doi.org/10.1182/blood-2011-03-339572>
8. Matsuka Y.V., Anderson E.T., Milner-Fish T., Ooi P., Baker S. *Staphylococcus aureus* fibronectin-binding protein serves as a substrate for coagulation factor XIIIa: Evidence for factor XIIIa-catalyzed covalent cross-linking to fibronectin and fibrin // *Biochemistry.* 2003. V. 42. № 49. P. 14643–14652. <https://doi.org/10.1021/bi035239h>
9. Macrae F.L., Duval C., Papareddy P., Baker S.R., Yuldasheva N., Kearney K.J., McPherson H.R., Asquith N., Konings J., Casini A., Degen J.L., Connell S.D., Philippou H., Wolberg A.S., Herwald H., Ariëns R.A. A fibrin bio-

- film covers blood clots and protects from microbial invasion // *J. Clin. Invest.* 2018. V. 128. № 8. P. 3356–3368. <https://doi.org/10.1172/JCI98734>
10. *Tsurupa G., Pechik I., Litvinov R.I., Hantgan R.R., Tjandra N., Weisel J.W., Medved L.* On the mechanism of α C polymer formation in fibrin // *Biochemistry*. 2012. V. 51. № 12. P. 2526–2538. <https://doi.org/10.1021/bi2017848>
 11. *Wolberg A.S.* Fibrinogen and factor XIII: Newly recognized roles in venous thrombus formation and composition // *Curr. Opin. Hematol.* 2018. V. 25. № 5. P. 358–364. <https://doi.org/10.1097/MOH.0000000000000445>
 12. *Litvinov R.I., Pieters M., de Lange-Loots Z., Weisel J.W.* Fibrinogen and fibrin // (eds) *Macromolecular Protein Complexes III: Structure and Function. Subcellular Biochemistry*, Springer, Cham. 2021. V. 96. P. 471–501. https://doi.org/10.1007/978-3-030-58971-4_15
 13. *Милыева О.Ю., Рафикова А.П.* Влияние малых концентраций тромбина на динамические поверхностные свойства растворов фибриногена // *Коллоидный журнал*. 2022. Т. 84. № 1. С. 58–66. <https://doi.org/10.31857/S0235009222010024>
 14. *Gu S.X., Lentz S.R.* Fibrin films: Overlooked hemostatic barriers against microbial infiltration // *J. Clin. Invest.* 2018. V. 128. № 8. P. 3243–3245. <https://doi.org/10.1172/JCI121858>
 15. *O'Brien E.T., Falvo M.R., Millard D., Eastwood B., Taylor R.M., Superfine R.* Ultrathin self-assembled fibrin sheets // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2008. V. 105. № 49. P. 19438–19443. <https://doi.org/10.1073/pnas.0804865105>
 16. *Милыева О.Ю., Рафикова А.П.* Динамические поверхностные свойства фибрина // *Коллоидный журнал*. 2022. Т. 85. № 3. С. 355–365. <https://doi.org/10.31857/S0023291222600675>
 17. *Hense D., Büngeler A., Kollmann F., Hanke M., Orive A., Keller A., Grundmeier G., Huber K., Strube O.I.* Self-assembled fibrinogen hydro- and aerogels with fibrin-like 3D structures // *Biomacromolecules*. 2021. V. 22. № 10. P. 4084–4094. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.1c00489>
 18. *Kayal T.A., Losi P., Pierozzi S., Soldani G.* A new method for fibrin-based electrospun/sprayed scaffold fabrication // *Sci. Rep.* 2020. V. 10. № 1. P. 5111. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-61933-z>
 19. *Wnek G.E., Carr M.E., Simpson D.G., Bowlin G.L.* Electrospinning of nanofiber fibrinogen structures // *Nano Lett.* 2003. V. 3. № 2. P. 213–216. <https://doi.org/10.1021/nl025866c>
 20. *Mirzaei-Parsa M.J., Ghanizadeh A., Ebadi M.T.K., Faridi-Majidi R.* An alternative solvent for electrospinning of fibrinogen nanofiber // *Biomed. Mater. Eng.* 2018. V. 29. P. 279. <https://doi.org/10.3233/BME-181736>
 21. *Noskov B.A., Bykov A.G., Gochev G., Lin S.Y., Loglio G., Miller R., Milyaeva O.Y.* Adsorption layer formation in dispersions of protein aggregates // *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2020. V. 276. P. 102086. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.102086>
 22. *Noskov B.A., Bykov A.G.* Dilational rheology of monolayers of nano- and microparticles at the liquid-fluid interfaces // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2018. V. 37. P. 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2018.05.001>
 23. *Collet J.P., Lesty C., Montalescot G., Weisel J.W.* Dynamic changes of fibrin architecture during fibrin formation and intrinsic fibrinolysis of fibrin-rich clots // *J. Biol. Chem.* 2003. V. 278. № 24. P. 21331–21335. <https://doi.org/10.1074/jbc.M212734200>
 24. *Hernandez E.M., Franses E.I.* Adsorption and surface tension of fibrinogen at the air/water interface // *Colloids Surf. A*. 2003. V. 214. № 1. P. 249–262. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(02\)00403-X](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00403-X)
 25. *Milyaeva O.Y., Gochev G., Loglio G., Miller R., Noskov B.A.* Influence of polyelectrolytes on dynamic surface properties of fibrinogen solutions // *Colloids Surf. A*. 2017. V. 532. P. 108–115. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.06.002>
 26. *Sankaranarayanan K., Dhathathreyan A.* Assembling fibrinogen at air/water and solid/liquid interfaces using Langmuir and Langmuir-Blodgett films // *J. Phys. Chem. B*. 2010. V. 114. № 24. P. 8067–8075. <https://doi.org/10.1021/jp100896b>
 27. *Ariola F.S., Krishnan A., Vogler E.A.* Interfacial rheology of blood proteins adsorbed to the aqueous-buffer/air interface // *Biomaterials*. 2006. V. 27. № 18. P. 3404–3412. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.02.005>
 28. *Hassan N., Maldonado-Valderrama J., Gunning A.P., Morris V.J., Ruso J.M.* Surface characterization and AFM imaging of mixed fibrinogen-surfactant films // *J. Phys. Chem. B*. 2011. V. 115. № 19. P. 6304–6311. <https://doi.org/10.1021/jp200835j>
 29. *Damodaran S.* In situ measurement of conformational changes in proteins at liquid interfaces by circular dichroism spectroscopy // *Anal. Bioanal. Chem.* 2003. V. 376. № 2. P. 182–188. <https://doi.org/10.1007/s00216-003-1873-6>
 30. *Noskov B.A.* Protein conformational transitions at the liquid–gas interface as studied by dilational surface rheology // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2014. V. 206. P. 222–238. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.10.024>
 31. *Bykov A.G., Lin S.-Y., Loglio G., Miller R., Noskov B.A.* Kinetics of adsorption layer formation in solutions of polyacid/surfactant complexes // *J. Phys. Chem. C*. 2009. V. 113. № 14. P. 5664–5671. <https://doi.org/10.1021/jp810471y>
 32. *Motschmann H., Teppner R.* Ellipsometry in interface science // *Preparative Studies in Interface Science*. 2001. V. 11. P. 1–42. [https://doi.org/10.1016/S1383-7303\(01\)80014-4](https://doi.org/10.1016/S1383-7303(01)80014-4)

ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ ЗОЛЬ–ГЕЛЬ ПЕРЕХОД В МОЛОКЕ

© 2024 г. И. Т. Смыков¹, *, Д. С. Мяконосов¹

¹Всероссийский научно-исследовательский институт маслоделия и сыроделия — филиал Федерального научного центра пищевых систем им. В. М. Горбатова РАН, Красноармейский бульвар, 19, Углич, 152613 Россия

*e-mail: i_smykov@mail.ru

Поступила в редакцию 30.10.2023 г.

После доработки 20.12.2023 г.

Принята к публикации 20.12.2023 г.

Целью работы является улучшение понимания механизма ферментативного гелеобразования в молоке за счет установления статистически достоверных изменений вязкости молока и соответствующих электронно-микроскопических исследований процесса структурообразования на ферментативной стадии коагуляции при использовании различных ферментных препаратов. Использование неразрушающего (Hot-Wire) метода контроля вязкости позволило подтвердить снижение вязкости в середине этой стадии и выявить ранее не описанный пик изменения вязкости в конце ферментативной стадии. Параллельно проведенные исследования с использованием трансмиссионной электронной микроскопии и различных методов подготовки препаратов позволили установить, что в конце ферментативной стадии гелеобразования в молоке запускается иерархический процесс преобразований белковой составляющей молока. Спусковым механизмом этого процесса является кооперативный конформационный переход в кластерах мицелл казеина, который вызывает цепочку все более энергоемких реакций, результатом которых является преобразование слабосвязанных кластеров мицелл в более плотные агрегаты. Окончательная структура молочного геля формируется преимущественно из образовавшихся ранее отдельных агрегатов мицелл. Отмечено, что изменений микроструктуры молочного геля на ферментативной стадии гелеобразования при использовании молокосвертывающих ферментов (МФ) животного, растительного и микробного (ГМО) происхождения обнаружено не было. Исследования молекулярно-массового распределения растворимых белковых веществ образцов, произведенных с разными типами МФ, показали, что фермент, выделенный от грибов *Rhizomucor miehei*, обладает большим протеолитическим действием на белки молока в сравнении с другими вариантами МФ.

Ключевые слова: молоко, мицеллы казеина, золь–гель переход, механизм гелеобразования, электронная микроскопия, микроструктура, производство сыра

DOI: 10.31857/S0023291224020102, EDN: DGBKY0

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее известной, распространенной и в то же время чрезвычайно сложной природной дисперсной системой является молоко, продукт миллионлетней эволюции жизни на Земле. Молоко как поликомпонентная, полидисперсная система состоит из более ста различных компонентов, имеющих размеры от четырех нанометров до десяти микрометров. Очевидное назначение этой сложной дисперсной системы состоит не только в обеспечении новорожденного организма питанием, минералами, витаминами и средствами иммунной защиты, но и в представлении всех этих компонентов в форме, требующей минимальных затрат энергии детского организма при их использовании, переработке и усвоении.

Одной из главных составляющих молока являются белки, основная масса которых представлена казеинами, образующими более сложные белковые частицы — мицеллы казеина. Здесь следует подчеркнуть, что используемый в биологии термин “мицелла казеина” является общепринятым, но по своей сути он не соответствует определению, принятому в коллоидной химии.

Исследованиям структуры, состава и свойств мицелл казеина посвящено множество работ [1–4], обобщая результаты которых нативные мицеллы казеина в молоке можно кратко описать следующим образом. Мицеллы казеина имеют размеры в пределах 20–300 нм и состоят из нескольких видов казеина: α_{s1} -казеин, α_{s2} -казеин, β -казеин и κ -казеин при их среднем соотношении 4:2:4:1.

Казеины относятся к классу белков с чрезвычайно открытой и гибкой (реоморфной) конформацией, которая обеспечивает в дальнейшем их эффективное расщепление эндопротеиназами по определенным участкам с образованием биологически активных пептидов. Такое состояние казеинов в мицелле обуславливает их энергетически малозатратную переработку новорожденным организмом при обеспечении адекватного аминокислотного питания.

Молекулы казеинов, находящиеся внутри мицелл, в определенных сочетаниях объединены в нанокластеры, центрами которых являются наночастицы фосфата кальция размером около 7 нм, число наночастиц в мицеллах может меняться от 50 до 500 шт. в зависимости от размера мицелл. С этой точки зрения мицеллу казеина можно рассматривать как природный нанокомпозит [5, 6]. Наночастицы фосфата кальция в мицелле играют не только цементирующую, но и другую, не менее важную роль. В организме новорожденного, высвобождаясь из мицелл казеина, наночастицы фосфата кальция, наряду с присутствующим в молоке остеопонтином и фосфопептидами, поступают в кровь и затем в остеобластах служат исходным строительным материалом для формирования скелета новорожденного, а также выполнению некоторых других биологических функций [2, 7, 8].

Вместе с тем мицеллы казеина в молоке сильно гидратированы, степень их гидратации может меняться от 3 до 5 в зависимости от внешних условий, и если плотность собственно белка составляет около 1.45 г/см^3 , то плотность мицелл казеина при этом значительно меньше — около 1.05 г/см^3 , что способствует высокой устойчивости дисперсной системы. Поэтому отдельная мицелла казеина одновременно со структурой нанокомпозита представляет собой природный, но нестабильный наногель, т.е. сшитую частицу гидрогеля, которая легко разрушается под действием определенных внешних факторов [9, 10]. При этом вода занимает значительную часть объема мицеллы, образуя в ней домены размерами 20–40 нм, что в дальнейшем способствует ее быстрой активации [11, 12].

Таким образом, каждую нативную мицеллу казеина в молоке можно представить как сложный и совершенный природный бионанореактор, исходно находящийся в неактивном, пассивном состоянии и не взаимодействующий с другими мицеллами и компонентами молока, что способствует высокой устойчивости дисперсной системы [13–15].

Структурная организация мицелл обеспечивает их стабильность и устойчивость в молоке как дисперсной системе за счет гидрофильных концевых гликомакропептидов к-казеина, молекулы которых находятся преимущественно на поверхности мицелл, а сами гликомакропептиды, имеющие длину

около 7 нм, образуют на поверхности мицеллы гидрофильную щетку, определяющую общий заряд мицеллы около -18 мВ [2].

При попадании мицелл казеина в организм новорожденного мицелла, как бионанореактор, активируется желудочными ферментами. Химозин удаляет гликомакропептиды к-казеина с поверхности мицелл, что приводит к дополнительной гидратации мицелл и высвобождению активных участков молекул казеинов. После чего вступает в действие пепсин, который вызывает протеолиз казеинов до форм, пригодных для дальнейшего усвоения детским организмом [8].

Эти свойства мицелл казеина, процессы, происходящие в организме, и их ясное понимание во многом являются основой эффективного промышленного производства молочных продуктов и, в частности, различного вида сыров. Получение молочного геля с требуемыми свойствами является ключевым моментом технологического процесса их производства. Процесс образования молочного геля, по общепринятому мнению, может быть разделен на две основные стадии: первичную (ферментативную), включающую расщепление химозином к-казеина с первоначальным образованием мицелл пара-к-казеина, и вторичную (неферментативную) стадию, включающую агрегацию мицелл в единую пространственную структуру геля и ее уплотнение. Механизм ферментативной стадии хорошо описан в работах [16–19]. Количественно выявлено влияние на него различных факторов окружающей среды. В работах [20, 21] отмечается, что вязкость молока в начале ферментативной стадии коагуляции несколько снижается, а к ее окончанию опять повышается.

Первоначальная агрегация гидролизированных мицелл казеина на ферментативной стадии подтверждается электронно-микроскопическими изображениями, полученными разными авторами [22, 23]. Применительно к методам электронной микроскопии используются различные способы подготовки препаратов к проведению исследований. Немаловажную роль играет объективный выбор исследователем конкретного поля зрения в полученном препарате. Однако выбор метода исследований и способа подготовки препаратов для микроскопирования неизбежно сопровождается возникновением артефактов препарирования и проблемами правильной интерпретации получаемых изображений.

Несмотря на разнообразие методов исследований микроструктуры молочного геля и использование всевозможных способов подготовки препаратов, обращает на себя внимание тот факт, что в основной массе работ отдельно проводятся исследования или только морфологии и микроструктуры отдельных мицелл казеина, или только

микроструктуры готового молочного сгустка, т.е. его начальное и конечное состояния. Фактическое описание эволюции микроструктуры молочного геля в ферментативной стадии гелеобразования, основанное на (электронно-) микроскопических изображениях, до сих пор отсутствует.

Биохимические процессы, происходящие на ферментативной стадии коагуляции молока, изучены достаточно глубоко и хорошо описаны, однако изменению реологических свойств молока и происходящих при этом изменений в структуре мицелл казеина и их взаимодействии, на наш взгляд, уделяется мало внимания. Вероятно, это связано с тем, что ферментативная стадия – скрытая, каких-либо видимых изменений для технологических нужд не происходит, и ее производственный контроль не требуется.

Цель этой работы заключается в улучшении понимания механизма ферментативного гелеобразования в молоке за счет установления статистически достоверных изменений вязкости молока и соответствующих электронно-микроскопических исследований процесса структурообразования на ферментативной стадии коагуляции при использовании различных ферментных препаратов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Материалы

В исследованиях было использовано молоко производства ООО “АгриВолга”, д. Бурмасово, Угличский р-н, Ярославская обл., Россия. Порода коров “Ярославская”, содержание жира в сыром молоке 4–4.2%, белка – 3.4–3.7%.

Для коагуляции молока использовали коммерческие молокосвертывающие ферменты марок: Marzyme® MT 2200 на основе кислой протеазы, продуцируемой грибами *Rhizomucor miehei* (ЕС3.4.23.23). Номинальная молокосвертывающая активность (МСА) – 2200 IMCU/г (Danisco SAS, Франция); Naturen® Extra 220 NB, представляющий собой натуральный сычужный фермент, выделенный из желудков телят, с номинальным содержанием химозина (ЕС3.4.23.4) не менее 95%, пепсина (ЕС3.4.23.1) – не более 5%. Номинальная МСА – 220 IMCU/см³ (Chr Hansen A/S, Дания); Chu-max® M 1000 на основе рекомбинантного химозина (ЕС3.4.23.4) верблюда. Номинальная МСА – 1000 IMCU/см³ (Chr Hansen A/S, Дания).

Определение общей протеолитической активности молокосвертывающих ферментов проводилось методом Ансона на субстрате из гемоглобина в модификации метода, содержащегося в ГОСТ 34430–2018 “Ферментные препараты для пищевой промышленности. Метод определения протеолитической активности” применительно к слабокислым протеазам (при pH 5.3).

2.2. Подготовка молока

Определение массовой доли белка в молоке проводили по ГОСТ 34454–2018 “Продукция молочная. Определение массовой доли белка методом Кьельдаля” с использованием автоматических установок: Дигестор Digest Stove HYP-320 (HANON, Китай) и Automatic Kjeldahl Distillation Unit K9840 (HANON, Китай).

Определение массовой доли жира в молоке проводили кислотным методом Гербера по ГОСТ 5867–90 “Молоко и молочные продукты. Метод определения жира”.

Определение массовой доли белка и массовой доли жира в молоке проводили перед его нормализацией.

Обработку молока проводили нагреванием до $40 \pm 1^\circ\text{C}$ и его нормализацией путем доведения соотношения белок/жир до 0.7. Пастеризацию молока проводили в резервуаре при температуре $68 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение 10 мин. Затем охлаждали молоко до температуры $36 \pm 1^\circ\text{C}$. Ферментативную коагуляцию проводили добавлением фермента из расчета 3000 IMCU/100 кг молока и перемешиванием молока в течение 2 мин. Коагуляция молока производилась при температуре $35 \pm 1^\circ\text{C}$.

2.3. Определение вязкости молочного геля

Определение вязкости молока в процессе ферментативного гелеобразования проводили непосредственно в сыродельной ванне в режиме реального времени по изменению его теплопроводности методом горячей проволоки [23]. Определение вязкости молока при гелеобразовании проводили непрерывно при автоматической регистрации результатов наблюдений с интервалом 2 с.

Определение изменений вязкости и температуры молока проводили непосредственно в капиллярном вискозиметре также с использованием метода горячей проволоки [25, 26] с интервалом 1 с при автоматической регистрации результатов наблюдений с помощью ПК с предустановленной программой “OWEN Process Manager”.

2.4. Электронная микроскопия

Электронно-микроскопические исследования микроструктуры компонентов молока и молочного геля проводили с помощью трансмиссионного электронного микроскопа EM-410 (Philips, Нидерланды). Исследования проводили при минимальном токе электронного луча микроскопа и ускоряющем напряжении 40 кВ.

Подготовку препаратов для электронной микроскопии производили двумя различными методами с целью выявления возможных артефактов препарирования, сопровождающих эту процедуру,

и получения дополнительной информации о микроструктуре молочного геля.

В первом случае использовали оттеснение топографии поверхности препарата вакуумным напылением тяжелого металла. Для этого образцы молока отбирали из общего резервуара через определенные моменты времени после внесения в него сычужного фермента. Образцы фиксировали при комнатной температуре 2%-м раствором глутаральдегида в 0.1 М фосфатном буфере Sorenson, pH 7.2, в течение 20 мин (0.1 мл молока к 1 мл фиксатива). После чего зафиксированные образцы разбавляли дистиллированной водой в соотношении 1:100. С помощью пипетки каплю (5 мкл) зафиксированного образца переносили на медную сетку 400-mesh, покрытую пленкой нитроцеллюлозы (parlodium), и выдерживали в течение 2 мин.

После этого излишки раствора убирали с поверхности сетки фильтровальной бумагой и помещали сетку в вакуумную камеру для окончательной сушки при комнатной температуре. Для повышения контрастности образца на его поверхность под углом 24° в той же вакуумной камере наносили слой платины (Pt) толщиной 3–5 нм методом вакуумного резистивного распыления металла [27]. Толщину наносимого металла контролировали кварцевым датчиком. Полученный готовый образец переносили в электронный микроскоп для исследований. Образовавшиеся при нанесении металла тени отображали топографию поверхности образца.

Во втором методе препарирования использовали негативное окрашивание препарата раствором соли тяжелого металла. Здесь так же, как и в первом методе, вначале готовили препарат на медной сетке, а повышение его контрастности производили негативным окрашиванием [28, 29]. Для этого пипеткой переносили каплю (2 мкл) 4% раствора уранил ацетата на каплю зафиксированного образца, находящуюся на сетке, и выдерживали 4 мин. После выдержки излишки раствора убирали с поверхности сетки фильтровальной бумагой и помещали в вакуумную камеру для окончательной сушки при комнатной температуре. Полученный образец переносили в электронный микроскоп для исследований.

Изображения микроструктуры подготовленных препаратов, полученные с помощью электронного микроскопа, фотографировали при различных увеличениях и затем анализировали. На каждом этапе исследования анализировали не менее десяти полученных изображений и затем отбирали наиболее представительные.

2.5. Определение молекулярно-массового распределения белков

Определение молекулярно-массового распределения растворимых белковых веществ проводили

методом гель-фильтрации высокого разрешения с использованием колонки Superose 12 10/300 GL (GE Healthcare, Швеция). Элюент – водный раствор 0.05 М Na₂HPO₄ + 0.15 М NaCl, скорость подачи элюента – 0.5 мл/мин; длина волны детектора – 280 нм. Калибровку колонки проводили по времени выхода белковых веществ с известной молекулярной массой: IgG (180 кДа), альдолаза (158 кДа), BSA (69 кДа), овоальбумин (43 кДа), димер β-Lg (36.0 кДа), α-La (14.4 кДа), цитохром С (12.3 кДа), триптофан (0.204 кДа). Калибровочный график был построен на основе логарифмической регрессионной модели [35].

2.6. Статистический анализ

Результаты, полученные при проведении экспериментальных исследований, анализировали с использованием программы Origin 8.1 (OriginLab, США). Также обработку полученных результатов проводили в программе EXCEL MS Office при уровне значимости 0.05.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Измерения и статистический анализ изменений вязкости

При проведении экспериментальных реологических исследований коагуляции молока в производственных условиях трудно обеспечить воспроизводимость и прецизионность получаемых результатов. Связано это как с лабильностью свойств молока, так и с неуправляемым действием внешних влияющих факторов. Существенным ограничением при измерениях вязкости молока при ферментативном гелеобразовании является то, что нельзя использовать стандартные вискозиметры, принцип действия которых основан на механических воздействиях на измеряемый объект (ротационные, колебательные, УЗ и пр.). Вызвано это тем, что любое механическое воздействие на молоко во время ферментативного гелеобразования разрушает образующуюся слабосвязанную микроструктуру. На наш взгляд, одним из подходов для оценки процессов, происходящих на ферментативной стадии коагуляции молока в сыродельной ванне, является использование неразрушающего метода контроля вязкости, основанного на контроле теплопроводности жидкости, и статистический анализ результатов многократных измерений. Такой подход позволяет избежать механического воздействия на гель, выявить систематические составляющие изменения вязкости и отделить случайные составляющие.

При проведении исследований были проанализированы результаты измерений вязкости молочного геля на 43 выработках товарного сыра.

Обработку массива результатов наблюдений проводили в несколько этапов. В связи с тем, что температура молока и его технологические свойства в разные дни несколько различались в пределах технологической нормы и количество вносимого сычужного фермента также несколько различалось, длительность ферментативной стадии коагуляции также была различна. Поэтому на первом этапе обработки массива данных было проведено их масштабирование, т.е. все группы результатов наблюдений за счет сжатия или растяжения были приведены к единой длительности — 120 с. При этом за начало процесса принимали момент внесения сычужного фермента, а его окончание определяли по моменту прекращения истечения молока через капилляр вискозиметра.

Вычисленные средние значения вязкости молока на определенных интервалах времени ферментативной стадии коагуляции использовали для графического отображения ее изменения во времени (рис. 1), где А — начало процесса, В — середина стадии, С — момент перед гелевой точкой, D — момент после гелевой точки.

Из графика хорошо видно, что в целом вязкость молока на ферментативной стадии коагуляции сначала снижается, а затем повышается. Это явление известно [20, 21] и объясняется оно чаще всего экспериментально подтвержденным уменьшением диаметра мицелл казеина, происходящим за счет ферментативного удаления с поверхности мицелл гликомакропептидных участков к-казеина, а его выявление в нашем эксперименте с помощью использованного метода горячей проволоки подтверждает правильность выбора метода измерений и высокую чувствительность устройства.

Вместе с тем на полученном нами графике снижение вязкости имеет два выраженных участка, не описанных в известной нам литературе: первичный (AB) и вторичный (BC). Эти участки разделены некоторым увеличением вязкости, т.е. снижение вязкости на ферментативной стадии коагуляции не монотонный процесс и не может быть просто объяснен только удалением с поверхности мицелл казеина гликомакропептидных участков. Кроме уменьшения размера мицелл, на изменения вязкости в этой фазе гелеобразования влияет то, что удаление гидрофильных макропептидов к-казеина с поверхности мицелл приводит к тому, что поверхность мицеллы становится гидрофобной, а это, очевидно, влияет на ее подвижность в дисперсионной среде. Высвобождение из мицелл растворимого β -казеина и наночастиц фосфата кальция также влияет на реологические свойства дисперсионной системы. Повышение гидратации мицелл и увеличение кажущейся объемности мицелл казеина также сказываются [12]. В целом этот вопрос требует дополнительных и тщательных

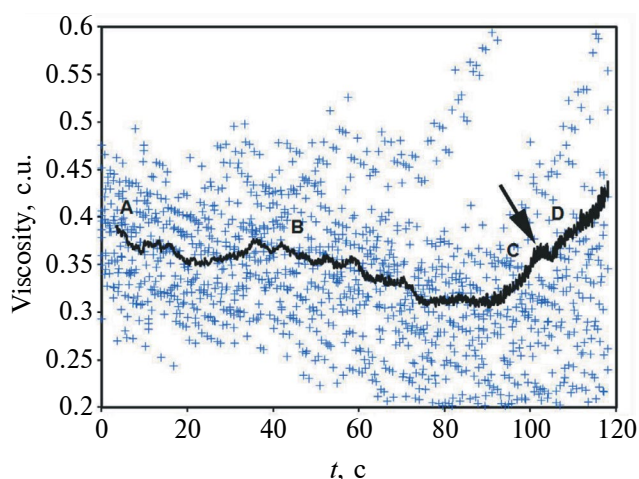


Рис. 1. Изменения вязкости молока на ферментативной стадии гелеобразования. Многократные измерения.

исследований и может быть предметом самостоятельной исследовательской работы.

Кроме того, и что не менее важно, на конечном участке полученного нами графика (рис. 1) наблюдается выраженный изгиб (указан стрелкой), предвещающий гелевую точку, после которого вязкость молочного геля резко повышается. Появление такого статистически значимого изменения вязкости молока в конце ферментативной стадии коагуляции потребовало проведения дополнительных исследований. В связи с этим были проведены электронно-микроскопические исследования возможных изменений в микроструктуре мицелл казеина на этой стадии.

3.2. Электронная микроскопия

На рис. 2 и 3 показаны электронно-микроскопические фотографии мицелл казеина в исходном пастеризованном молоке в момент времени (А) при разных увеличениях. Изображения мицелл казеина на этих рисунках, полученные с использованием метода негативного контрастирования препарата раствором уранил ацетата, указывают на неидеальность их сферической формы и подтверждают существование на поверхности мицелл специфичной молекулярной щетки, которая в общем случае не является равномерной и представляет собой гидрофильную часть фракции к-казеина мицеллы.

Наличие такой щетки гликомакропептидов на поверхности мицелл казеина отмечено еще в работе [31], однако там она представлена равномерной. Наличие неравномерности этой щетки означает, что на поверхности мицелл существуют участки с различными уровнями гидрофильности. Отмеченная неравномерность приводит к тому,

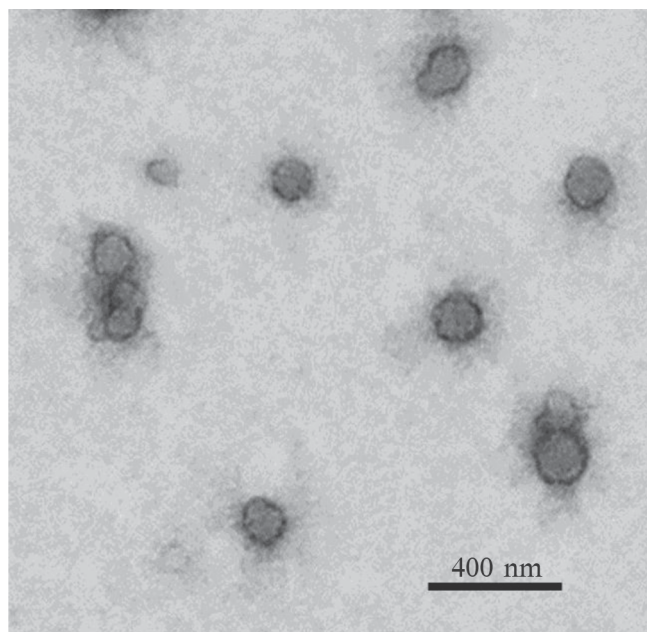


Рис. 2. Мицеллы казеина в исходном молоке (момент А).

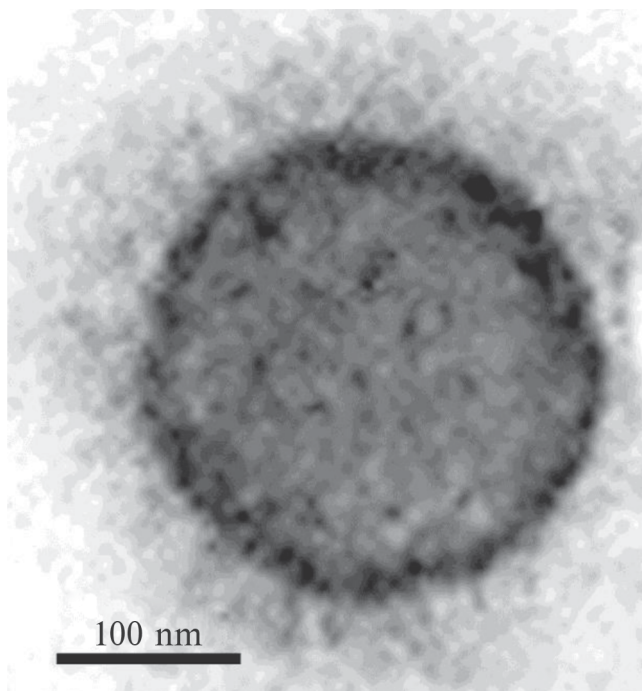


Рис. 3. Мицелла казеина при большем увеличении.

что в исходном молоке, как это видно из изображений, также могут присутствовать отдельные димеры и тримеры мицелл, образованные слабыми гидрофобными взаимодействиями.

На рис. 4 приведены электронно-микроскопические фотографии мицелл казеина в молоке, полученные при подготовке препаратов методом оттенения, в характерные моменты времени, обозначенные на рис. 1. В начале ферментативной стадии коагуляции казеиновые мицеллы обособлены (рис. 4а), а после частичного удаления гликомакропептидных участков молекул κ -казеина активно образуются ди-, три- и тетрамеры (рис. 4б), в которых мицеллы пока еще связаны друг с другом слабыми гидрофобными и вандерваальсовскими взаимодействиями. Любое перемешивание молока в этот момент приводит к разрыву этих слабых связей и к уменьшению плотности геля в дальнейшем.

Затем (рис. 4в) из ди-, три- и тетрамеров и отдельных мицелл образуются слабосвязанные кластеры. Слабый характер связей между мицеллами казеина в образующихся кластерах подтверждается незначительным изменением вязкости образца на этом участке стадии гелеобразования. Рис. 5 демонстрирует образование небольших слабосвязанных кластеров мицелл к моменту времени (В) на рис. 1 (началу первичной фазы ферментативного гелеобразования), полученных различными методами препарирования, что исключает неверную их интерпретацию.

В этот момент времени молекулы молокосвертывающего фермента (Naturen® Extra 220 NB) удалили с поверхности части мицелл гликомакропептиды κ -казеина, находившихся на поверхности мицелл и образывавших поверхностный ворсистый слой с гидрофильными свойствами. Как результат, поверхность мицеллы (или ее часть) стали гидрофобными, что энергетически невыгодно для дисперсной системы, и, уменьшая свою свободную энергию, система стремится к уменьшению размеров свободных гидрофобных участков за счет объединения мицелл в кластеры, связанные гидрофобными взаимодействиями. Как на рис. 5а, так и на рис. 5б, полученных различными методами препарирования, хорошо видно образование к этому моменту времени рыхлых слабосвязанных кластеров мицелл, но никак не просматривается наличие каких-либо значимых связей между ними.

Полученные результаты электронно-микроскопических исследований процесса гелеобразования близки к результатам, полученным в работах [20, 21] другими аналитическими методами, также указывающим на существование процесса агрегации мицелл казеина на ферментативной стадии, предшествующей процессу коагуляции [32].

Резкие изменения в структуре кластеров мицелл казеина наблюдаются в конце ферментативной стадии (рис. 4г). Здесь мицеллы уже пара- κ -казеина, т.е. κ -казеина, лишенного гликомакропептидных

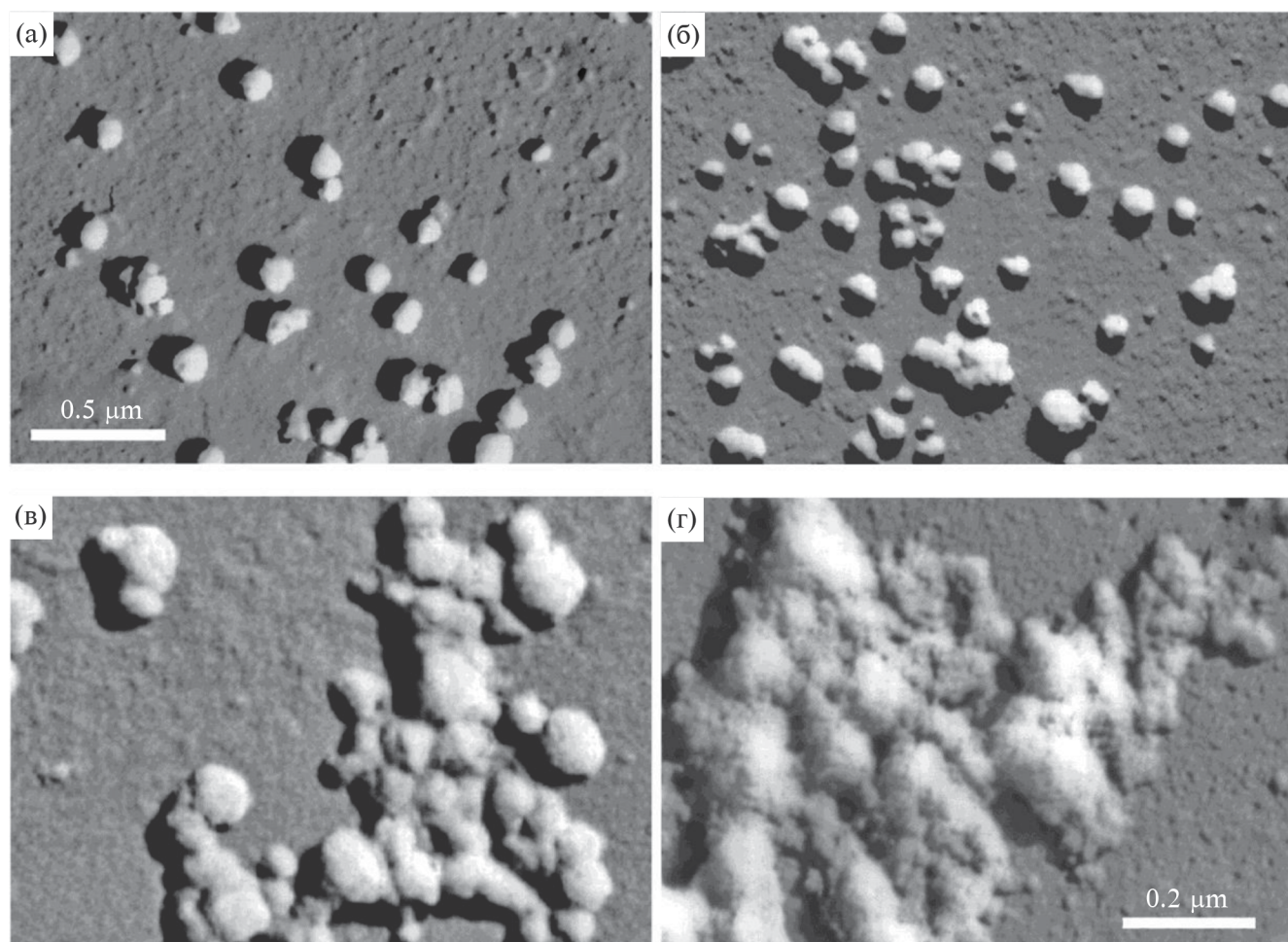


Рис. 4. Последовательное формирование микроструктуры молочного геля на ферментативной стадии гелеобразования, обозначения в соответствии с рис. 1.

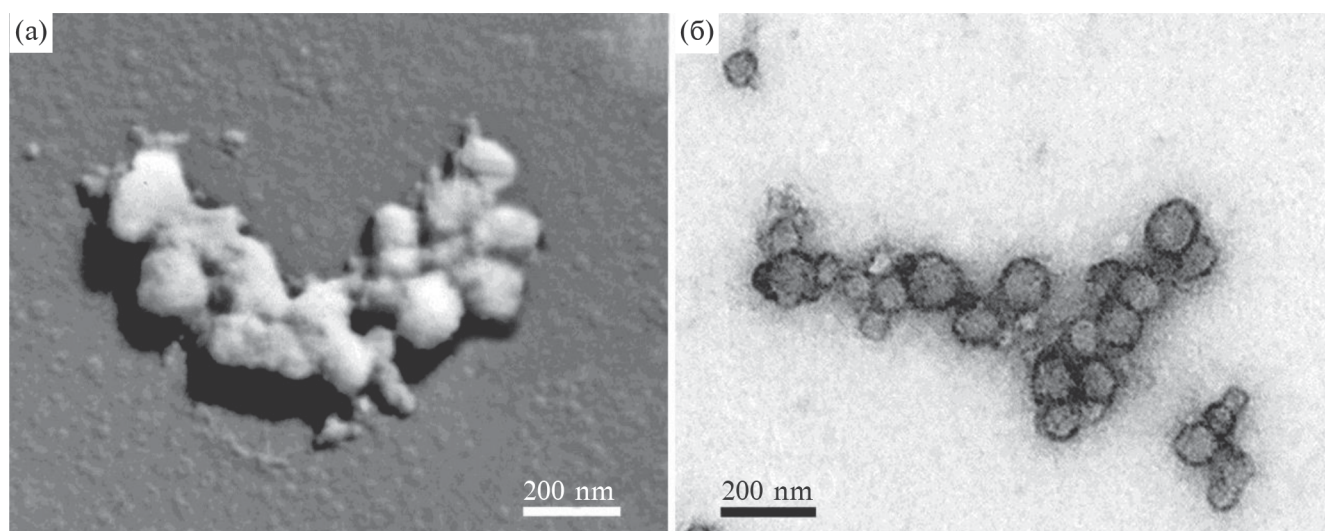


Рис. 5. Образование кластеров мицелл казеина к середине ферментативной стадии гелеобразования: (а) метод от-тенения; (б) метод контрастирования.

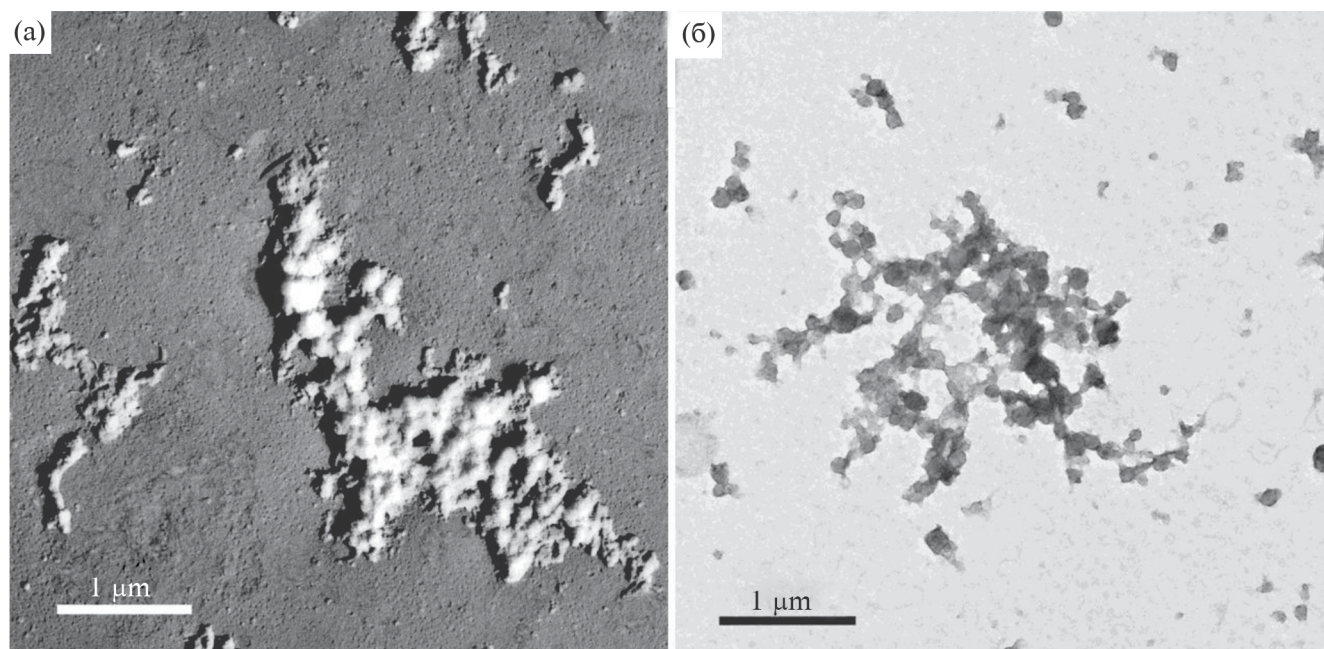


Рис. 6. Агрегаты мицелл в конце ферментативной стадии гелеобразования: (а) метод оттенения; (б) метод контрастирования.

участков, выглядят сильно деформированными, частично разрушенными.

В дальнейшем эти кластеры уплотняются за счет колебательных и вращательных движений мицелл и молекул казеина внутри кластера и образования за счет этого дополнительных ковалентных межмицеллярных связей, в результате чего происходит преобразование кластеров в связанные агрегаты.

Нетрудно заметить, что изменение состояния кластеров мицелл из морфологии 4в в морфологию 4г совпадает с появлением на этом участке графика изменения вязкости геля ранее отмеченного статистически значимого пика. Непосредственно после этого участка, который логично принять за физическое отображение геле-точки, начинается интенсивный рост вязкости геля, т.е. начинается вторичная стадия коагуляции. Аналогичный пик можно увидеть и на некоторых графиках, приводимых разными авторами [33] и полученных разными методами, что позволяет констатировать неслучайность этого явления применительно к гелеобразованию в различных пищевых дисперсных системах. Однако таких работ немного, и внимания на существование этого пика исследователи не обращают, объясняется это, скорее всего, низкой чувствительностью оборудования, используемого при рутинных исследованиях и небольшой величиной пика, воспринимаемого как погрешность измерения.

На рис. 6 приведены фотографии агрегатов мицелл в момент времени D (рис. 1), полученные разными методами подготовки препаратов.

Как видно из приведенных фотографий, мицеллы в кластерах претерпели значительные структурные изменения. Если в начале мицеллы казеина сохраняли сферическую форму и связи между ними в кластере были слабыми, то после наблюдаемого пика в кластере нет ни одной сферической мицеллы, все они развернулись, т.е. произошли конформационные изменения казеиновых молекул в мицеллах по принципу перехода типа “все или ничего”. Такой вид конформационного перехода в различных белках хорошо изучен [34] и к настоящему времени уже твердо установлено, что он является кооперативным с одновременным и резким изменением свойств белковых молекул и охватывает сразу множество аминокислотных остатков.

Из приведенных фотографий видно, что в нашем случае конформационный переход носит кооперативный характер для всех мицелл казеина в кластере. Однако для различных кластеров в системе это свойство кооперативности не соблюдается и фазовый переход для системы в целом происходит в течение некоторого времени (от геле-точки до начала синерезиса) и определяется как внешними условиями, так и собственными свойствами мицелл.

По нашему мнению, в конце ферментативной стадии гелеобразования в молекулах казеина, образующих мицеллы, и в кластерах мицелл происходит кооперативный конформационный переход в молекулах казеинов. Этот кооперативный конформационный переход, во-первых, приводит

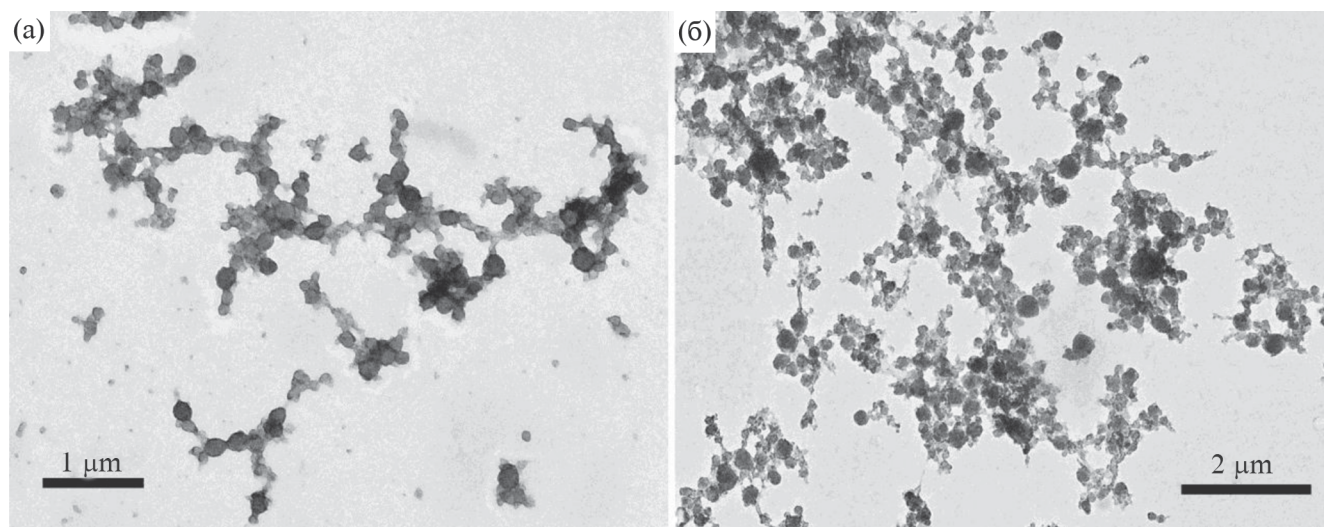


Рис. 7. Формирование целостной структуры молочного геля: (а) и (б) — метод контрастирования уранил ацетатом, различное увеличение.

к увеличению размеров мицелл за счет увеличения их гидратации и, соответственно, их объемной доли, что вызывает некоторое первоначальное увеличение вязкости и, во-вторых, вызывает резкое изменение физико-химических свойств мицелл, способствующих дальнейшему формированию целостной структуры молочного геля. Таким образом, слабосвязанные кластеры мицелл преобразуются в связные агрегаты оставшихся мицелл и белковых частиц, образовавшихся после конформационного перехода. Это мнение основано на анализе ряда изображений состояния геля к концу вторичной стадии гелеобразования. На рис. 7 представлены фотографии агрегатов частиц казеина при образовании целостной структуры. Здесь хорошо видны небольшие агрегаты мицелл, их взаимодействие и образование из них общей структуры.

Среди исследователей широко распространено мнение, что структура сычужного молочного геля может быть охарактеризована как пространственная (трехмерная) сетка из цепочек мицелл казеина. Распространено мнение и приводятся многочисленные повторяющиеся художественные иллюстрации (модели) того, что на ферментативной стадии гелеобразования отдельные мицеллы образуют цепочки. На наш взгляд, это распространенное мнение неверно по двум причинам. Первая состоит в том, что любая система стремится к уменьшению свободной энергии, а образование цепочки энергетически невыгодно при равномерном удалении гликомакропептида с поверхности мицелл. Более вероятно их случайное группирование. Вторая причина заключается в том, что цепочки могут образовываться только при анизометрическом (с двух противоположных сторон) расположении гидрофобных участков на поверхности мицелл,

а это маловероятно, никем не наблюдалось и ничем не подтверждено. Проведенные исследования показали, что в конце ферментативной стадии гелеобразования формируются связные агрегаты мицелл. В дальнейшем эти агрегаты несколько уплотняются за счет флуктуационных, колебательных и вращательных движений мицелл казеина и белковых частиц внутри агрегата и образования за счет этого дополнительных межмицеллярных связей, и именно эти агрегаты являются в дальнейшем исходным материалом для образования целостной пространственной структуры молочного геля во вторичной стадии процесса.

При проведении электронно-микроскопических исследований изменений микроструктуры молочного геля на ферментативной стадии гелеобразования были использованы три вида молокосвертывающих ферментов (МФ) животного, растительного и микробиального (ГМО) происхождения. Однако каких-либо значимых различий в микроструктуре геля в зависимости от вида фермента обнаружено не было.

Для оценки влияния вида молокосвертывающего фермента на молекулярно-массовое распределение белков были проведены дополнительные исследования на экспериментальных выработках мягких рассольных сыров.

3.3. Молокосвертывающая и протеолитическая активность МФ

Результаты измерения протеолитической активности и значения МСА/ПА, рассчитанные исходя из номинальной активности МФ, в соответствии с ГОСТ 34430-2018, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Молокосвертывающая и общая протеолитическая активность МФ

Марка МФ	Молокосвертывающая активность (МСА), номинальная, IMCU/г	Протеолитическая активность (ПА), ед. ПА/г	Соотношение МСА/ПА, IMCU/ед. ПА
Marzyme MT 2200	2200	70.90	31
Naturen Extra 220	193*	0.97	227
Chy-max M 1000	909**	0.68	1470

Примечание. Молокосвертывающая активность препаратов Naturen Extra и Chy-max пересчитана из номинальной активности в 1 см³ на номинальную активность в 1 г, исходя из плотности данных препаратов (г/см³).
* Измеренная плотность препарата Naturen Extra 220 равна 1.134 г/см³.
** Измеренная плотность препарата Chy-max M 1000 равна 1.101 г/см³.

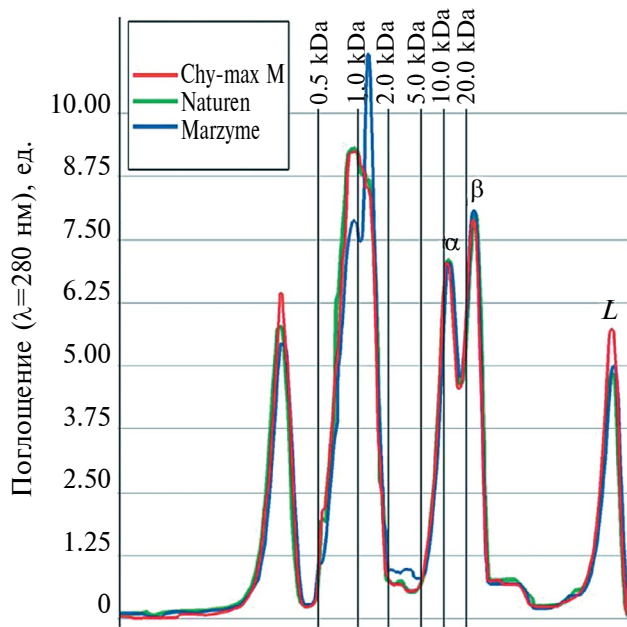


Рис. 8. Молекулярно-массовое распределение растворимых белковых веществ сыворотки от сыров, произведенных с разными типами МФ: L — белковая фракция, содержащая липопротеины, фосфолипиды и казеины, α — фракция альфа-лактоальбумина, β — фракция бета-лактоглобулина (идентификация фракций по данным [35]).

Из представленных в табл. 1 данных следует, что имеют место существенные отличия по величине неспецифической протеолитической активности (ПА) между МФ разного происхождения, что сказывается на величине соотношения МСА/ПА. Показатель МСА/ПА, характеризующий степень специфичности действия МФ в отношении каппа-казеина, у препарата Chy-max M 1000 в ~7 раз выше, чем у препарата Naturen Extra 220, и в ~50 раз выше, чем у препарата Marzyme MT 2200. Исходя из определенной в результате исследований величины критерия МСА/ПА, следует ожидать,

что продолжительность свертывания молока препаратами будет следующей: Chy-max M < Naturen Extra < Marzyme. При этом наименьшие потери сухих веществ молока в сыворотку должны быть у вариантов сыров, производимых с препаратом Chy-max M, а наибольшие потери — у вариантов сыров, производимых с препаратом Marzyme.

3.4. Определение молекулярно-массового распределения белков

Для определения молекулярно-массового распределения растворимых белковых веществ в сыворотке проводили методом гель-фильтрации высокого разрешения. Из хроматограмм, приведенных на рис. 8, видно, что молекулярно-массовое распределение белковых веществ молочной сыворотки, полученной при использовании МФ Marzyme, несколько отличается от молекулярно-массового распределения в образцах сыворотки от сыров, произведенных с МФ Naturen и Chy-max M.

Определение молекулярно-массового распределения растворимых белковых веществ в сыворотке проводили методом гель-фильтрации высокого разрешения. Из хроматограмм, приведенных на рис. 8, видно, что молекулярно-массовое распределение белковых веществ молочной сыворотки, полученной при использовании МФ Marzyme, несколько отличается от молекулярно-массового распределения в образцах сыворотки от сыров, произведенных с МФ Naturen и Chy-max M.

Уровень pH в свежих сырах через 24 ч после их выработки находился в пределах 5.05 ± 0.10 ед. pH за счет действия заквасочной микрофлоры, т.е. близко к уровню pH, при котором была определена протеолитическая активность МФ в условиях *in vitro* (pH 5.3). Это позволяет соотнести оценки величины ПА МФ, измеренные *in vitro*, с фактическим протеолитическим действием МФ на свежие рассольные сыры в реальных условиях.

Полученный результат позволяет говорить о большем протеолитическом действии МФ

Marzume на белки молока в сравнении с другими вариантами МФ. Большой уровень протеолитической активности Marzume может быть причиной получения более слабого молочного сгустка и больших потерь сухих веществ сгустка в сыровотку при дальнейшей механической обработке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных исследований показали, что статистический анализ многократных измерений вязкости молока на ферментативной стадии гелеобразования с использованием неразрушающего (Hot-Wire) метода позволил подтвердить снижение вязкости в середине этой стадии и выявить ранее не описанный пик изменения вязкости в конце ферментативной стадии. Отмечено, что возникновение этого пика по времени совпадает с кооперативным конформационным переходом в образовавшихся ранее кластерах мицелл параказеина. Электронно-микроскопическими исследованиями определено, что в конце ферментативной стадии гелеобразования в молоке запускается иерархический процесс преобразований белковой составляющей молока. Спусковым механизмом этого процесса является кооперативный конформационный переход в кластерах мицелл казеина, который вызывает цепочку все более энергоемких реакций в известной последовательности: гидрофобные взаимодействия → водородные связи → электростатическое притяжение → кальциевые мостики, результатом чего является преобразование слабосвязанных кластеров мицелл в более плотные агрегаты. Окончательная структура молочного геля формируется на неферментативной стадии гелеобразования преимущественно из образовавшихся ранее отдельных агрегатов.

При проведении электронно-микроскопических исследований изменений микроструктуры молочного геля на ферментативной стадии гелеобразования были использованы три вида молока с вводящими ферментами (МФ) животного, растительного и микробного (ГМО) происхождения. Однако каких-либо значимых различий в микроструктуре геля в зависимости от вида фермента обнаружено не было.

Исследования молекулярно-массового распределения растворимых белковых веществ образцов, произведенных с разными типами МФ, показали, что фермент, выделенный от грибов *Rhizomucor miehei*, обладает большим протеолитическим действием на белки молока в сравнении с другими вариантами МФ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Статья подготовлена в рамках выполнения исследований по государственному заданию

№ FNEN-2019-0010 Федерального научного центра пищевых систем им. В.М. Горбатова Российской академии наук. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ingham B., Erlangga G.D., Smialowska A., Kirby N.M., Wang C., Matia-Merino L., Haverkamp R.G., Carr A.J. Solving the mystery of the internal structure of casein micelles // *Soft Matter*. 2016. V. 12. № 14. P. 6937–6953.
<https://doi.org/10.1039/c5sm00153f>
2. Holt C. A quantitative calcium phosphate nanocluster model of the casein micelle: The average size, size distribution and surface properties // *European Biophysics Journal*. 2021. V. 50. № 6. P. 847–866.
<https://doi.org/10.1007/s00249-021-01533-5>
3. Smith G.N., Brok E., Christiansen M.V., Ahrne L. Casein micelles in milk as sticky spheres // *Soft Matter*. 2020. V. 16. № 43. P. 9955–9963.
<https://doi.org/10.1039/D0SM01327G>
4. Rojas-Candelas L., Chanona-Pérez J., Méndez J., Morales-Hernández J., Benavides H. Characterization of structural changes of casein micelles at different pH using microscopy and spectroscopy techniques // *Microscopy and Microanalysis*. 2022. V. 28. № 2. P. 527–536.
<https://doi.org/10.1017/S1431927622000162>
5. Holt C. Inorganic constituents of milk III. The colloidal calcium phosphate of cow's milk // *Journal of Dairy Research*. 1982. V. 49. № 1. P. 29–38.
<https://doi.org/10.1017/S002202990002210X>
6. Levingstone T.J., Herbaj S., Dunne N.J. Calcium phosphate nanoparticles for therapeutic applications in bone regeneration // *Nanomaterials*. 2019. V. 9. № 11. P. 1570.
<https://doi.org/10.3390/nano9111570>
7. Lenton S., Wang Q., Nylander T., Teixeira S., Holt C. Structural biology of calcium phosphate nanoclusters sequestered by phosphoproteins // *Crystals*. 2020. V. 10. № 9. P. 755.
<https://doi.org/10.3390/cryst10090755>
8. Nelson D. Physiological calcium phosphate management in two biofluids // *Preprints*. 2023. 2023060464.
<https://doi.org/10.20944/preprints202306.0464.v1>

9. *Dasarahally-Huligowda L.K., Goyal M.R., Suleria H.A.R.* Nanotechnology applications in dairy science: packaging, processing, and preservation. Apple Academic Press, Florida, USA, 2019.
<https://doi.org/10.1201/9780429425370>
10. *Radha K., Thomas A., Sathian C.T.* Application of nanotechnology in dairy industry: prospects and challenges – A review // *Indian Journal of Dairy Science*. 2014. V. 67. № 5. P. 367–374.
11. *Smykov I.T.* Nanotechnology in the dairy industry: benefits and risks. The ELSI Handbook of Nanotechnology: Risk, Safety, ELSI and Commercialization, Ed.: C.M. Hussain, Wiley-Scrivener Publishing LLC, USA, 2020. pp. 223–275.
<https://doi.org/10.1002/9781119592990.ch11>
12. *Doudiès F., Arsène A.-S., Garnier-Lambrouin F., Famelart M.-H., Bouchoux A., Pignon F., Gésan-Guizieu G.* Major role of voluminosity in the compressibility and sol–gel transition of casein micelle dispersions concentrated at 7°C and 20°C // *Foods*. 2019. V. 8. № 12. P. 652.
<https://doi.org/10.3390/foods8120652>
13. *Alves N.J., Turner K.B., Daniele M.A., Oh E., Medintz I.L., Walper S.A.* Bacterial nanobioreactors – directing enzyme packaging into bacterial outer membrane vesicles // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2015. V. 7. № 44. P. 24963–24972.
<https://doi.org/10.1021/acsami.5b08811>
14. *Postupalenko V., Einfalt T., Lomora M., Dinu I.A., Palivan C.G.* Bionanoreactors: from confined reaction spaces to artificial organelles. *Organic nanoreactors*. Ed.: S. Sadjadi, Academic Press, 2016. P. 341–371.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801713-5.00011-2>
15. *Itel F., Dinu I.A., Tanner P., Fischer O., Palivan C.G.* Nanoreactors for biomedical applications. *Handbook of nanobiomedical research*. 2014. P. 457–508.
https://doi.org/10.1142/9789814520652_0064
16. *Troch T., Lefébure É., Baeten V., Colinet F., Gengler N., Sindic M.* Cow milk coagulation: process description, variation factors and evaluation methodologies. A review // *BASE – Biotechnology, Agronomy, Society and Environment*. 2017. V. 21. № 4. P. 276–287.
<https://doi.org/10.25518/1780-4507.13692>
17. *Lucey J.A.* Rennet-induced coagulation of milk. In book: Fuquay J.W., Fox P.F., McSweeney P.L.H. (eds) *Encyclopedia of Dairy Sciences*, V. 1. 2nd edn. Academic Press, Oxford, 2011. pp. 579–584.
18. *Sinaga H., Bansal N., Bhandari B.* Gelation properties of partially renneted milk // *International Journal of Food Properties*. 2017. V. 20. № 8. P. 1700–1714.
<https://doi.org/10.1080/10942912.2016.1193515>
19. *Fox P.F., Guinee T.P., Cogan T.M., McSweeney P.L.H.* Fundamentals of cheese science, Sec. Ed., Springer, 2017. pp. 185–226.
20. *Walstra P., Bloomfield V.A., Wei G.J., Jenness R.* Effect of chymosin action on the hydrodynamic diameter of casein micelles // *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Protein Structure*, 1981. V. 669. № 2. P. 258–259.
[https://doi.org/10.1016/0005-2795\(81\)90249-x](https://doi.org/10.1016/0005-2795(81)90249-x)
21. *Horne D.S., Davidson C.M.* Direct observation of decrease in size of casein micelles during the initial stages of renneting of skim milk // *International Dairy Journal*. 1993. V. 3. № 1. P. 61–71.
[https://doi.org/10.1016/0958-6946\(93\)90076-C](https://doi.org/10.1016/0958-6946(93)90076-C)
22. *Fox P.F., Guinee T.P.* Cheese science and technology. In book: *Milk and dairy products in human nutrition*. Y.W. Park and G.F. Haenlein (eds). Wiley-Blackwell Publishers, Oxford, UK. 2013. pp. 357–386.
<https://doi.org/10.1002/9781118534168.ch17>
23. *Smykov I.T.* Kinetics of milk gelation. Part I. Coagulation mechanism. In book: *Rheology: principles, applications and environmental impacts*. Nova Science Publ., New York, 2015. pp. 65–82.
24. *Smykov I.T.* Milk curd cutting time determination in cheesemaking // *Food systems*. 2018. V. 1. № 2. P. 12–20.
<https://doi.org/10.21323/2618-9771-2018-1-2-12-20>
25. *Hori T.* Objective measurements of the process of curd formation during rennet treatment of milks by the hot wire method // *Journal of Food Science*. 1985. V. 50. № 4. P. 911–917.
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1985.tb12978.x>
26. *Gonçalves B.J., Pereira C.G., Lago A.M.T., Gonçalves C.S., Giarola T.M.O., Abreu L.R., Resend J.V.* Thermal conductivity as influenced by the temperature and apparent viscosity of dairy products // *Journal of Dairy Science*. 2017. V. 100. № 5. P. 3513–3525.
<https://doi.org/10.3168/jds.2016-12051>
27. *Matsko N., Letofsky-Papst I., Albu M., Mittal V.* An analytical technique to extract surface information of negatively stained or heavy-metal shadowed organic materials within the TEM // *Microscopy and Microanalysis*. 2013. V. 19. № 3. P. 642–651.
<https://doi.org/10.1017/S1431927613000366>
28. *Kavanagh G.M., Clark A.H., Ross-Murphy S.B.* Heat-induced gelation of globular proteins: 4. Gelation kinetics of low pH β -Lactoglobulin Gels // *Langmuir*. 2000. V. 16. № 24. P. 9584–9594.
<https://doi.org/10.1021/la0004698>
29. *Hayat M.A.* Principles and techniques of electron microscopy: Biological applications. 4th edn. 543 pp. Cambridge: Cambridge University, 2000.
<https://doi.org/10.1006/anbo.2001.1367>
30. *Visser S., Slangen C.J., Robben A.J.* Determination of molecular mass distributions of whey protein hydrolysates by high-performance size-exclusion chromatography // *Journal of Chromatography A*. 1992. V. 599. № 1–2. P. 205–209.
[https://doi.org/10.1016/0021-9673\(92\)85474-8](https://doi.org/10.1016/0021-9673(92)85474-8)
31. *De Kruif C.G., Holt C.* Casein micelle structure, functions and interactions. In: *Advanced dairy chemistry*, Vol. 1, Part B, Proteins. Fox, P.F., McSweeney, P.L.H. (Eds.). 3rd edn., Kluwer Academic – Plenum Publishers, New York. 2003. pp. 233–276.

32. *De Kruif C.G.* Supra-aggregates of casein micelles as a prelude to coagulation // *Journal of Dairy Science*. 1998. V. 81. № 11. P. 3019–3028.
[https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302\(98\)75866-7](https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(98)75866-7)
33. *Totosaus A., Montejano J.G., Salazar J.A., Guerrero I.* A review of physical and chemical protein-gel induction // *International Journal of Food Science and Technology*. 2002. V. 37. № 6. P. 589–601.
<https://doi.org/10.1046/j.1365-2621.2002.00623.x>
34. *Salvador D., Acosta Y., Zamora A., Castillo M.* Rennet-induced casein micelle aggregation models: A review // *Foods*. 2022. V. 11. № 9. P. 1243.
<https://doi.org/10.3390/foods11091243>
35. *Morr C.V., Ha E.Y.W.* Whey Protein concentrates and isolates: Processing and functional properties // *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 1993. V. 33. № 6. P. 431–476.
<https://doi.org/10.1080/10408399309527643>

УДК 546.13:546.571:546.05:53.091

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТОВ С ЗАДАННЫМ СОСТАВОМ ДОБАВКОЙ РАСТВОРИТЕЛЯ ПРЕКУРСОРОВ

© 2024 г. Ф.Х. Уракаев*

Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН,
пр. Академика Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: urakaev@igm.nsc.ru

Поступила в редакцию 11.10.2023 г.

После доработки 30.11.2023 г.

Принята к публикации 30.11.2023 г.

Задача данной работы состоит в попытке внедрения в научную практику метода “механохимической перекристаллизации” в твердофазных системах с малыми добавками жидкого растворителя. В качестве такового использовался диметилсульфоксид (ДМСО) – универсальный биполярный апротонный растворитель. Как пример, была изучена механическая активация реакционного процесса $\text{AgNO}_3 + \text{NH}_4\text{I} + z\text{NH}_4\text{NO}_3$ (разбавитель) $+ y\text{S} + x\text{ДМСО} = \text{AgI} + y\text{S}^* + (z + 1)\text{NH}_4\text{NO}_3 + x\text{ДМСО}$, где $z \approx 5$, $y \approx 1$, $x \ll 1$ – мольные доли. Было установлено образование наночастиц серы (S^*) и йодида серебра (AgI), а по сути, сделан синтез нанокмпозитов S^*/AgI с контролируемым содержанием компонентов. Применение разбавителя NH_4NO_3 – нецелевого продукта ме-ханосинтеза – обеспечивало стабилизацию размеров наночастиц. Получение наночастиц в среде ДМСО достигается не прямой механической активацией, а в результате обычной перекристаллизации (непрерывный процесс растворения-кристаллизации серы) или реакционной перекристаллизации (непрерывный процесс растворения AgNO_3 , NH_4I и их реакция с кристаллизацией AgI). Первый вариант реализуется при получении S^* , а второй – AgI . Целевые продукты (S^* , AgI и S^*/AgI) отмывались от водорастворимых компонентов (NH_4NO_3 , ДМСО) с применением ультразвуковой бани. Предложенное техническое решение было осуществлено в шаровых планетарных мельницах с различной фурнитурой.

Ключевые слова: механическая активация, диметилсульфоксид, перекристаллизация, сера, йодид серебра, наночастицы, нанокмпозиты

DOI: 10.31857/S0023291224020119, **EDN:** DFULQC

Список англо- и русскоязычных специальных терминов

DMSO – dimethyl sulfoxide / диметилсульфоксид – **ДМСО**

MA – mechanical activation / механическая активация – **МА**

nanosulfur – sulfur nanoparticles / наночастицы серы – **наносера**

XRD – X-ray diffraction / рентгенофазовый анализ – **РФА**; **D** – crystallite sizes / размеры кристаллитов; ϵ – lattice microdistortions (microdeformations) / микроискажения решетки (микродеформации); **Williamson-Hall plot** – построение Уильямсона-Холла

SEM – scanning electron microscopy / сканирующая электронная микроскопия – **СЭМ**

EDAX – energy dispersive X-ray analysis / энерго-дисперсионная спектроскопия – **ЭДС**

TEM – transmission electron microscopy/ просвечивающая электронная микроскопия – **ПЭМ**

ВВЕДЕНИЕ

Данная работа акцентируется только на получении наночастиц и нанокмпозитов обычной и/или реакционной перекристаллизацией исходных прекурсоров при их механической активации (МА) в планетарной мельнице с добавлением малых количеств жидкого универсального биполярного апротонного растворителя – диметилсульфоксида (ДМСО) [1]. Тема настоящего сообщения не связана с широко известной «перекристаллизацией» в процессе механической активации твердофазных систем [2–14].

Теме энергетически малозатратных механохимических превращений, которые реализуются при образовании или добавлении некоторого количества жидкости, посвящены отдельные публикации.

Реакциям между твердыми кислотами и основаниями с образованием воды — монография [15]. Природным механохимическим процессам — обзор [16]. Для вторых введен даже специальный термин: Liquid Assisted Grinding (LAG) [17–22]. Обычно жидкость обеспечивает саму возможность превращения, либо влияет на его скорость, либо на состав продуктов. Гораздо труднее найти примеры, когда добавление жидкости применялось бы для контролирования размеров частиц при механохимическом приготовлении наноконкомпозитов [2, 7, 8, 23–30].

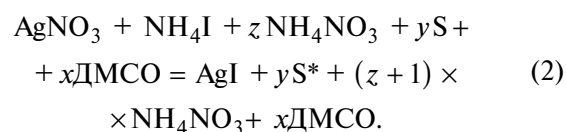
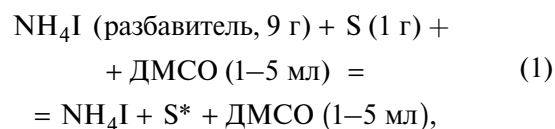
Наиболее близкими по сущности к предлагаемому методу “механохимическая перекристаллизация” являются растворные методы получения наночастиц серы (наносера) [31–34], а также синтез наноконкомпозитов S/AgX (X = Cl, Br, I) с применением ДМСО [1, 35–37]. Как правило, недостаток многих цитируемых методов состоит в трудности синтеза наноконкомпозитов с контролируемым содержанием компонентов. Поэтому ниже, на примере изучения системы S-AgNO₃-NH₄I-NH₄NO₃, предлагается применять ДМСО как среду для перекристаллизации исходных прекурсоров — коммерческих реактивов серы, S (обычное растворение с кристаллизацией наносеры, S*), AgNO₃ и NH₄I (реакционное растворение с кристаллизацией наночастиц AgI) [14]. Инертные водорастворимые разбавители (NH₄I, NH₄NO₃) обеспечивают стабилизацию размеров наночастиц [2, 5, 8, 25, 38, 39]: имеется в виду метод Мак Кормика (McCormick P.G.), описанный в обзорах [8, 38]. Выбранные же для МА планетарные мельницы могут служить в качестве наиболее эффективных механохимических реакторов для обеспечения процесса растворения прекурсоров в относительно малых количествах ДМСО [5, 29, 38–40]. В целом ожидалось достижение основной цели данной публикации — приготовление целевого продукта: наноконкомпозита S*/AgI с контролируемыми и регулируемыеми размерами и содержанием наносеры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Диметилсульфоксид, (CH₃)₂SO, с содержанием основного вещества ≥99.5% был приобретен в BioChemica, AppliChem GmbH, Дармштадт, Германия. Нитраты серебра и аммония (AgNO₃, NH₄NO₃), йодид аммония (NH₄I) и сера (S) были приобретены в Sigma-Aldrich, Германия. Для отмывки водорастворимых компонентов использовали ультразвуковую баню с водой, очищенной системой Smart2Pure, Thermo Scientific, США.

Механохимическая перекристаллизация. МА производили в барабанах шаровых планетарных мельниц Пульверизетте (Fritsch, Германия) с фурнитурой мелющих тел из карбида вольфрама

(Пульверизетте 6, 1-барабанная с объемом 250 мл) и фурнитурой из нержавеющей стали (Пульверизетте 5, 4-барабанная с объемами 1 л). МА осуществлялась в атмосферных условиях с использованием шаров диаметром 10 мм при отношении веса шаровой загрузки (600 г) к навеске смеси порошковой шихты (10 г), равной 60. Оппозитные частоты вращения водила и барабанов составляли 350 мин⁻¹ при времени МА 30 мин. Приготовление наносеры (S*) и наноконкомпозитов yS*/AgI методом “механохимической перекристаллизации” проводили по следующим химическим схемам, где S — исходная сера; S* — перекристаллизованная из ДМСО наносера; z ≈ 5, y ≈ 1 и x ≪ 1 — мольные доли:



Для реакции (1) применялась Пульверизетте 6, а для (2) как Пульверизетте 6, так и Пульверизетте 5. Содержание yS* в S*/AgX было взято равным ≈ 50 вес.%. Преимущества выбранных для изучения реакций: растворимость прекурсоров в ДМСО; отсутствие воды (например, нет кристаллогидратов) как в исходных прекурсорах, так и в продуктах, за исключением их незначительного увлажнения из-за гигроскопичности ДМСО [41–43]; легкость, простота и высокая скорость протекания. Образцы S* и S*/AgX после УЗИ-отмывки водорастворимых компонентов МА водой, центрифугирования и сушки в течение суток при 70°C исследовались рядом физико-химических методов.

Характеристика образцов. Фазовый состав, размеры блоков когерентного рассеяния (размеры кристаллитов, D) и микроискажения решетки (микродеформации, ε) рассчитывали по результатам рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 с применением медного излучения (λ = 0.15405 нм). Для численных оценок и расшифровки дифрактограмм использовали базу данных ICCD-PDF2 версии 2016.

Спектры комбинационного рассеяния образцов регистрировали на спектрометре Solver Spectrum (NT MDT Instruments, Россия) с применением дифракционной решетки 1800/500, обеспечивающей спектральное разрешение 1 см⁻¹. Для КР-спектроскопии возбуждение колебательных мод осуществлялось гелий-неоновым лазером с длиной волны 633 нм, а полученные спектры обрабатывались с помощью программы Origin Lab.

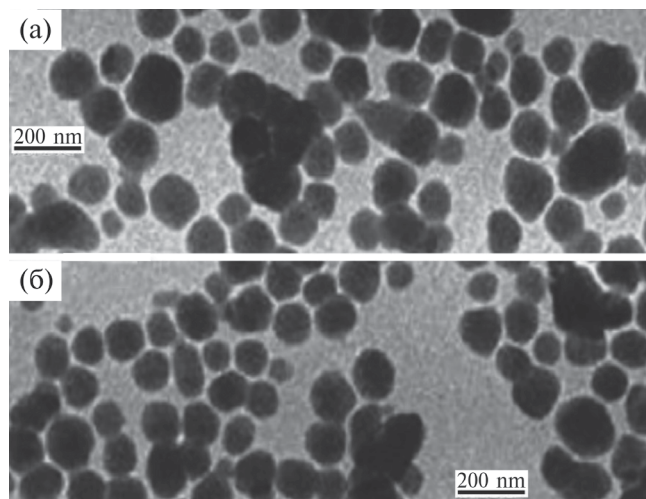


Рис. 1. Микрофотографии ПЭМ отмытых частиц серы из образцов экспериментов по механохимической перекристаллизации серы с добавлением 1 мл (а) и 5 мл (б) ДМСО.

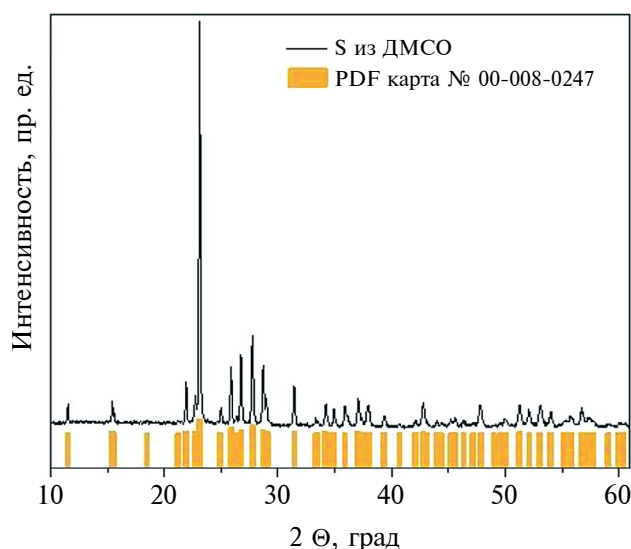


Рис. 2. Данные РФА образца серы, полученного промывкой и сушкой продукта МА по схеме (1) с добавлением 2 мл ДМСО.

Морфологию, размер и элементный состав наночастиц изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Quanta 200i 3D (FEI, Нидерланды), оборудованном энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (ЭДС). Для анализа смесь 1 г образца и 40 мл воды обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение 30 мин. Образец полученной суспензии наносили на кремниевую подложку для измерений СЭМ.

Микрофотографии наносеры получали на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ)

JEOL JEM-1400 (Япония) при ускоряющем напряжении 80 кВ. Все процедуры, необходимые для приготовления взвеси коллоидной серы, проводили непосредственно перед началом микроскопических измерений. Полученную раствор-суспензию наносили пипеткой на покрытую коллодием медную сетку для измерений ПЭМ и в течение достаточно малого времени получали микрофотографии наносеры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе, по сути, изучаются 3 процесса обычной и реакционной механохимической перекристаллизации в ДМСО: 1) приготовление наносеры (S^*) из исходной серы (S); 2) приготовление нанокомпозитов на основе наносеры и йодида серебра (S^*/AgI); 3) влияние условий МА на приготовление наносеры S^* и нанокомпозитов S^*/AgI .

Перекристаллизация серы из ДМСО. По схеме (1) на мельнице Пульверизетте 6 был проведен процесс механохимической перекристаллизации серы в ДМСО с участием инертного разбавителя NH_4I для подтверждения перехода серы в наноразмерное состояние. ПЭМ-микрофотографии частиц серы показаны на рис. 1: размеры наносеры находятся в диапазоне 20–160 нм (средний размер ≈ 100 нм) и слабо зависят от количества ДМСО.

Эти измерения хорошо коррелируют с результатом РФА (рис. 2) и данными программного обеспечения РФА по построениям графиков Уильямсона–Холла [44–46] по изученному образцу наносеры: фаза орторомбическая, $\alpha-S_8$, PDF карта 01-083-2283; $D = 68$ нм; $\epsilon = 0.20\%$. В обзоре [47] по КР-спектроскопии серы представлено, что моды колебаний $\alpha-S_8$ при 153 и 220 cm^{-1} соответствуют асимметричным и симметричным изгибам связи $S-S$. Пик при 473 cm^{-1} связан с растяжением связи $S-S$ в кольце S_8 . Широкая полоса при ≈ 440 cm^{-1} присутствует во всех твердых аллотропах серы и отвечает как модам растяжения связей $S-S$, так и началу процесса полимеризации серы. Небольшой пик при 248 cm^{-1} характеризует внутримолекулярные колебания S_8 . Внешние колебания $\alpha-S_8$ в низкочастотной части относятся к 88 cm^{-1} . Эти данные практически идентичны результатам КР-спектроскопии нашего образца наносеры, приведенным на рис. 3.

На рис. 4 по данным СЭМ-ЭДС на вкладке (а) для образца серы в увеличенном масштабе заметна неоднородность по размерам и форме частиц. Видно и наличие тонкого слоя налетов поверх крупных частиц. Как и ожидалось, ЭДС анализ (рис. 4) и вкладка (б) показывают только наличие серы, что согласуется с результатами ПЭМ, РФА и КР.

Приготовление нанокомпозитов S^/AgI по реакции (2) на мельнице Пульверизетте 6.* Аналогично

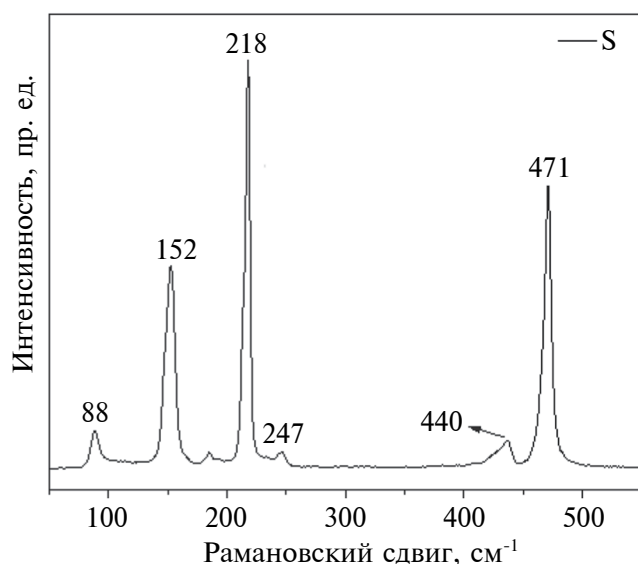


Рис. 3. Результат КР-спектроскопии образца серы, полученного промывкой и сушкой продукта МА по схеме (1) с добавлением 2 мл ДМСО.

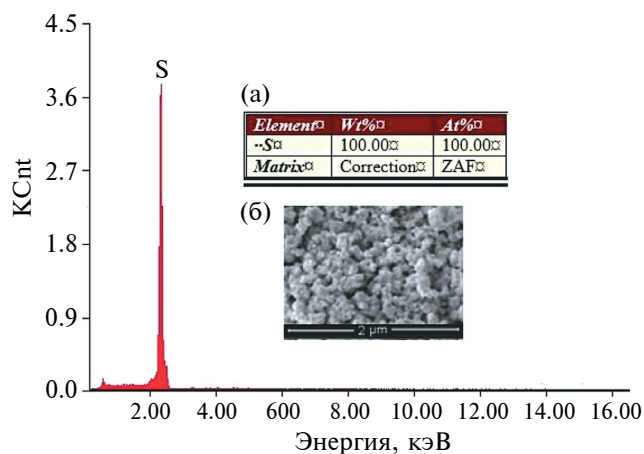


Рис. 4. Данные СЭМ-ЭДС образца серы, полученного промывкой и сушкой продукта МА по реакции (1) с добавлением 3 мл ДМСО. Во вставках даны микрофотография СЭМ области анализа (а) и таблица элементного состава (б).

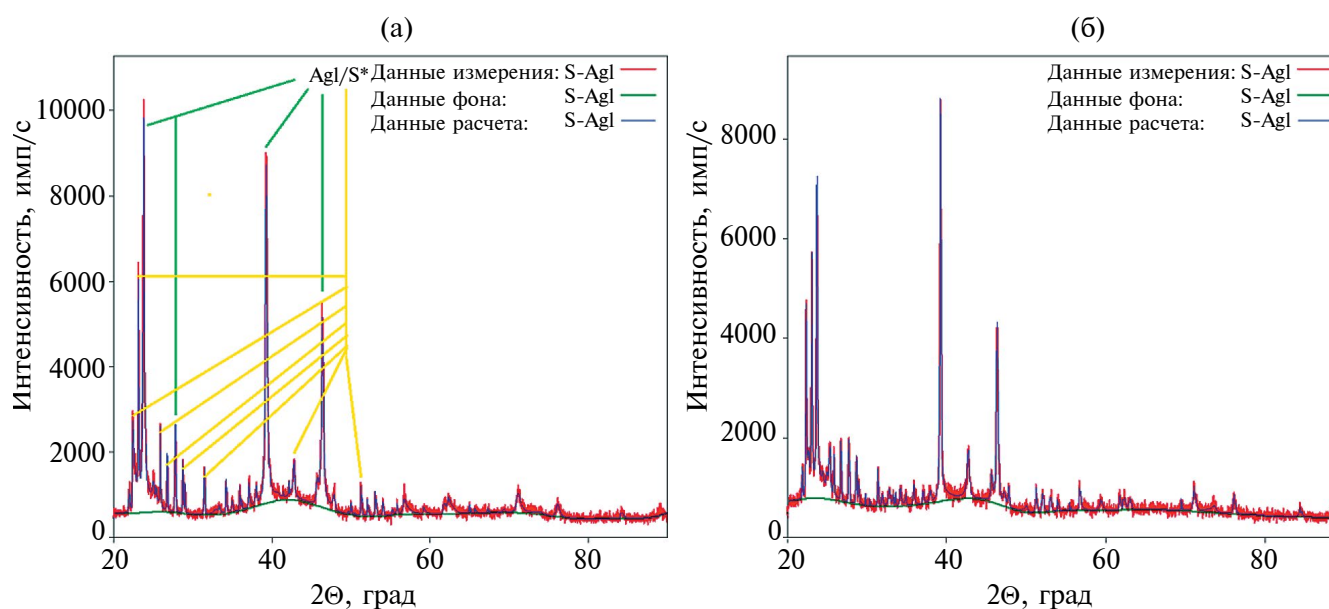


Рис. 5. Дифрактограммы образцов S*/AgI с добавкой 5 мл (а) и 1 мл (б) ДМСО.

схеме (1), были получены наноконпозиты S*/AgI (рис. 5) по схеме (2) с использованием порошков прекурсоров AgNO_3 (≈ 1.7 г), NH_4I (≈ 1.5 г), разбавителя NH_4NO_3 (≈ 4.5 г) и коммерческой серы (≈ 2.3 г), а также с добавками ДМСО ($1 \div 5$ мл). На рис. 5а зеленые отрезки указывают на линии AgI, которые относятся к стабильной гексагональной фазе β -AgI и метастабильной кубической фазе γ -AgI. Из сравнения рис. 5а с рис. 5б видно, что объемы

добавленного ДМСО влияют на соотношение интенсивностей рефлексов AgI. Линии же серы, обозначенные желтыми указателями на рис. 5а, относятся к наиболее стабильной орторомбической фазе серы (α -S₈), как и на рис. 5б. Использование данных РФА для построений Уильямсона–Холла [44–46] позволяет найти значения размеров кристаллитов D и микроискажений решеток ϵ для целевых продуктов, полученных по схеме (2).

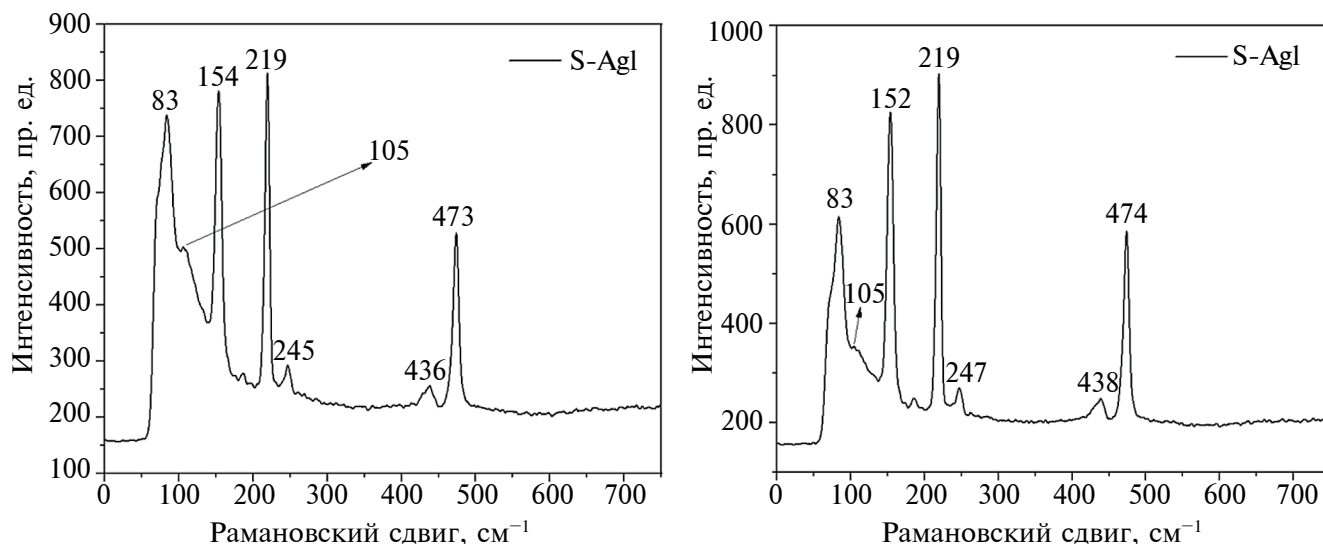


Рис. 6. Данные КР-спектроскопии для нанокomпозитов S*/AgI, приготовленных механохимической перекристаллизацией с добавками 5 мл (а) и 1 мл (б) ДМСО.

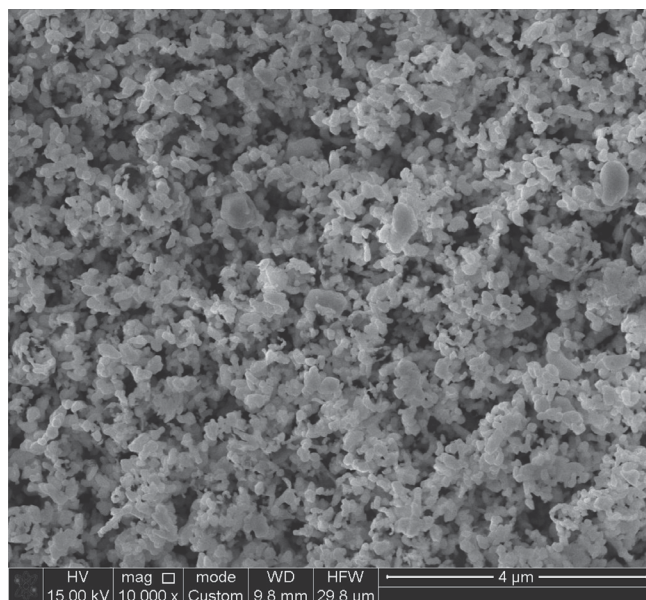


Рис. 7. Микрофотография СЭМ образца S*/AgI, полученного добавкой 1 мл ДМСО.

Средние значения $\langle D \rangle = 23$ нм отвечают образованию наноразмерных блоков когерентного рассеяния частиц серы и йодида серебра, а $\langle \epsilon \rangle = 0.22\%$ указывают на наличие у них дефектной структуры вследствие механического воздействия на кристаллиты.

Соотношение компонентов, фазовый и элементный состав нанокomпозитов S*/AgI были также подтверждены данными КР-спектроскопии, показанными на рис. 6. Видно, что существенной

разницы в спектрах образцов рис. 6а и рис. 6б нет, но, как и в случае РФА, имеются изменения в положениях и формах спектров КР в зависимости от добавок ДМСО. Согласно [48], образцы представлены линиями йодида серебра: пик при 83 см^{-1} (результат суперпозиции пика AgI при $\approx 75 \text{ см}^{-1}$ и пика серы при 88 см^{-1}) и пик с небольшим плечом около 105 см^{-1} . Остальные волновые числа 153, 219, 246, 437 и 473 см^{-1} для обоих образцов S*/AgI соответствуют пикам серы в модификации $\alpha\text{-S}_8$ на рис. 3 [47].

Морфологию, размер и состав частиц S*/AgI определяли также методом СЭМ-ЭДС. СЭМ (рис. 7) показывает, что композит S*/AgI составлен из частиц, характеризующихся разнообразием форм и размеров. Более детальным рассмотрением можно установить, что S*/AgI состоит из агломератов более мелких частиц, и, кроме того, на поверхности крупных частиц обнаруживаются отложения наносеры. Элементный состав образца S*/AgI был установлен ЭДС анализом (рис. 8). Видно, что исследуемый участок (а) образца дает интенсивность линии (б) и атомное содержание серы (в), близкие к таковым для Ag и I, что в некоторой степени подтверждает заявленное содержание наносеры в S*/AgI. Отметим, что элементный состав измерялся в ничтожно малом участке образца и может не отражать его элементный состав в целом. Однако этот результат может свидетельствовать о неоднородности распределения компонентов в композите S*/AgI.

Приготовление нанокomпозитов S/AgI по схеме (2) на мельнице Пульверизетте 5.* Выше обсуждались результаты изучения нанокomпозитов S*/AgI, синтезированных по схеме (2) в одnobарабанной

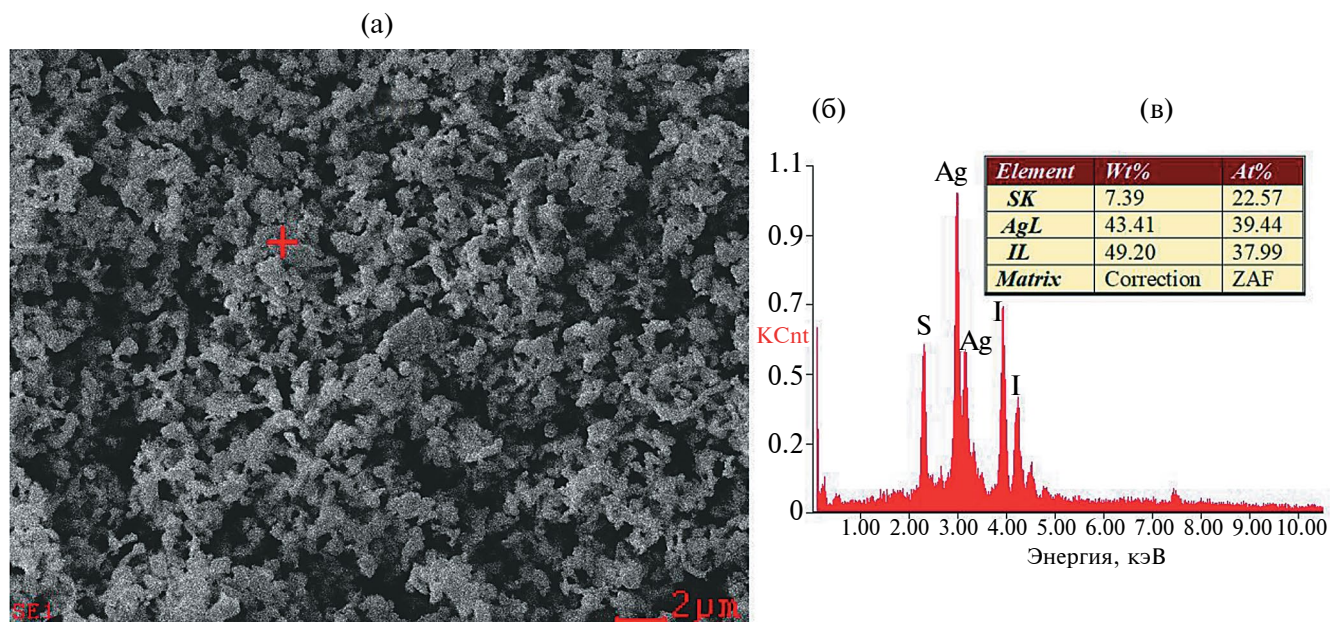


Рис. 8. Данные СЭМ-ЭДС для образца S*/AgI, полученного добавкой 5 мл ДМСО: (а) микрофотография СЭМ с отмеченной крестиком областью применения ЭДС; (б) результат ЭДС определения элементного состава; (в) таблица содержания элементов.

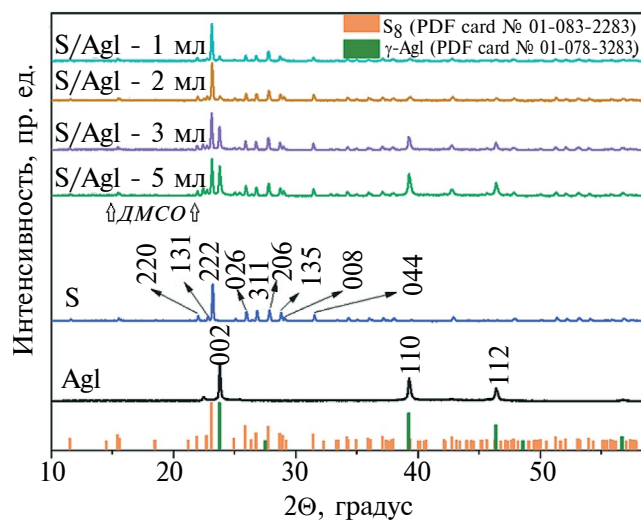


Рис. 9. Результаты РФА образцов нанокмпозитов S*/AgI, полученных на мельнице Пульверизетте 5 с добавками 1, 2, 3 и 5 мл ДМСО.

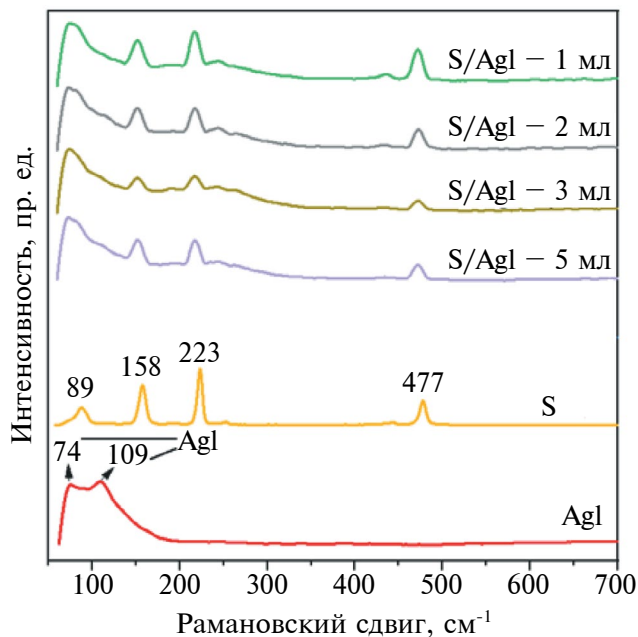


Рис. 10. Данные КР-спектроскопии для нанокмпозитов S*/AgI, полученных на мельнице Пульверизетте 5 с добавками 1, 2, 3 и 5 мл ДМСО.

мельнице Пульверизетте 6 с твердосплавными мелющими телами из карбида вольфрама, включая и 250-мл барабан. Выше даны обработанные результаты РФА (рис. 9) и КР-спектроскопии

(рис. 10) также нанокмпозитов S*/AgI, заявленных для полноты картины синтезов по схеме (2) в четырехбарабанной мельнице Пульверизетте 5 с фурнитурой из нержавеющей стали, включая

и четыре 1-литровых барабана. РФА образцов S^*/AgI , приготовленных в среде ДМСО (1–5 мл), дает суперпозицию линий чистой серы в структуре $\alpha-S_8$ и практически только кубической фазы $\gamma-AgI$. Видно, что данные рис. 9 согласуются, дополняют и подтверждают данные по приготовлению S^*/AgI на мельнице Пульверизетте 6 (рис. 2, 5), включая и почти совпадающие средние значения величин $\langle D \rangle \approx 20$ нм и $\langle \epsilon \rangle \approx 0.2\%$.

При обсуждении данных на рис. 6 отмечалось, что в КР-спектрах S^*/AgI имеет место наложение пиков S при 88 см^{-1} [47] и AgI при $\approx 75\text{ см}^{-1}$ [48] с образованием смешанного пика при 83 см^{-1} . Этот эффект (рис. 10) еще более характерен для нанокompозитов S^*/AgI , полученных на мельнице Пульверизетте 5. Для чистого AgI выделяются только два пика 74 и 109 см^{-1} [48]. Четыре четких пика при 89 , 158 , 223 и 477 см^{-1} относятся к сере, и по сравнению с рис. 3, 6 они чуть сдвинуты от линий 83 , 152 , 219 и 474 см^{-1} . Суперпозиция пика серы при 89 см^{-1} и пиков AgI при 74 и 109 см^{-1} приводит к образованию широких полос с максимумами около 80 см^{-1} и 105 см^{-1} соответственно (рис. 10).

В целом можно констатировать, что количество добавляемого ДМСО и замена механохимического реактора слабо влияют на полученные результаты при выборе высокоэнергетических устройств для МА – планетарных шаровых мельниц [49].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Систематически исследован метод “механохимической перекристаллизации” в твердофазных системах с небольшими добавками жидкой фазы диметилсульфоксида – растворителя прекурсоров. Сущность этого метода продемонстрирована на примере механической активации системы $S-AgNO_3-NH_4I-NH_4NO_3$ (разбавитель) с варьируемыми добавками ДМСО, что приводит к приготовлению нанокompозитов S^*/AgI с контролируемым содержанием наносеры S^* . Содержание наносеры в нанокompозитах S^*/AgI было заранее выбрано на уровне около 50% по массе, и образование заданного состава S^*/AgI обеспечивается как обычным, так и реакционным процессом растворения-кристаллизации (перекристаллизации) исходных навесок серы и прекурсоров в ДМСО. Метод позволяет получать по отдельности как наносеру, так и нанокompозиты S^*/AgI 1-разовой механической активацией исходной системы $S-AgNO_3-NH_4I-NH_4NO_3-DMCO$ с применением шаровых планетарных мельниц с различной фурнитурой мелющих тел и условиями активации. Метод также включает ультразвуковую отмывку водорастворимых компонентов продуктов механосинтеза ультраочищенной водой, использование центрифуги и сушку

выделенных целевых продуктов в течение 24 ч при температуре 70°C .

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН (№ 122041400031-2).

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Burkitbayev M.M., Urakaev F.Kh.* Temperature dependence of sulfur solubility in dimethyl sulfoxide and changes in concentration of supersaturated sulfur solutions at 25 degrees C // *J. Mol. Liq.* 2020. V. 316. P. 113886. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113886>
2. *Matsuoka M., Danzuka K.* Solid-state recrystallization behavior of binary inorganic salt systems by mechanochemical processing // *J. Chem. Eng. Japan.* 2009. V. 42. № 6. P. 393–399. <https://doi.org/10.1252/jcej.09we068>
3. *Уракаев Ф.Х., Булавченко А.И., Уралбеков Б.М., Массалимов И.А., Татыкаев Б.Б., Болатов А.К., Джарлыкасымова Д.Н., Буркитбаев М.М.* Механохимический синтез коллоидных частиц серы в системе $Na_2S_2O_3-H_2(C_4H_4O_4)-Na_2SO_3$ // *Коллоидный журнал.* 2016. Т. 78. № 2. С. 193–202. <https://doi.org/10.7868/S0023291216020154>
4. *Kadja G.T., Suprianti T.R., Ilmi M.M., Khalil M., Mukti R.R.* Sequential mechanochemical and recrystallization methods for synthesizing hierarchically porous ZSM-5 zeolites // *Microporous Mesoporous Mater.* 2020. V. 308. P. 110550. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110550>
5. *Nieto-Castro D., Garcés-Pineda F.A., Moneo-Corcuera A., Pato-Doldan B., Gispert-Guirado F., Benet-Buchholz J., Galán-Mascarós J.R.* Effect of mechanochemical recrystallization on the thermal hysteresis of 1D FeII-triazole spin crossover polymers // *Inorg. Chem.* 2020. V. 59. № 12. P. 7953–7959. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b03284>
6. *Уракаев Ф.Х., Хан Н.В., Татыкаев Б.Б., Шалабаев Ж.С., Надиров Р.К., Буркитбаев М.М.* Синтез и фотокаталитические свойства коллоидных частиц композита хлорид серебра – серебро // *Коллоидный журнал.* 2020. Т. 82. № 1. С. 101–105. <https://doi.org/10.31857/S0023291220010164>
7. *Michalchuk A.A., Boldyreva E.V., Belenguer A.M., Emerling F., Boldyrev V.V.* Tribochemistry, mechanical

- alloying, mechanochemistry: What is in a name? // *Front. Chem.* 2021. V. 9. P. 685789. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.685789>
8. *Tsuzuki T.* Mechanochemical synthesis of metal oxide nanoparticles // *Commun. Chem.* 2021. V. 4. № 1. P. 143. <https://doi.org/10.1038/s42004-021-00582-3>
9. *Shpotyuk O., Ingram A., Filipecki J., Shpotyuk Y., Cebulski J., Bujňáková Z.L., Baláž P.* Volumetric nanostructurization in glassy arsenoselenides driven by high-energy mechanical dry- and wet-milling // *Macromolecular Symposia.* 2022. V. 405. № 1. P. 2100253. <https://doi.org/10.1002/masy.202100253>
10. *Cuccu F., De Luca L., Delogu F., Colacino E., Solin N., Mocci R., Porcheddu A.* Mechanochemistry: New tools to navigate the uncharted territory of “impossible” reactions // *ChemSusChem.* 2022. V. 15. № 17. P. e202200362. <https://doi.org/10.1002/cssc.202200362>
11. *Hwang S., Grätz S., Borchardt L.* A guide to direct mechanocatalysis // *Chem. Commun.* 2022. V. 58. № 11. P. 1661–1671. <https://doi.org/10.1039/d1cc05697b>
12. *Boldyreva E.V.* Spiers memorial lecture: Mechanochemistry, tribochemistry, mechanical alloying – retrospect, achievements and challenges // *Faraday Discuss.* 2023. V. 241. P. 9–62. <https://doi.org/10.1039/D2FD00149G>
13. *Dubadi R., Huang S.D., Jaroniec M.* Mechanochemical synthesis of nanoparticles for potential antimicrobial applications // *Materials.* 2023. V. 16. № 4. P. 1460. <https://doi.org/10.3390/ma16041460>
14. *Hopper N., Sidoroff F., Rana R., Bavisotto R., Cayer-Barrioz J., Mazuyer D., Tysoe W.T.* Exploring mechanochemical reactions at the nanoscale: Theory versus experiment // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2023. V. 25. P. 15855–15861. <https://doi.org/10.1039/D3CP00980G>
15. *Avvakumov E.G., Senna M., Kosova N.V.* *Soft Mechanochemical Synthesis: A Basis for New Chemical Technologies.* Boston: Springer US, 2013. 208 pp.
16. *Lavalle P., Boulmedais F., Schaaf P., Jierry L.* Soft-mechanochemistry: Mechanochemistry inspired by nature // *Langmuir.* 2016. V. 32. № 29. P. 7265–7276. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b01768>
17. *Friščić T., Childs S.L., Rizvi S.A.A., Jones W.* The role of solvent in mechanochemical and sonochemical co-crystal formation: A solubility-based approach for predicting cocrystallisation outcome // *CrystEngComm.* 2009. V. 11. № 3. P. 418–426. <https://doi.org/10.1039/B815174A>
18. *Meenatchi B., Renuga V.* Protic ionic liquids assisted synthesis and characterization of sulfur nanoparticles and CdS and ZnS nanomaterials // *Chem. Sci. Trans.* 2015. V. 4. № 2. P. 577–587. <https://doi.org/10.7598/cst2015.1028>
19. *Ying P., Yu J., Su W.* Liquid-assisted grinding mechanochemistry in the synthesis of pharmaceuticals // *Adv. Synth. Catal.* 2021. V. 363. № 5. P. 1246–1271. <https://doi.org/10.1002/adsc.202001245>
20. *Zaikin P.A., Dyan O.T., Elanov I.R., Borodkin G.I.* Ionic liquid-assisted grinding: An electrophilic fluorination benchmark // *Molecules.* 2021. V. 26. № 19. P. 5756. <https://doi.org/10.3390/molecules26195756>
21. *Kosimov A., Yusibova G., Aruväli J., Paiste P., Käärik M., Leis J., Kikas A., Kisand V., Šmits K., Kongi N.* Liquid-assisted grinding/compression: A facile mechanochemical route for the production of high-performing Co–N–C electrocatalyst materials // *Green Chem.* 2022. V. 24. № 1. P. 305–314. <https://doi.org/10.1039/D1GC03433B>
22. *Loya J.D., Li S.J., Unruh D.K., Hutchins K.M.* Mechanochemistry as a tool for crystallizing inaccessible solids from viscous liquid components // *Cryst. Growth Des.* 2022. V. 22. № 1. P. 285–292. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c00929>
23. *Du G.-X., Xue Q., Ding H., Li Z.* Mechanochemical effects of ZnO powder in a wet super-fine grinding system as indicated by instrumental characterization // *Int. J. Min. Process.* 2015. V. 141. P. 15–19. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2015.06.008>
24. *Lu J., Lu Z., Li X., Xu H., Li X.* Recycling of shell wastes into nanosized calcium carbonate powders with different phase compositions // *J. Clean. Prod.* 2015. V. 92. P. 223–229. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.12.093>
25. *Уракаев Ф.Х., Татыкаев Б.Б., Буркитбаев М.М., Бахадур А.М., Уралбеков Б.М.* Механохимический синтез коллоидных частиц бромида серебра в системе NaBr–AgNO₃–NaNO₃ // *Коллоидный журнал.* 2016. Т. 78. № 4. С. 501–508. <https://doi.org/10.7868/S0023291216040194>
26. *Lu J., Cong X., Li Y., Hao Y., Wang C.* Scalable recycling of oyster shells into high purity calcite powders by the mechanochemical and hydrothermal treatments // *J. Clean. Prod.* 2018. V. 172. P. 1978–1985. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.228>
27. *Kurniawan T., Muraza O., Hakeem A.S., Al-Amer A.M.* Mechanochemical route and recrystallization strategy to fabricate mordenite nanoparticles from natural zeolites // *Cryst. Growth Des.* 2017. V. 17. № 6. P. 3313–3320. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b00295>
28. *de Oliveira Y.S., Oliveira A.C., Ayala A.P.* Mechanochemically induced solid state transformations: The case of raloxifene hydrochloride // *Eur. J. Pharm. Sci.* 2018. V. 114. P. 146–154. <https://doi.org/10.1016/j.ejps.2017.11.028>
29. *Shalabayev Zh., Baláž M., Daneu N., Dutkova E., Bujňáková Z., Kaňuchová M., Dankova Z., Balážová L., Tkáčiková L., Urakaev F., Burkitbayev M.* Sulfur-mediated mechanochemical

- synthesis of spherical and needle-like copper sulfide nanocrystals with antibacterial activity // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2019. V. 7. № 15. P. 12897–12909. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b01849>
30. Yang P., Li X., Li Z., Fang X., Zhang K., Zhuang W., Wu J., Zhu C., Ying H. Green mechanochemical strategy for the construction of a new bio-based nylon 524T ternary salt // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2022. V. 10. № 11. P. 3513–3520. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c07869>
 31. Urakaev F.Kh. Preparation, simulation and applications of monodisperse sulphur particles (overview) // *Int. J. Computational Mater. Sci. Surf. Eng.* 2011. V. 4. № 1. P. 69–86. <https://doi.org/10.1504/IJCMSSE.2011.037353>
 32. Urakaev F.Kh., Abuyeva B.B., Vorobyeva N.A., Mun G.A., Uralbekov B.M., Burkitbayev M.M. Sulfur nanoparticles stabilized in the presence of water-soluble polymers // *Mendelev Commun.* 2018. Vol. 27. № 2. P. 161–163. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.03.017>
 33. Массалимов И.А., Самсонов М.Р., Ахметшин Б.С., Мустафин А.Г., Буркитбаев М.М., Шалабаев Ж.С., Уракаев Ф.Х. Совместное осаждение из растворов полисульфидов нанокмпозитов на основе коллоидных частиц серы и карбонатов щелочноземельных металлов // *Коллоидный журнал.* 2018. Т. 80. № 4. С. 424–434. <https://doi.org/10.1134/S0023291218040080>
 34. Urakaev F.Kh., Burkitbayev M.M., Khan N.V. Biological activity of sulfur nanoparticles in the sulfur–dimethyl sulfoxide–water system // *Int. J. Biol. Chem.* 2022. V. 15. № 2. P. 54–75. <https://doi.org/10.26577/ijbch.2022.v15.i2.09>
 35. Khan N.V., Burkitbayev M.M., Urakaev F.Kh. Preparation and properties of nanocomposites in the systems S–AgI and S–Ag₂S–AgI in dimethyl sulfoxide // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.* 2019. V. 704. № 1. P. 012007. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/704/1/012007>
 36. Khan N., Baláz M., Burkitbayev M., Tatykayev B., Shalabayev Z., Nemakayeva R., Jumagazyeva A., Niyazbayeva A., Rakhimbek I., Beldeubayev A., Urakaev F. DMSO-mediated solvothermal synthesis of S/AgX (X = Cl, Br) microstructures and study of their photocatalytic and biological activity // *Appl. Surf. Sci.* 2022. V. 601. P. 154122. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154122>
 37. Khan N.V., Baláz M., Burkitbayev M.M., Tatykayev B.B., Shalabayev Zh.S., Niyazbayeva A.I., Urakaev F.Kh. Solvothermal DMSO-mediated synthesis of the S/AgI microstructures and their testing as photocatalysts and biological agents // *Int. J. Biol. Chem.* 2022. V. 15. № 1. P. 79–89. <https://doi.org/10.26577/ijbch.2022.v15.i1.09>
 38. Urakaev F. Kh. Scientific principles for preparation nanoscale particles by the exchange mechanochemical reactions (overview) // *Int. J. Computational Mater. Sci. Surf. Eng.* 2011. V. 4. № 4. P. 347–373. <https://doi.org/10.1504/IJCMSSE.2011.045585>
 39. Urakaev F.Kh. Mechanochemical synthesis of nanoparticles by a dilution method: Determination of the particle mixing coefficient in a ball mill // *Mendelev Commun.* 2012. V. 22. № 4. P. 215–217. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2012.06.016>
 40. Urakaev F.Kh. Preparation of NaIn(WO₄)₂ nanocrystals and a charge for crystal growth via the free-of-rubbing mechanical activation of the Na₂CO₃–In₂O₃–WO₃ system // *Mendelev Commun.* 2016. V. 26. № 6. P. 546–548. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2016.11.030>
 41. LeBel R.G., Goring D.A.I. Density, viscosity, refractive index, and hygroscopicity of mixtures of water and dimethyl sulfoxide // *J. Chem. Eng. Data.* 1962. V. 7. № 1. P. 100–101. <https://doi.org/10.1021/je60012a032>
 42. Ellson R., Stearns R., Mutz M., Brown C., Browning B., Harris D., Qureshi S., Shieh J., Wold D. In situ DMSO hydration measurements of HTS compound libraries // *Comb. Chem. High Throughput Screen.* 2005. V. 8. № 6. P. 489–498. <https://doi.org/10.2174/1386207054867382>
 43. Waybright T.J., Britt J.R., McCloud T.G. Overcoming problems of compound storage in DMSO: Solvent and process alternatives // *J. Biomol. Screen.* 2009. V. 14. № 6. P. 708–715. <https://doi.org/10.1177/1087057109335670>
 44. Rabiei M., Palevicius A., Dashti A., Nasiri S., Monshi A., Doustmohammadi A., Vilkauskas A., Janusas G. X-ray diffraction analysis and Williamson–Hall method in USDM model for estimating more accurate values of stress-strain of unit cell and super cells (2×2×2) of hydroxyapatite, confirmed by ultrasonic pulse-echo test // *Materials.* 2021. V. 14. № 11. P. 2949. <https://doi.org/10.3390/ma14112949>
 45. Himabindu B., Latha Devi N.S.M.P., Rajini Kanth B. Microstructural parameters from X-ray peak profile analysis by Williamson–Hall models; A review // *Materials Today: Proceedings.* 2021. V. 47. № 14. P. 4891–4896. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.06.256>
 46. Tirpude M.P., Tayade N.T. Frustrate microstructures composed PbS cluster's size perspective from XRD by variant models of Williamson–Hall plot method // *Preprint.* 2022. 25 April. 36 pp. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-1586320/v1>
 47. Nims C., Cron B., Wetherington M., Macalady J., Cosmidis J. Low frequency Raman Spectroscopy for micron-scale and in vivo characterization of elemental sulfur in microbial samples // *Sci. Rep.* 2019. V. 9. № 1. P. 7971. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-44353-6>
 48. Assis M., Groppo Filho F.C., Pimentel D.S., Robeldo T., Gouveia A.F., Castro T.F.D., Fukushima H.C.S.,

- de Foggi C.C., da Costa J.P.C., Borra R.C., Andrés J., Longo E.* Ag nanoparticles / AgX (X= Cl, Br, I) composites with enhanced photocatalytic activity and low toxicological effects // ChemistrySelect. 2020. V 5. № 15. P. 4655–4673.
<https://doi.org/10.1002/slct.202000502>
49. *Urakaev F.Kh.* Mechanism and kinetics of mechanochemical processes // High-Energy Ball Milling: Mechanochemical Processing of Nanopowders. Editor: M. Sopicka-Lizer. Boston-New York-Washington: Woodhead Publishing Limited, 2010. 422 pp. P. 9–44.
<https://doi.org/10.1533/9781845699444.1.9>

УДК 544.77.051.6

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛИЗОЦИМА С БЛОК-СОПОЛИМЕРАМИ PGLU–PEG

© 2024 г. Л. Ю. Филатова¹, *, Н. Г. Балабушевич¹

¹Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет,
Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

*e-mail: luboff.filatova@gmail.com

Поступила в редакцию 02.10.2023 г.

После доработки 12.12.2023 г.

Принята к публикации 12.12.2023 г.

Исследовано взаимодействие лизоцима белка куриного яйца с блок-сополимерами поли(L-глутаминовой кислоты натриевой соли) и полиэтиленгликоля (PGLU₁₀–PEG, PGLU₁₀₀–PEG) в водной среде и на границе вода–воздух. При проведении исследований применяли широкий спектр физико-химических методов: турбидиметрия, тензиометрия, флуориметрия, КД-спектроскопия, электрофоретическое светорассеяние, просвечивающая электронная микроскопия. Обнаружено, что на границе вода–воздух возможно образование смешанных адсорбционных слоев при мольных соотношениях блок-сополимер: фермент, не превышающих 2:1. В водной среде возможно образование комплексов блок-сополимера PGLU₁₀–PEG и лизоцима со структурой типа ядро–оболочка и комплексов блок-сополимера PGLU₁₀₀–PEG: лизоцим состава 1:1 или 2:1 (по молям). Возможность регулировать свойства продуктов взаимодействия фермента и блок-сополимеров позволяет разрабатывать стратегии получения антибактериальных препаратов.

Ключевые слова: лизоцим, блок-сополимер PGLU–PEG, комплекс, структура, тензиометрия, бактерицидная активность

DOI: 10.31857/S0023291224020127, **EDN:** DFRWGB

ВВЕДЕНИЕ

Белки (ферменты) — это природные полиэлектролиты, которые обладают уникальными свойствами, включая способности к денатурации и ренатурации, образованию гелей и нановолокон. Большое количество ферментов обладает терапевтическими свойствами, однако они, как правило, неустойчивы в физиологических условиях, что обуславливает потребность в иммобилизации биокатализаторов. Иммобилизованные на полимерах препараты ферментов широко используются в пищевой промышленности, при доставке лекарств, в изготовлении биосенсоров [1–4].

Блок-сополимеры полиаминокислот и полиэтиленгликоля (PEG) используют в качестве носителей для иммобилизации ферментов и белков. Установлено, что они взаимодействуют с белками и ферментами с образованием полиионных комплексов, которые представляют собой супрамолекулярные структуры типа ядро–оболочка. Общепринятой моделью таких структур являются те, в состав ядра которых входят белок и полиаминокислота, а оболочка состоит из PEG. Движущей силой взаимодействия белка с полимером является

энтропийный фактор, обусловленный высвобождением в раствор противоионов. Роль PEG заключается в увеличении растворимости в водной среде полиионных комплексов, подавлении агрегации частиц комплексов, а также защите от протеолиза включаемых в комплексы белков и понижении их иммуногенности [5–10].

Лизоцим белка куриного яйца — небольшой глобулярный белок (14.3 кДа) с высоким значением изоэлектрической точки (11.35). Лизоцим — распространенный фермент в организме человека и животных: он содержится в грудном молоке, слюне, слезной жидкости, сыворотке крови, а также в слизистых оболочках органов пищеварения, дыхания, мочеполовой системы [11–15]. Лизоцим гидролизует β-1,4 гликозидные связи между N-ацетилмуравовой кислотой и N-ацетил-d-глюкозамином в пептидогликане клеточных стенок грамположительных микроорганизмов (*Clostridium tyrobutyricum*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus stearothermophilus*, *Micrococcus luteus*). Свойства лизоцима изучены достаточно хорошо, поэтому его часто используют в качестве модельного белка в физико-химических, структурных и кинетических исследованиях [11, 15, 16].

В данной работе изучено взаимодействие блок-сополимеров PGLU–PEG (с переменной длиной PGLU) с антимикробным ферментом лизоцимом. Исследование взаимодействия лизоцима с блок-сополимерами PGLU–PEG может способствовать пониманию подходов к получению самособирающихся функциональных наноматериалов с антимикробным действием. Как было сказано выше, лизоцим входит в состав физиологических жидкостей и слизистых оболочек (например, слезы, слюна, слизь дыхательных путей), которые контактируют с внешней средой. Понимание особенностей структуры и функционирования наноматериалов как в объеме жидкости, так и на границе раздела жидкость–воздух является важной фундаментальной и прикладной задачей. В качестве простейших моделей жидкой фазы и границы раздела можно рассмотреть водную фазу и границу вода–воздух. Цель работы – установить влияние длины фрагмента PGLU на физико-химические параметры взаимодействия между лизоцимом и блок-сополимерами PGLU–PEG в водной фазе и на границе вода–воздух.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В работе использовали лизоцим белка куриного яйца (диализованный и лиофилизированный, L6876), *M. lysodeikticus* ATCC No. 4698 (M3770), соли для приготовления буферных растворов фирмы Sigma (США); блок-сополимеры полиэтиленгликоля и поли(L-глутаминовой кислоты натриевой соли) фирмы Alamanda polymers (США). Молекулы блок-сополимеров характеризуются наличием блока поли(L-глутаминовой кислоты натриевой соли) переменной молекулярной массы (PGLU₁₀ 1.5 кДа и PGLU₁₀₀ 15.0 кДа) и полиэтиленгликоля массой 5 кДа (114 структурных звеньев): PGLU₁₀–PEG (M_w 6.5 кДа), PGLU₁₀₀–PEG (M_w 20.0 кДа). По данным производителя, кривые молекулярно-массового распределения обоих полимеров, полученные с помощью гель-проникающей хроматографии, имеют унимодальную форму, коэффициент полидисперсности составляет 1.0–1.2, что соответствует монодисперсной системе.

Получение комплексов лизоцима с блок-сополимерами PGLU–PEG

Свежеприготовленный водный раствор PGLU–PEG разбавляли свежеприготовленным водным раствором лизоцима необходимой концентрации в объемном соотношении 9:1. Смеси лизоцима с блок-сополимерами PGLU–PEG инкубировали 24 ч при 4°C (низкую температуру выбрали с целью избегания инактивации фермента), были получены образцы с концентрацией лизоцима $7.0 \cdot 10^{-6}$ М

и концентрациями PGLU–PEG от $7.8 \cdot 10^{-6}$ М до $2.0 \cdot 10^{-3}$ М. Для проведения тензиометрии, спектроскопических исследований, измерения ζ -потенциала и размера частиц рН растворов с рН ниже 7.0 доводили до 7.4–7.5 при помощи растворов NaOH в концентрации 1 М и 0.1 М. Исследования объемных и поверхностных свойств растворов проводили через 24 ч после смешения компонентов.

Изучение влияния блок-сополимеров PGLU–PEG на активность лизоцима

Активность лизоцима определяли методом турбидиметрии по изменению мутности суспензии клеток *M. lysodeikticus* во времени при длине волны 600 нм. В фосфатно-солевом буфере готовили суспензии клеток *M. lysodeikticus*, содержащие PGLU–PEG (концентрация от $7.8 \cdot 10^{-6}$ М до $5.0 \cdot 10^{-4}$ М). 0.5 мл суспензии клеток помещали в кварцевую кювету, которую инкубировали 3 мин в термостатируемом кюветном отделении спектрофотометра Beckman Coulter DU720 (Beckman Coulter, США) для прогрева клеточной суспензии до 25°C и регистрации фонового лизиса. Далее к суспензии клеток добавляли аликвоту водного раствора лизоцима (концентрация фермента в реакционной смеси была $3.5 \cdot 10^{-7}$ М) и регистрировали уменьшение мутности во времени до окончания лизиса. Активность фермента рассчитывали как тангенс угла наклона начального участка на кривой зависимости мутности от времени за вычетом фона.

Исследование взаимодействия лизоцима с блок-сополимерами PGLU–PEG на границе вода–воздух

Поверхностное натяжение растворов смесей лизоцима ($7.0 \cdot 10^{-6}$ М) с блок-сополимерами PGLU–PEG (концентрация от $7.8 \cdot 10^{-6}$ М до $2.0 \cdot 10^{-3}$ М) измеряли методом отрыва кольца. В качестве контроля измеряли поверхностное натяжение водных растворов лизоцима и блок-сополимеров без добавок в аналогичных концентрациях.

Исследование взаимодействия лизоцима с блок-сополимерами PGLU–PEG в объеме раствора

Спектры флуоресценции для лизоцима ($7.0 \cdot 10^{-6}$ М) в смесях с PGLU–PEG (от $7.8 \cdot 10^{-6}$ М до $5.0 \cdot 10^{-4}$ М) регистрировали с использованием спектрофлуориметра Spectramax M5 (Molecular Devices, США) при 25°C, длине оптического пути 10 мм, диапазоне длин волн от 290 до 400 нм с шагом 1 нм ($\lambda_{\text{ex}} = 280$ нм). Спектры кругового дихроизма при этих же концентрациях фермента и блок-сополимеров регистрировали при помощи КД-спектрометра Jasco–J815 (JASCO Corporation, Япония) при скорости сканирования 2 нм/с и длине оптического пути 1 мм.

ζ -потенциал смесей лизоцима с PGLU–PEG (водная среда, $7.0 \cdot 10^{-6}$ М лизоцима, от $7.8 \cdot 10^{-6}$ М до $5.0 \cdot 10^{-4}$ М PGLU–PEG) измеряли на анализаторе Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Malvern, Великобритания). Использовали U-образные пластиковые кюветы с интегрированными золотыми электродами.

Для визуализации изображений частиц использовали просвечивающий электронный микроскоп JEM-1011 (JEOL Ltd, Япония) с боковой цифровой фотокамерой ORIUS SC1000W, работающей под управлением программы Digital Micrograph (GATAN, США). 10 мкл водного раствора образца наносили на медную сетку (диаметр 3 мм, 300 ячеек), покрытую ультратонкой углеродной пленкой, и выдерживали 2 мин. Избыток жидкости удаляли фильтровальной бумагой, сеточки с нанесенными образцами обрабатывали 1% раствором уранилацетата и снова выдерживали 2 мин. Избыток жидкости снова удаляли фильтровальной бумагой. Исследование образцов проводили при ускоряющем напряжении 80 кВ и 300000-кратном увеличении. Для определения размеров частиц и статистической обработки данных использовали программу ImageJ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изотермы поверхностного натяжения блок-сополимеров PGLU–PEG и их смесей с лизоцимом на границе вода–воздух

Было исследовано поверхностное натяжение трех серий растворов бинарных смесей блок-сополимеров PGLU–PEG с лизоцимом (концентрация лизоцима $7.0 \cdot 10^{-6}$ М, концентрация блок-сополимеров от $7.8 \cdot 10^{-6}$ М до $2.0 \cdot 10^{-3}$ М), растворов лизоцима и блок-сополимеров. Поверхностное натяжение раствора лизоцима составляет 68.5 ± 1.5 мН/м при концентрации фермента $7.0 \cdot 10^{-6}$ М. Полученное значение хорошо коррелирует с данными, приведенными в литературе. Для лизоцима в сопоставимых концентрациях $5.0 \cdot 10^{-6}$ М и $3.5 \cdot 10^{-6}$ М методом Вильгельми были получены значения поверхностного натяжения 70 и 62.5 мН/м соответственно [17, 18].

Линейные гидрофильные диблок-сополимеры PGLU₁₀–PEG, PGLU₁₀₀–PEG (от $7.8 \cdot 10^{-6}$ М до $2.0 \cdot 10^{-3}$ М) проявляют поверхностную активность в водных растворах, понижая поверхностное натяжение (рис. 1а, 1б) до определенного постоянного значения в 62–63 мН/м, которое сопоставимо со значениями, создаваемыми карбоксил-содержащими анионными полимерами [19].

Показано, что поверхностная активность полиакриловой кислоты массой 250 кДа зависела от состояния ее ионизации при 30°C, концентрации полимера $3 \cdot 10^{-9}$ М. Наиболее высокую

поверхностную активность полимер проявлял в кислых средах при небольшой степени ионизации. При pH 3.35 (степень ионизации 0.0) поверхностное натяжение на границе вода–воздух составляло ~68 мН/м, при pH 3.70 (степень ионизации 0.025) поверхностное натяжение было равно ~69 мН/м. При pH 6.34 (степень ионизации 0.3), 7.82 (степень ионизации 0.5), 11.0 (степень ионизации 1.0) полиакриловая кислота проявляла более низкую поверхностную активность. Это выражалось в том, что равновесное значение поверхностного натяжения находилось в диапазоне от ~71 мН/м (pH 6.34) до ~72.8 мН/м (pH 11.0) [19]. Увеличение степени ионизации карбоксильных групп полиакриловой кислоты затрудняло ее диффузию к границе раздела фаз из-за электростатического отталкивания молекул полимера от одноименно заряженной межфазной границы, создаваемой первыми адсорбированными молекулами [19–21]. Можно предположить, что по этой причине сильного снижения поверхностного натяжения блок-сополимерами (относительно поверхностного натяжения воды) не происходит. Известно, что при адсорбции высокомолекулярных соединений на границе раздела фаз их молекулы приобретают сложные конформации с образованием петель и хвостов [20].

На изотермах поверхностного натяжения PGLU₁₀–PEG или PGLU₁₀₀–PEG в смеси с лизоцимом можно выделить два участка: на первом поверхностное натяжение ниже поверхностного натяжения блок-сополимера и на втором поверхностное натяжение смеси не отличается от натяжения свободного блок-сополимера (рис. 1а, 1б). При Z 1:1 или 2:1 поверхностное натяжение смеси лизоцима с PGLU₁₀–PEG или с PGLU₁₀₀–PEG равно или немного ниже поверхностного натяжения лизоцима и блок-сополимера. Это означает, что на границе раздела фаз находится фермент или смешанный адсорбционный слой. При концентрациях PGLU₁₀–PEG или PGLU₁₀₀–PEG выше или равных $3.1 \cdot 10^{-5}$ М (Z 4:1) происходит полное вытеснение лизоцима с границы раздела фаз и поверхностное натяжение определяется блок-сополимером. Можно заключить, что в смесях лизоцима с блок-сополимерами на границе раздела фаз практически всегда находится блок-сополимер. Наиболее вероятно, что при концентрациях PGLU₁₀–PEG или PGLU₁₀₀–PEG выше или равных $3.1 \cdot 10^{-5}$ М независимо от длины PGLU весь лизоцим связывается с блок-сополимерами и находится в объеме раствора.

Взаимодействие лизоцима с блок-сополимерами PGLU–PEG в объеме раствора

Известно, что блок-сополимеры PGLU–PEG при взаимодействии с белками образуют

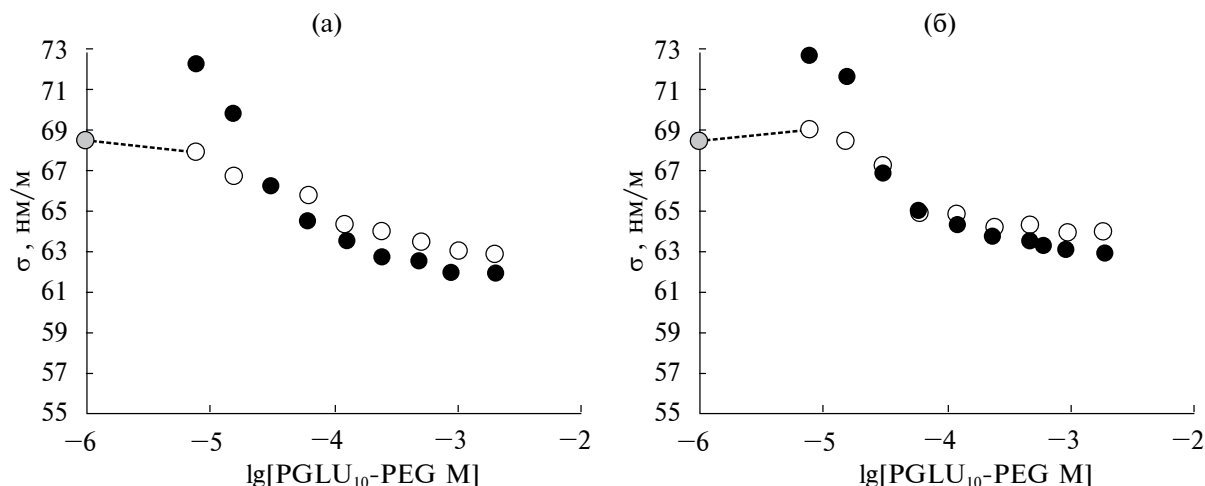


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения для растворов блок-сополимеров PGLU₁₀-PEG (а), PGLU₁₀₀-PEG (б) в свободном состоянии и в смеси с лизоцимом ($7.0 \cdot 10^{-6}$ М) в водной среде при 25°C. Серые значки – лизоцим, черные значки – блок-сополимеры, белые значки – смеси лизоцима и блок-сополимеров.

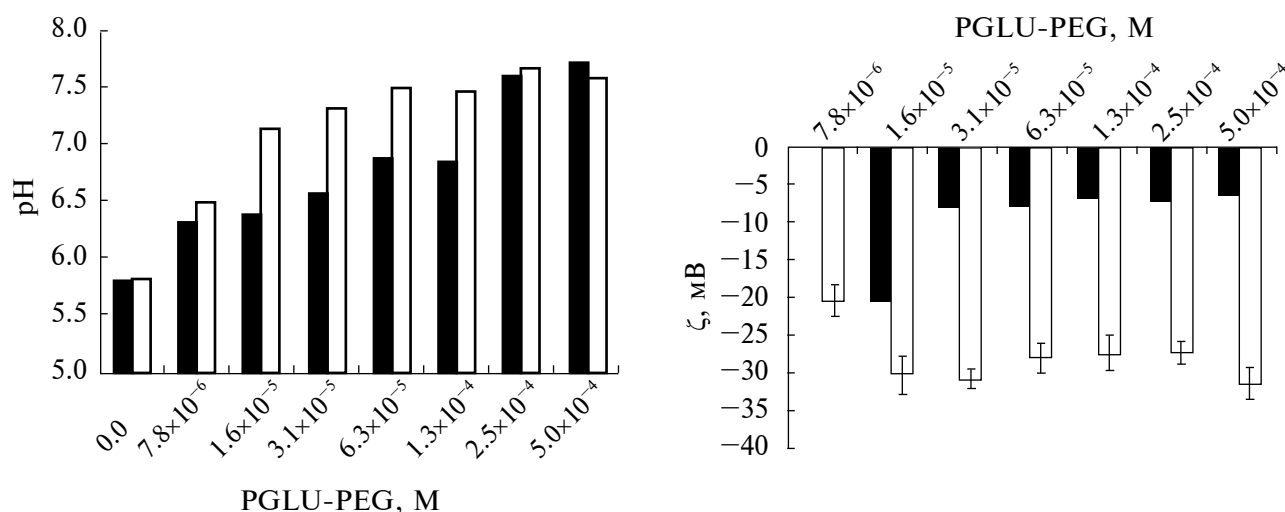


Рис. 2. Зависимость pH среды смесей лизоцима с блок-сополимерами от концентрации блок-сополимера. Черные столбцы – лизоцим с PGLU₁₀-PEG, белые столбцы – лизоцим с PGLU₁₀₀-PEG.

Рис. 3. Зависимость ζ -потенциала смесей лизоцима с блок-сополимерами от концентрации блок-сополимера. Черные столбцы – лизоцим с PGLU₁₀-PEG, белые столбцы – лизоцим с PGLU₁₀₀-PEG. Планки погрешностей обозначают разброс среднего значения ζ -потенциала.

блок-иономерные комплексы с ядром из поли(L-глутаминовой кислоты), содержащим биомолекулы, и оболочкой из PEG [1–4, 7]. Эта концепция была взята за основу при исследовании взаимодействия лизоцима ($7.0 \cdot 10^{-6}$ М) с блок-сополимерами PGLU-PEG (от $7.8 \cdot 10^{-6}$ М до $5.0 \cdot 10^{-4}$ М) при мольных соотношениях полимер: фермент (Z) от 1:1 до 70:1.

Растворы смесей лизоцима с блок-сополимерами PGLU-PEG имеют слабокислую или слабощелочную реакцию среды в зависимости от мольного соотношения блок-сополимер: фермент

(pH 6.3 при Z 1:1, pH 7.7 при Z 70:1, рис. 2). Натриевая соль поли(L-глутаминовой кислоты) – полиэлектролит, карбоксильные группы структурных звеньев которого могут связывать протоны из водной среды (растворы блок-сополимеров имеют слабощелочную реакцию среды, pH ~8). Раствор лизоцима ($7.0 \cdot 10^{-6}$ М) имеет слабокислый pH ~6. При смешивании растворов лизоцима и блок-сополимеров PGLU-PEG pH образующегося раствора при малых Z близок к pH раствора лизоцима, при высоких Z – к pH растворов блок-сополимеров. Еще раз отметим, что для проведения исследований

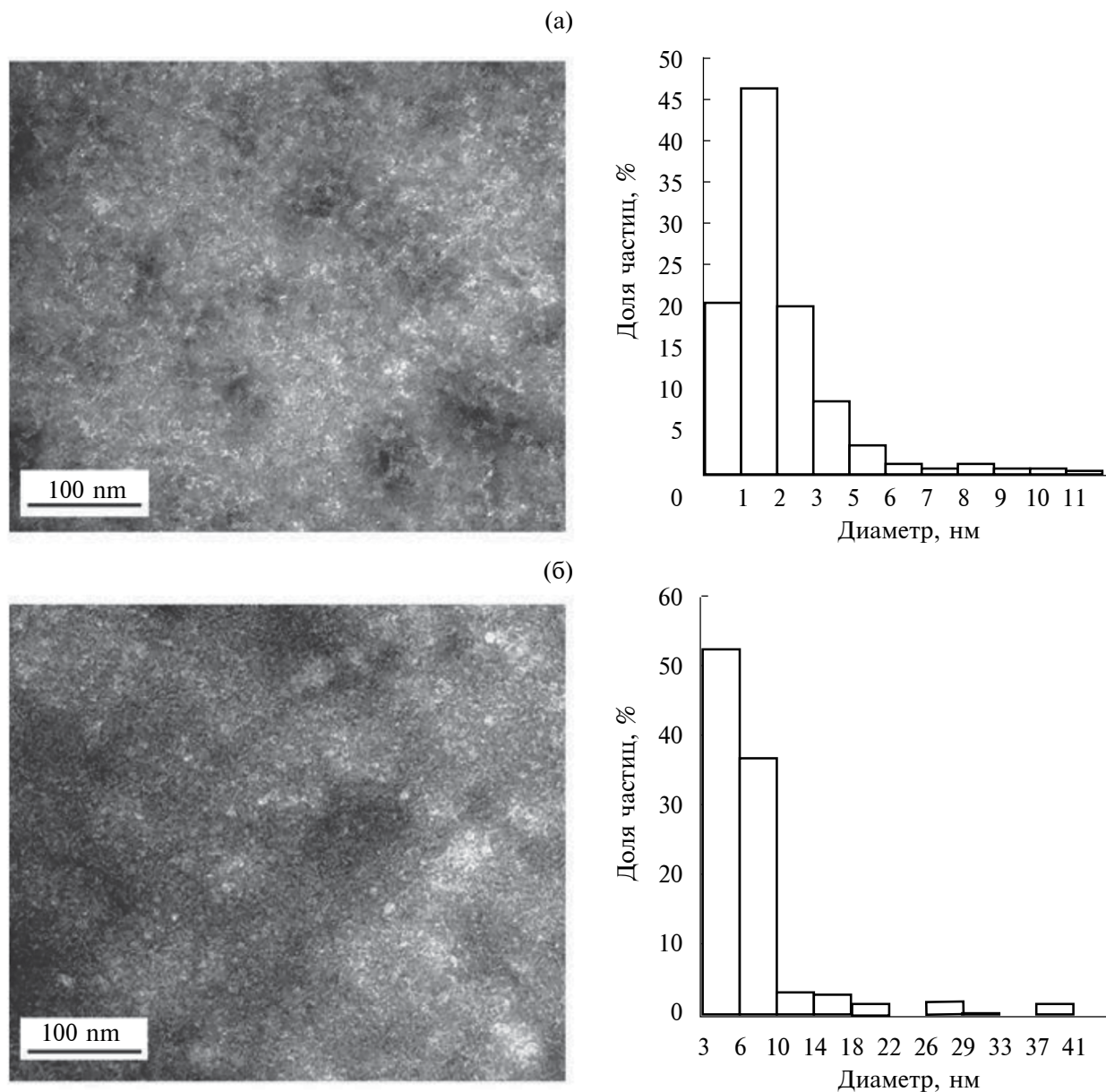


Рис. 4. ПЭМ-изображения и распределения частиц по размерам для блок-сополимера PGLU₁₀₀-PEG (a) и лизоцима с блок-сополимером PGLU₁₀₀-PEG, Z 18:1 (б).

pH растворов лизоцима с блок-сополимерами с pH ниже 7.0 довели до значения 7.4–7.5.

При pH смесей лизоцима с блок-сополимерами молекулы фермента и блок-сополимеров характеризуются зарядами противоположного знака. Положительная величина заряда лизоцима обусловлена наличием заряженных групп, принадлежащих 6 остаткам лизина, 11 остаткам аргинина, 1 остатку гистидина. Заряд молекулы фермента при pH 7.5 составляет +7.0 [22]. При указанном pH молекула лизоцима характеризуется значением ζ -потенциала в +10–15 мВ [23].

Блок-сополимеры PGLU₁₀-PEG и PGLU₁₀₀-PEG характеризуются значениями ζ -потенциала в -15 ± 1 и -40 ± 2 мВ соответственно. Отрицательные значения ζ -потенциала обусловлены наличием ионизованных карбоксильных групп в молекулах PGLU-PEG.

При взаимодействии лизоцима с PGLU-PEG происходит частичная нейтрализация отрицательных зарядов карбоксильных групп блок-сополимеров положительными зарядами аминогрупп лизоцима. Это выражается в том, что ζ -потенциалы продуктов взаимодействия лизоцима

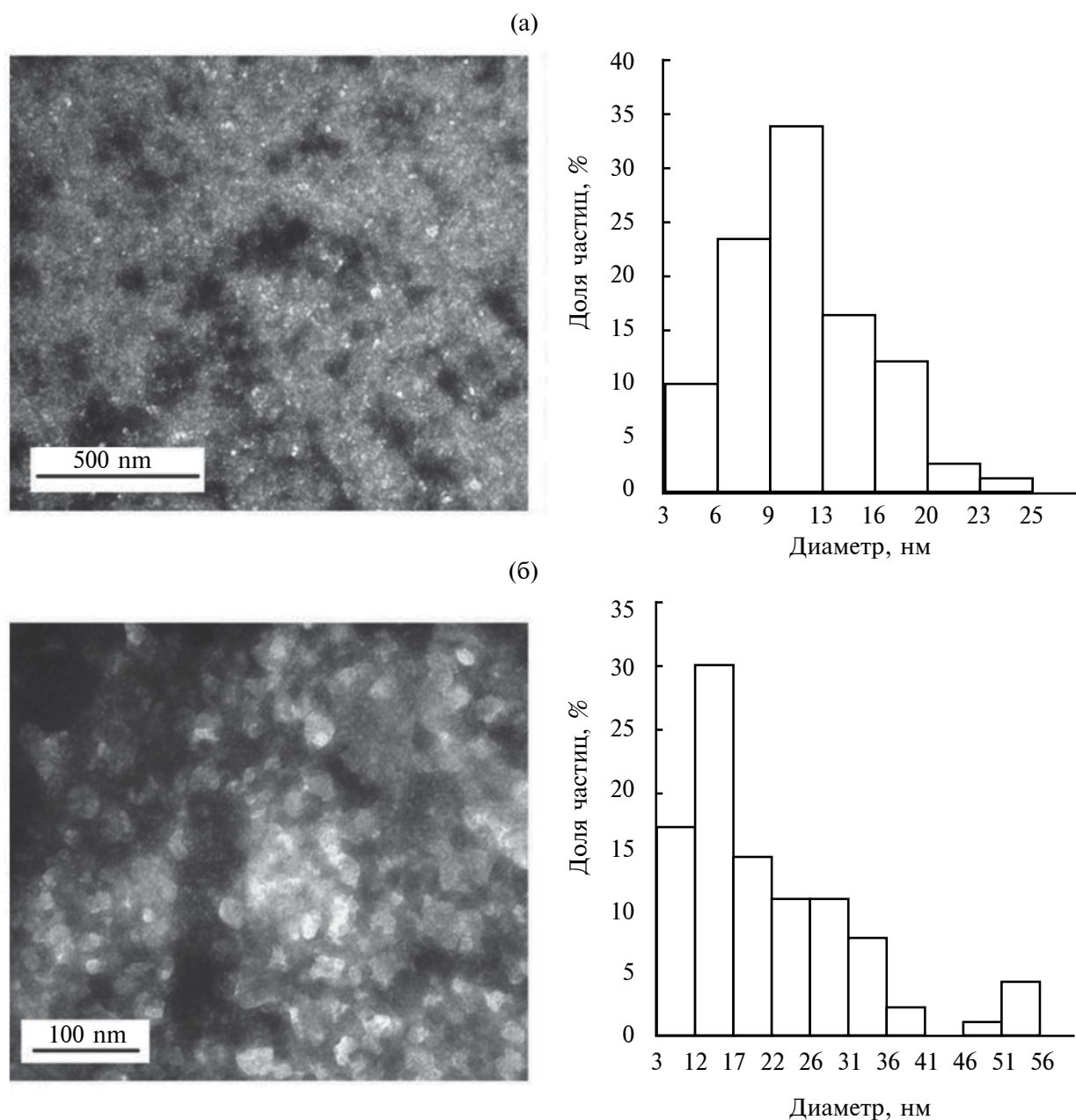


Рис. 5. ПЭМ-изображения и распределения частиц по размерам для блок-сополимера PGLU₁₀–PEG (а) и лизоцима с блок-сополимером PGLU₁₀–PEG, Z 18:1 (б).

с блок-сополимерами характеризуются небольшими отрицательными значениями, находящимися между ζ -потенциалами лизоцима и блок-сополимеров (рис. 3). ζ -потенциал продуктов взаимодействия лизоцима с PGLU₁₀–PEG соответствует ζ -потенциалу комплексов блок-сополимеров и белка со структурой типа ядро–оболочка, в ядро которых входят молекулы белка и PGLU, а оболочка состоит из PEG [24]. Продукты взаимодействия лизоцима с PGLU₁₀₀–PEG имеют достаточно высокий ζ -потенциал, это означает, что

вероятнее всего образуются “обычные” комплексы полимер–белок.

По мере увеличения концентрации блок-сополимера PGLU₁₀–PEG при постоянной концентрации лизоцима ζ -потенциал падает и при Z 4:1 принимает постоянное значение. При взаимодействии лизоцима с блок-сополимером PGLU₁₀₀–PEG выход ζ -потенциала на плато наблюдается при Z 2:1. Появление постоянного значения ζ -потенциала может означать окончание связывания лизоцима.

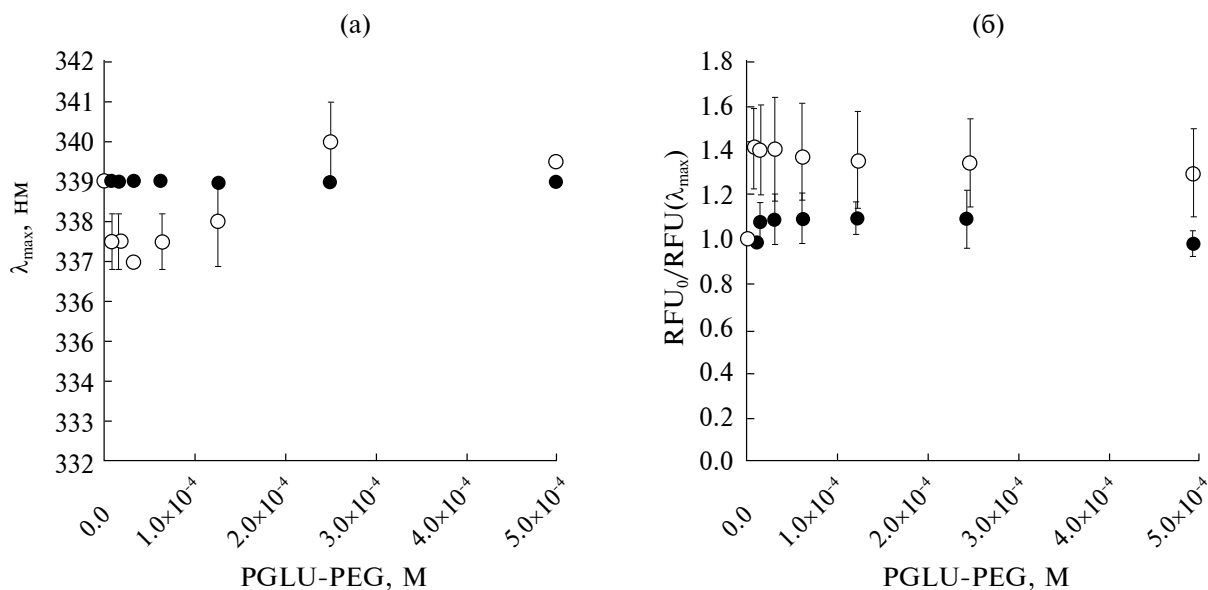


Рис. 6. Влияние блок-сополимеров на положение максимума интенсивности флуоресценции лизоцима (а), влияние блок-сополимеров на интенсивность максимума флуоресценции лизоцима (б). Черные значки — лизоцим с PGLU₁₀–PEG, белые значки — лизоцим с PGLU₁₀₀–PEG. $\lambda_{\max}$ — длина волны максимума интенсивности флуоресценции; RFU_0 — число единиц флуоресценции лизоцима при длине волны 339 нм (при $\lambda_{\max}$); RFU — число единиц интенсивности флуоресценции лизоцима с блок-сополимером при длине волны 339 нм. $\text{RFU}_0/\text{RFU}(\lambda_{\max})$ — отношение величины интенсивности максимума флуоресценции свободного лизоцима к величине интенсивности флуоресценции лизоцима с блок-сополимером при длине волны 339 нм.

Молекулы диблок-сополимеров в растворе ведут себя по-разному в зависимости от длины PGLU. Диблок-сополимер PGLU₁₀–PEG образует сферические или эллипсоидальные ассоциаты диаметром 10–15 нм с узким распределением по размерам. Блок-сополимер PGLU₁₀₀–PEG не склонен к ассоциации, в растворе находятся очень мелкие частицы диаметром 1–2 нм (рис. 4а, 5а). Молекулы блок-сополимеров PGLU₁₀₀–PEG обладают высоким значением ζ -потенциала, и межмолекулярное электростатическое отталкивание, вероятно, препятствует образованию ассоциатов.

При взаимодействии лизоцима с PGLU₁₀₀–PEG и PGLU₁₀–PEG значительного увеличения размеров частиц (по сравнению с размерами блок-сополимера) не наблюдается (рис. 4б, 5б). Взаимодействие PGLU₁₀₀–PEG с лизоцимом (Z 18:1) приводит к укрупнению частиц от 1–2 нм (для PGLU₁₀₀–PEG) до 3–10 нм. Частицы ассоциатов с ζ -потенциалом в –30 мВ отталкиваются друг от друга, что предотвращает их укрупнение. Частицы со средним диаметром в 12–17 нм и образуются при взаимодействии лизоцима с PGLU₁₀–PEG (Z 18:1), как уже было сказано выше, это, скорее всего, комплексы со структурой по типу ядро–оболочка.

Можно заключить, что при взаимодействии лизоцима с блок-сополимерами PGLU–PEG есть возможность регулирования физико-химических свойств образующихся комплексов

путем изменения количественного состава молекул блок-сополимеров. Наноразмерные комплексы ядро–оболочка получаются при взаимодействии лизоцима с PGLU₁₀–PEG. С блок-сополимерами PGLU₁₀₀–PEG лизоцим образует комплексы без мицеллоподобной структуры.

Флуоресцентная спектроскопия широко используется при исследовании взаимодействия белков с разными лигандами. Как правило, флуоресцентную спектроскопию используют для детектирования изменений третичной структуры белков. Молекула лизоцима содержит 6 остатков триптофана: Trp28, Trp62, Trp63, Trp108, Trp111, Trp123. Флуоресценция лизоцима обусловлена почти на 80% флуоресценцией Trp62 и Trp108, флуоресценция Trp63, Trp111 и Trp123 гасится из-за наличия рядом дисульфидных связей Cys76–Cys94 и Cys6–Cys127 [25, 26]. Trp62, Trp63 и Trp108 расположены в активном центре лизоцима, Trp28 и Trp111 расположены во внутренней гидрофобной области, Trp12 расположен на внешней стороне белковой глобулы [27].

Спектр флуоресценции лизоцима характеризуется наличием максимума эмиссии флуоресценции ($\lambda_{\max}$) при длине волны 339 ± 2 нм. Взаимодействие лизоцима с PGLU₁₀–PEG, PGLU₁₀₀–PEG вызывает колебания положения максимума флуоресценции фермента ($\lambda_{\max}$) в пределах погрешности измерения (рис. 6а). Слабое тушение

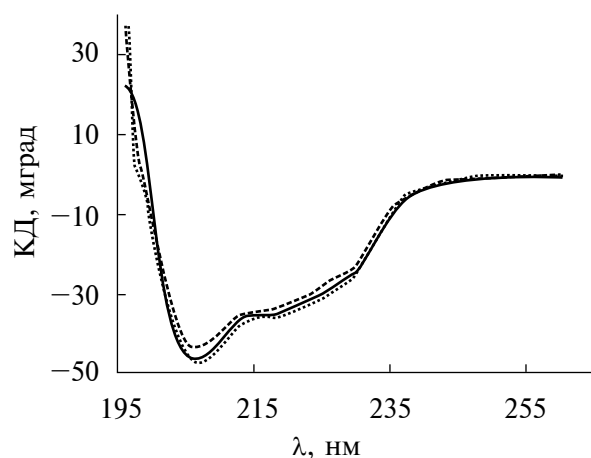


Рис. 7. КД-спектры свободного лизоцима и фермента в составе ассоциатов с блок-сополимерами PGLU₁₀-PEG, PGLU₁₀₀-PEG. Черная линия – свободный лизоцим, черный пунктир – лизоцим с PGLU₁₀₀-PEG (Z 18:1), серый пунктир – лизоцим с PGLU₁₀-PEG (Z 18:1).

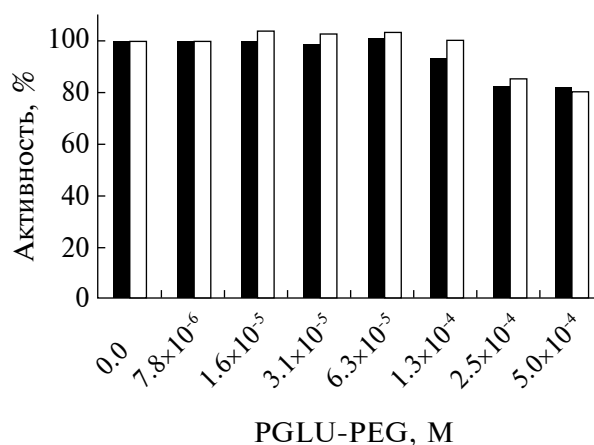


Рис. 8. Влияние блок-сополимеров на активность лизоцима. Черные столбцы – лизоцим с PGLU₁₀-PEG, белые столбцы – лизоцим с PGLU₁₀₀-PEG.

флуоресценции лизоцима (возрастание RFU_0/RFU , где RFU_0 – число единиц флуоресценции лизоцима при длине волны 339 нм, RFU – число единиц флуоресценции при 339 нм для лизоцима в комплексе с блок-сополимером) начинается при Z 1:1 (для PGLU₁₀₀-PEG) или при Z 2:1 (для PGLU₁₀-PEG) и далее с увеличением Z остается постоянным. Увеличение длины PGLU способствует усилению тушения флуоресценции лизоцима от 7–10% (для PGLU₁₀-PEG) до 30–40% (для PGLU₁₀₀-PEG) (рис. 6б). Отсутствие зависимости тушения триптофановой флуоресценции лизоцима от концентрации блок-сополимеров означает, что межмолекулярные взаимодействия фермента и блок-сополимеров носят локальный характер. Более того, так как тушение слабое и нет смещения максимума эмиссии флуоресценции для фермента при взаимодействии с блок-сополимерами, то можно заключить, что третичная структура лизоцима сохраняется.

При ассоциации лизоцима с блок-сополимерами PGLU-PEG не происходит изменения формы и интенсивности сигнала спектров КД для фермента (рис. 7). Это означает, что не происходит изменения вторичной структуры молекул фермента.

Самым важным свойством лизоцима является его бактерицидное действие, фермент специфичен к грамположительным микроорганизмам. Было исследовано влияние блок-сополимеров на антимикробную активность лизоцима с использованием в качестве субстрата клеток *M. lysodeikticus*. Влияние полианионов на активность лизоцима исследовалось и ранее. Гликопротеин муцин из

желудка свиньи вследствие своей высокой способности к адгезии к клеточным стенкам блокировал доступ лизоцима к пептидогликану, и активность фермента существенно падала [23]. Альгинаты высокой и низкой вязкостей формировали прочные комплексы с лизоцимом и создавали стерические затруднения при взаимодействии фермента с клеточной стенкой [28]. Блок-сополимеры PGLU-PEG не оказывают существенного влияния на активность лизоцима (активность фермента сохраняется на уровне 80–100%) во всем диапазоне исследуемых концентраций (вплоть до $5.0 \cdot 10^{-4}$ М) вне зависимости от длины PGLU (рис. 8). Эти данные согласуются с тем, что активный центр фермента не вовлечен во взаимодействие между ним и блок-сополимерами.

Ранее было установлено, что включение лизоцима в комплексы с PEG_{12k}-pAsp₃₄-NH₂ (аналогом PGLU-PEG) со структурой по типу ядро-оболочка приводило к увеличению активности фермента при гидролизе NP-(GlcNAc)₄ за счет накопления этого субстрата в ядре [9]. Пептидогликан клеточных стенок представляет собой гигантскую полимерную сетку, и его накопление в наночастицах невозможно. В связи с этим важно исследовать активность лизоцима именно при гидролизе высокомолекулярного субстрата.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При взаимодействии лизоцима белка куриного яйца с блок-сополимерами PGLU₁₀-PEG, PGLU₁₀₀-PEG поверхностное натяжение на границе раздела вода-воздух определяется

блок-сополимером при мольном соотношении блок-сополимер: фермент выше 2 : 1. При мольном соотношении ниже или равном 2 : 1 возможно существование смешанных адсорбционных слоев. При взаимодействии лизоцима с блок-сополимерами PGLU–PEG в объеме раствора образуются наноразмерные комплексы с отрицательным ζ -потенциалом. Выявлена возможность регуляции размеров комплексов и их структуры путем изменения длины PGLU в молекулах блок-сополимеров. С блок-сополимерами PGLU₁₀₀–PEG лизоцим образует комплексы, в которых на одну молекулу фермента приходится 1–2 молекулы блок-сополимера. PGLU₁₀–PEG при взаимодействии с лизоцимом образует комплексы с оболочкой из PEG и ядром из PGLU и лизоцима, при этом на одну молекулу фермента приходится 2–4 молекулы блок-сополимера. Взаимодействие с блок-сополимерами сопровождается сохранением вторичной и третичной структуры фермента и не приводит к изменению бактерицидной активности лизоцима.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по госбюджетной тематике НИР 123032300028-0.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

В работе использовалось оборудование общефакультетской лаборатории электронной микроскопии Биологического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова. Центр коллективного пользования “Электронная микроскопия в науках о жизни”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Basso A., Serban S. Industrial applications of immobilized enzymes—A review // *Molecular Catalysis*. 2019. V. 479. P. 110607. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.110607>
2. Dong–Mei L., Chen D. Recent advances in nano-carrier immobilized enzymes and their applications // *Process Biochemistry*. 2020. V. 92. P. 464–475. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2020.02.005>
3. Bilal M., Hussain N., Heloisa J., Américo–Pinheiro P., Almulaiky Y., Iqbal H.M.N. Multi-enzyme co-immobilized nano-assemblies: Bringing enzymes together for expanding bio-catalysis scope to meet biotechnological challenges // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2021. V. 186. P. 735–749. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.07.064>
4. Tan Z., Cheng H., Chen G., Ju F., Fernández–Lucas J., Zdarta J., Jesionowski T., Bilal M. Designing multifunctional biocatalytic cascade system by multi-enzyme co-immobilization on biopolymers and nanostructured materials // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2023. V. 227. P. 535–550. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.12.074>
5. Wu F.G., Jiang Y.W., Chen Z., Yu Z.W. Folding behaviors of protein (lysozyme) confined in polyelectrolyte complex micelle // *Langmuir*. 2016. V. 32. № 15. P. 3655–3664. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b00235>
6. Zhao Y., Haney M.J., Klyachko N.L., Li S., Booth S.L., Higginbotham S.M., Jones J., Zimmerman M.C., Lee Mosley R., Kabanov A.V., Gendelman H.E., Batrakova E.V. Polyelectrolyte complex optimization for macrophage delivery of redox enzyme nanoparticles // *Nanomedicine*. 2011. V. 6. № 1. P. 25–42. <https://doi.org/10.2217/nnm.10.129>
7. Lee Y., Ishii T., Cabral H., Kim H.J., Seo J–H., Nishiyama N., Oshima H., Osada K., Kataoka K. Charge-conversional polyionic complex micelles – efficient nanocarriers for protein delivery into cytoplasm // *Angewante Chemie International Edition*. 2009. V. 48. № 29. P. 5309–5312. <https://doi.org/10.1002/anie.200900064>
8. Jundi A. El., Buwalda S.J., Bakkour Y., Garrie X., Nottelet B. Double hydrophilic block copolymers self-assemblies in biomedical Applications // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2020. V. 283. P. 102213. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102213>
9. Yuan X., Yamasaki Y., Harada A., Kataoka K. Characterization of stable lysozyme–entrapped polyion complex (PIC) micelles with crosslinked core by glutaraldehyde // *Polymer*. 2005. № 18. V. 46. P. 7749–7758. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.02.121>
10. Harada A., Kataoka K. Novel polyion complex micelles entrapping enzyme molecules in the core: preparation of narrowly-distributed micelles from lysozyme and poly(ethylene glycol)–poly(aspartic acid) block copolymer in aqueous medium // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 2. P. 288–294. <https://doi.org/10.1021/ma971277v>
11. Ferraboschi P., Ciceri S., Grisenti P. Applications of lysozyme, an innate immune defense factor, as an alternative antibiotic // *Antibiotics*. 2021. V. 10. № 12. P. 1534. <https://doi.org/10.3390/antibiotics10121534>
12. Liu Y., Sun Y., Xu Y., Feng H., Fu S., Tang J., Liu W., Sun D., Jiang H., Xu S. Preparation and evaluation of lysozyme–loaded nanoparticles coated with poly- γ -glutamic acid and chitosan // *International*

- Journal of Biological Macromolecules. 2013. V. 59. P. 201–207.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.04.065>
13. Vilcacundo R., M'endez P., Reyes P., Romero H., Pinto A., Carrillo W. Antibacterial activity of hen egg white lysozyme denatured by thermal and chemical treatments // *Scientia Pharmaceutica*. 2018. V. 86. № 4. P. 48.
<https://doi.org/10.3390/scipharm86040048>
 14. Cegielska–Radziejewska R., Leśnierowski G., Kijowski J. Properties and application of egg white lysozyme and its modified preparations – a review // *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*. 2008. V. 58. № 1. P. 5–10.
 15. Aminlari L., Mohammadi Hashemi M., Aminlari M. Modified lysozymes as novel broad spectrum natural antimicrobial agents in foods // *Journal of Food Science*. 2014. V. 79. № 6. P. R1077–R1090.
<https://doi.org/10.1111/1750-3841.12460>
 16. Avila M., Gómez–Torres N., Hernández M., Garde S. Inhibitory activity of reuterin, nisin, lysozyme and nitrite against vegetative cells and spores of dairy–related *Clostridium* species // *International Journal of Food Microbiology*. 2014. V. 172. P. 70–75.
<https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2013.12.002>
 17. Tihonov M.M., Kim V.V., Noskov B.A. Impact of a reducing agent on the dynamic surface properties of lysozyme solutions // *Journal of Oleo Sciences*. 2016. V. 65. № 5. P. 413–418.
<https://doi.org/10.5650/jos.ess15247>
 18. Милыева О.Ю. Динамические поверхностные свойства растворов комплексов белков и полиэлектролитов. Дисс. канд. хим. наук. 2015.
 19. Ishimuro Y., Ueberreiter K. The surface tension of poly(acrylic acid) in aqueous solution // *Colloid and polymer Science*. 1980. V. 258. P. 928–931.
<https://doi.org/10.1007/BF01584922>
 20. Айдарова С.Б., Алимбекова Г.К., Оспанова Ж.Б., Мусабеков К.Б., Миллер Р. Поверхностное натяжение водных растворов поливинилового спирта и его бинарных смесей с Тритоном X-100 // *Известия Национальной Академии Наук Республики Казахстан. Серия химии и технологии*. 2012. № 2. С. 49–55.
 21. Файнерман В.Б. Кинетика формирования адсорбционных слоев на границе раздела раствор–воздух // *Успехи химии*. 1985. Т. 54. № 10. С. 1613–1631.
<https://doi.org/10.1070/RC1985v054n10ABEH003150>
 22. Guseman A.J., Speer S.L., Perez Goncalves G.M., Pielak G.J. Surface–charge modulates protein–protein interactions in physiologically–relevant environments // *Biochemistry*. 2018. V. 57. № 11. P. 1681–1684.
<https://doi.org/10.1021/acs.biochem.8b00061>
 23. Filatova L., Emelianov G., Balabushevich N., Klyachko N. Supramolecular assemblies of mucin and lysozyme: Formation and physicochemical characterization // *Process Biochemistry*. 2022. V. 113. P. 97–106.
<https://doi.org/10.1016/j.procbio.2021.12.022>
 24. Shin S.H.R., McAninch P.T., Henderson I.M., Gomez A., Greene A.C., Carnes E.C., Paxton W.F. Self–assembly/disassembly of giant double–hydrophilic polymer–somes at biologically–relevant pH // *Chemical Communications Journal*. 2018. V. 54. № 65. P. 9043–9046.
<https://doi.org/10.1039/C8CC05155K>
 25. D'Auria S., Staiano M., Kuznetsova I.M., Turoverov K.K. The combined use of fluorescence spectroscopy and X–ray crystallography greatly contributes to elucidating structure and dynamics of proteins // *Reviews in Fluorescence* 2005. Boston: Springer, 2007.
https://doi.org/10.1007/0-387-23690-2_2
 26. Chen B., Zhang H., Xi W., Zhao L., Liang L., Chen Y. Unfolding mechanism of lysozyme in various urea solutions: Insights from fluorescence spectroscopy // *Journal of Molecular Structure*. 2014. V. 1076. P. 524–528.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.08.023>
 27. Blake C.C., Koenig D.F., Mairv G.A., North A.C., Phillips D.C., Sarma V.R. Structure of hen egg–white lysozyme: A three–dimensional Fourier synthesis at 2 Å resolution // *Nature*. 1965. V. 206. № 4986. P. 757–761.
<https://doi.org/10.1038/206757a0>
 28. Filatova L., Balabushevich N., Klyachko N. A physicochemical, structural, microbiological and kinetic study of hen egg white lysozyme in complexes with alginate and chitosan // *Biocatalysis and Biotransformation*. 2022. V. 40. № 5. P. 327–340.
<https://doi.org/10.1080/10242422.2021.1909001>

УДК544.723

ОСОБЕННОСТИ ПОЛИИМИДНЫХ ПЛЕНОК С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ОТПЕЧАТКАМИ ЭРИТРОЗИНА И ИНДИГОКАРМИНА

© 2024 г. С. А. Хальзова^{1, *}, А. Н. Зяблов², А. Ю. Выборный²

¹Муниципальное унитарное предприятие “Очистные сооружения” Борисоглебского городского округа Воронежской области, ул. Привольная, 2а, Борисоглебск, Борисоглебский район, Воронежская область, 397166 Россия

²Воронежский государственный университет Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Университетская пл., 1, Воронеж, 394018 Россия

*e-mail: ahalzov@mail.ru

Поступила в редакцию 26.11.2023 г.

После доработки 22.12.2023 г.

Принята к публикации 25.12.2023 г.

Получены полиимидные пленки с молекулярными отпечатками эритрозина и индигокармина. Методами сканирующей силовой микроскопии и ИК-спектроскопии изучены структура и морфология поверхности пленок. Установлено, что в полимерах с молекулярными отпечатками (ПМО) увеличивается шероховатость поверхности, при этом высота рельефа составляет 3–4 нм, удаление молекул темплата приводит к перераспределению в полимерах с молекулярными отпечатками пор по размеру. Сорбцию красителей пленками ПМО проводили в статических условиях. Рассчитаны степени извлечения и импринтинг-фактор для полимеров с молекулярными отпечатками красителей, полученные высокие их величины указывают на избирательность ПМО к целевой молекуле темплата.

Ключевые слова: полиимиды, полимеры с молекулярными отпечатками (ПМО), полимер сравнения (ПС), красители, импринтинг-фактор, гидрато-разделенная пара

DOI: 10.31857/S0023291224020138, **EDN:** DFRHMF

ВВЕДЕНИЕ

Полиимиды и полимеры на основе полиамидокислоты нашли применение в биотехнологии, медицине, электротехнике, а также в качестве основы для различных термо- и биостойких материалов и композитов [1, 2]. Отличительной чертой полиимидов является одновременное содержание нескольких различных функциональных групп, а именно амидных, карбоксильных, а также аминогрупп. Совокупность этих структурных элементов дает возможность изменять полимерную цепь, благодаря способности создавать разные сополимеры, а также дает возможность конструировать полимеры, селективные к биоактивным веществам пленки [3, 4]. Отмечается, что полиимиды обладают диэлектрическими свойствами, химической стойкостью, хорошо поддаются микрообработке [5–7]. Для решения аналитических и природоохранных задач, проблем медицины и биохимии требуется получение новых универсальных, селективных и экологически безопасных материалов, которые могут быть использованы в качестве сорбентов, химических и биологических сенсоров, материалов для адресной транспортировки лекарственных веществ [8, 9].

Так, в частности, для создания селективных сенсоров могут быть использованы полимеры с молекулярными отпечатками (ПМО) на основе полиимидов, что позволяет селективно определять в растворах целевые молекулы веществ [10–13].

В процессе синтеза полимеров с молекулярными отпечатками между полимерной сеткой и молекулами-шаблонами (темплатами) происходят взаимодействия за счет образования ковалентных или нековалентных связей. Последующее удаление темплата приводит к образованию полостей, причем их форма, размер и расположение функциональных групп соответствуют используемому темплату. Благодаря “молекулярной памяти”, заложенной в полимерной матрице, эти полости способны к повторному взаимодействию с темплатом [14–16]. Наличие полостей позволяет использовать ПМО как носители лекарственных средств, что значительно расширяет возможности их применения для решения аналитических, медицинских задач и биотехнологий.

Синтетические красители широко используются в пищевой и медицинской промышленности. Содержание красителей строго регламентировано,

но если в пищевой промышленности ведется контроль, то в фармацевтической промышленности строгого учета содержания красителей нет. Эритрозин и индигокармин используют для окраски оболочек таблеток, биотканей, в стоматологии. Эритрозин запрещен для применения в пищевой промышленности, но не в фармакологии.

Применение ПМО в качестве селективного слоя сенсоров значительно расширяет спектр возможностей определения красителей в пищевых матрицах, лекарственных препаратах и др. [17–20].

Таким образом, целью работы было получение полиимидных пленок с молекулярными отпечатками эритрозина и индигокармина, исследование их сорбционных свойств, морфологии поверхности и межмолекулярных взаимодействий с молекулами темплата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза полимеров с молекулярными отпечатками использовали сополимер 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифенилосидом (ТУ-6-19-283-85, ОАО МИПП НПО “Пластик”). Шаблонами (темплатами, Т) были синтетические красители (85%, “Люмекс”): эритрозин (Е127) и индигокармин (Е132). Предполимеризационную смесь (ППС) и водно-этанольный раствор красителя (1 мг/см³) в объемном соотношении (ППС : Т = 1 : 1) наносили на керамическую подложку, нагревали при 80°C в течение 1 ч в сушильном шкафу LF-25 (АО “ЛОИП”, г. Санкт-Петербург), затем нагревание продолжали при 180°C в течение 30 мин, что приводит к образованию полиимида по двухстадийной схеме, описанной в работах [21–23]. Далее полученные пленки помещали в дистиллированную воду на 24 ч для удаления темплата. В аналогичных условиях были получены неимпринтированные полимеры (полимеры сравнения).

Толщина полученных пленок измерена эллипсометром ЛЭФ-754 с рабочей длиной волны излучения HeNe лазера – 632.8 нм и составила 1–1.2 мкм.

ИК-спектры полученных полимеров снимали на приборе VERTEX-70 “Брукер” (Германия). Морфологию поверхности пленок исследовали сканирующим силовым микроскопом (ССМ) Solver P47 PRO, (г. Зеленоград). Сканирование образцов проводили в полуконтактном режиме зондом длиной 87 ± 2 мкм фирмы NT-MDT модели НА_NC, жесткость 3.5 Н/м. Обработку изображений проводили в программе FemtoScan Online [24].

Для оценки способности полученных полимеров сорбировать красители из водных растворов использовали метод переменных концентраций. Зависимости представляли в координатах изотерм

сорбции $A = f(C_{\text{равн}})$. Навески полимеров массой 0.015 г помещали в 5 см³ водного раствора красителя, при постоянном перемешивании термостатировали 15–30 мин при температуре 20°C, после чего проводили определение оптической плотности раствора при характеристической длине волны (Е127 – 526 нм, Е132 – 610 нм) на спектрофотометре ПЭ-5300В (“Промэколаб”, г. Санкт-Петербург). Время установления сорбционного равновесия для красителя Е127 составляет 15 мин, а для красителя Е132 – 30 мин.

Сорбционную способность ПМО изучали в статических условиях путем контроля степени извлечения из водного раствора и коэффициента распределения красителя. Степень извлечения (R , %) красителей из раствора определяли по уравнению:

$$R, \% = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\%,$$

где C_0 – концентрация определяемого красителя в водном растворе перед сорбцией, г/дм³; C – концентрация красителя в растворе после сорбции, г/дм³.

Коэффициенты распределения (D) красителей находили по уравнению:

$$D = \frac{R, \%}{(100 - R, \%)} \cdot \frac{V}{m},$$

где V – объем анализируемого раствора, дм³, m – масса навески сорбента, г.

Для оценки способности сорбента с молекулярными отпечатками распознавать краситель по сравнению с неимпринтированным полимером рассчитывали импринтинг-фактор:

$$IF = \frac{D_{\text{ПМО}}}{D_{\text{ПС}}},$$

где $D_{\text{ПМО}}$ – коэффициент распределения вещества на полимере с молекулярными отпечатками, $D_{\text{ПС}}$ – коэффициент распределения вещества на неимпринтированном полимере (полимере сравнения, ПС) [25].

По экспериментально установленной максимальной сорбционной емкости ПМО были рассчитаны удельная поверхность полимера $S_{\text{уд}}$ [26] и площади проекции молекул красителей на поверхность сорбента (S_i) [27] по формуле:

$$S_i = \frac{S_{\text{уд}} \cdot 10^{21}}{A_m \cdot N_A},$$

где $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность полимера м²/г, A_m – максимальная сорбционная емкость ммоль/г, N_A – число Авогадро, 6.02×10^{23} моль⁻¹.

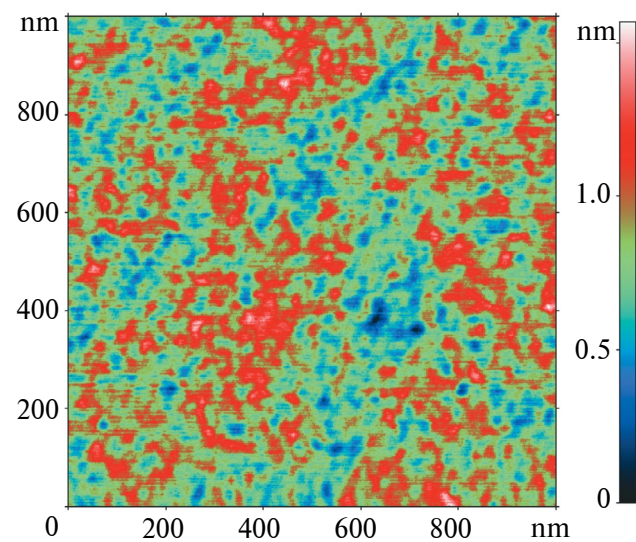


Рис. 1. ССМ-изображение поверхности пленки на основе полиимида (ПС).

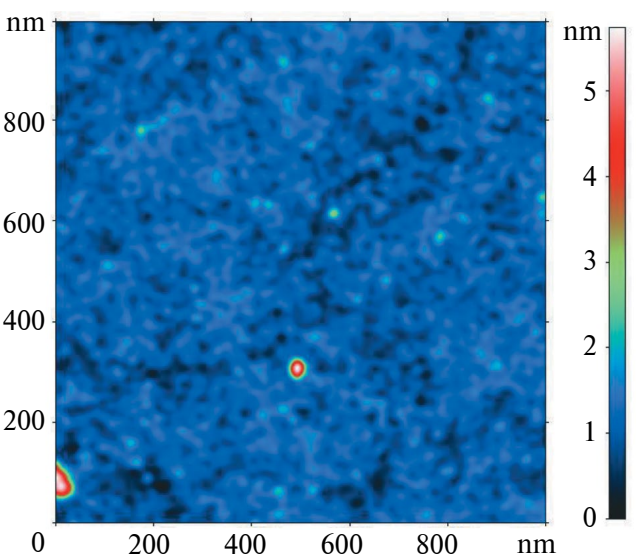


Рис. 2. ССМ-изображение поверхности пленки полимера с молекулярным отпечатком красителя E127.

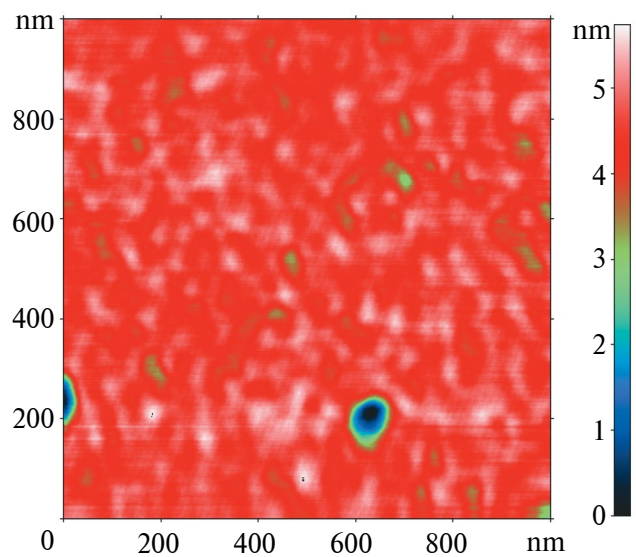


Рис. 3. ССМ-изображение поверхности пленки полимера с молекулярным отпечатком красителя E132.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате анализа поверхности полиимидной пленки без добавления красителя с помощью ССМ выявлено, что высота рельефа составляет 0.5–1.5 нм с содержанием микропор 69.9% (рис. 1). В то же время анализ морфологии пленок ПМО показал, что происходит небольшое изменение количества пор и их размера (табл. 1) с преобладанием микропор, увеличивается шероховатость поверхности (табл. 2). При этом пленки

Таблица 1. Содержание пор (%) в синтезированных полимерных пленках

Классификация пор <i>r</i> , нм		ПАК	ПМО- E127	ПМО- E132
		<i>n</i> , %	<i>n</i> , %	<i>n</i> , %
ультра-	1–10	нет	нет	нет
микро-	10–25	69.9	76.2	66.8
мезо-	25–50	26.6	22.9	30.9
макро-	>50	3.5	0.9	2.3

Таблица 2. Параметры шероховатости поверхности полиимидных пленок

Пленка	Наибольшая высота рельефа, <i>S</i> _{max} , нм	Средне- арифме- тическое отклонение рельефа, <i>S</i> _a , нм	Высота не- ровностей рельефа по 10 точкам, <i>S</i> _z , нм
ПАК	1.48	0.13	0.16
ПМО-E127	5.52	0.44	0.61
ПМО-E132	2.65	0.45	0.56

ПМО-E127 (рис. 2) и ПМО-E132 (рис. 3) имеют незначительное количество дефектов поверхности, а высота рельефа составляет 3–4 нм. Таким образом, после удаления молекулы темплата на поверхности пленки остаются полости (молекулярные

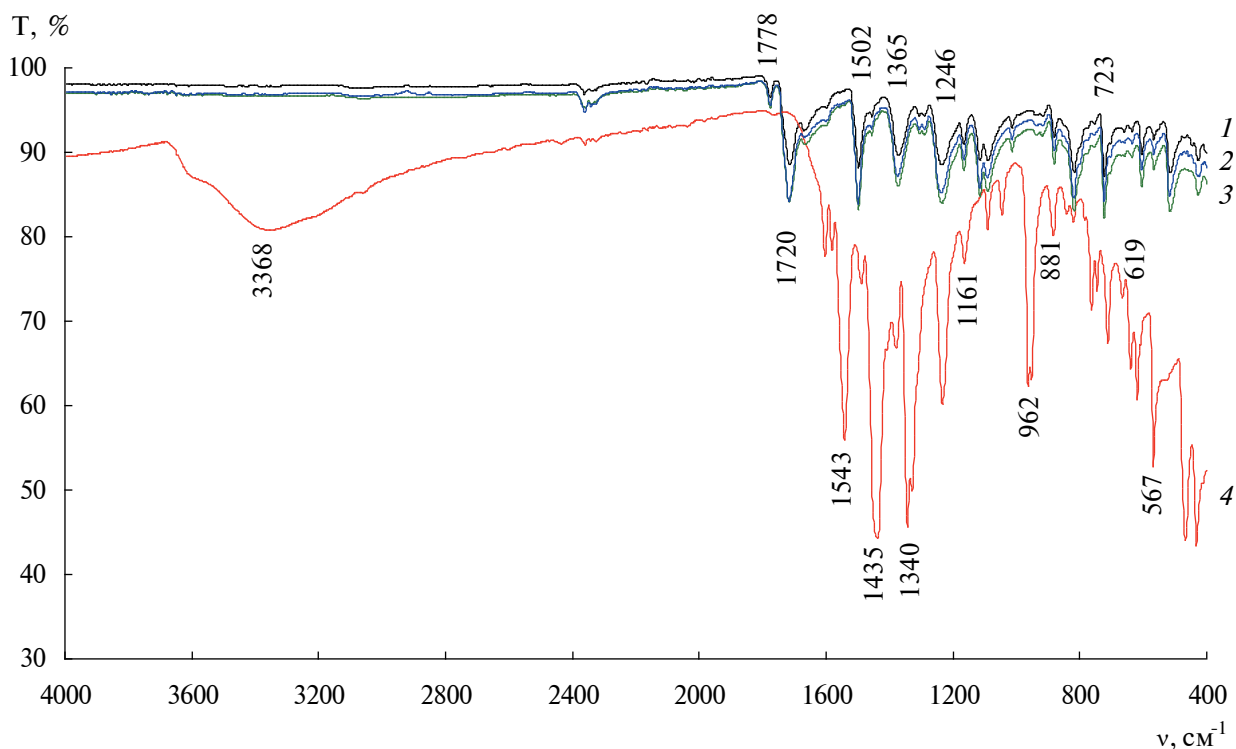


Рис. 4. ИК-спектр красителя эритрозина (E127) и полимерных пленок на основе полиимида: 1 – чистый полимер; 2 – полимер после удаления красителя; 3 – полимер с красителем; 4 – краситель.

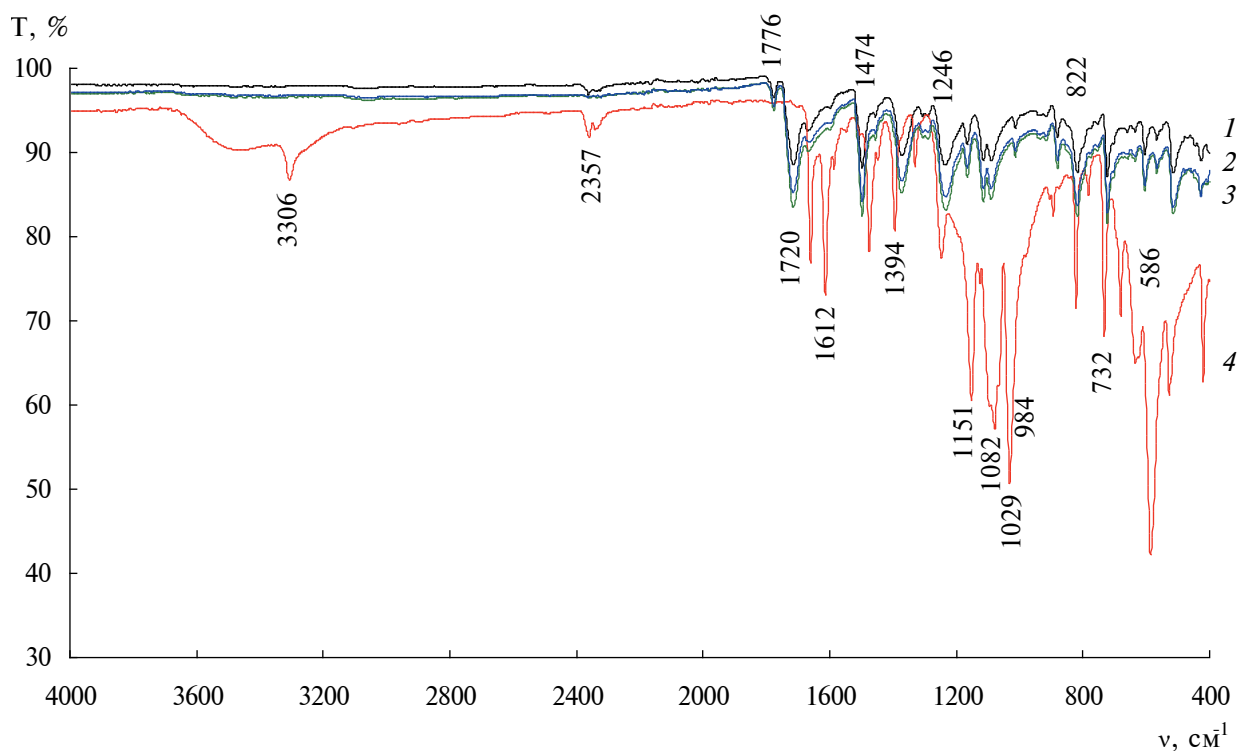


Рис. 5. ИК-спектр красителя индигокармина (E132) и полимерных пленок на основе полиимида: 1 – чистый полимер; 2 – полимер после удаления красителя; 3 – полимер с красителем; 4 – краситель.

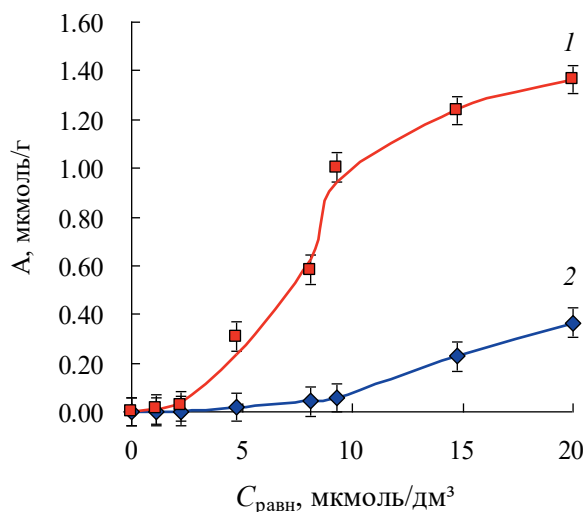


Рис. 6. Изотерма сорбции красителя эритрозина (E127) (рН 6.90): 1 – ПМО-E127; 2 – ПС.

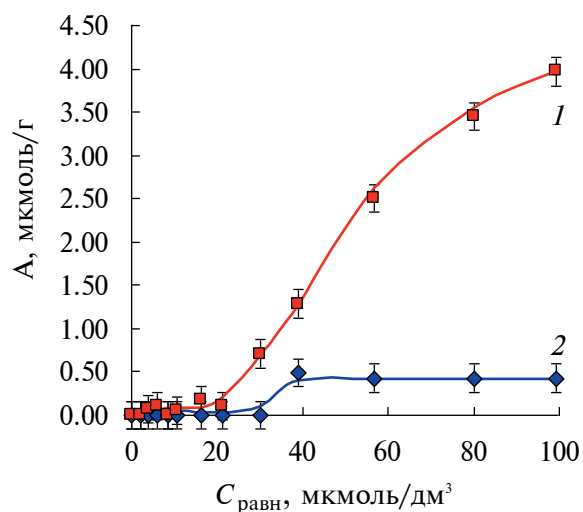


Рис. 8. Изотерма сорбции красителя индигокармина (E132) (рН 6.99): 1 – ПМО-E132; 2 – ПС.

отпечатки), которые комплементарны по форме и размеру, а также по расположению функциональных групп в молекуле красителя.

Структурно-групповой анализ, проведенный по ИК-спектрам полимеров, выявил увеличение интенсивности характеристических полос пропускания для полиимида с молекулами-шаблонами и отсутствие существенных изменений в ИК-спектрах ПМО и их полимеров сравнения (рис. 4, 5).

По данным сорбции красителей исследованными полимерами установлено, что из-за слабого взаимодействия между молекулами растворителя и эритрозина E127 (рис. 6) изотерма S-типа

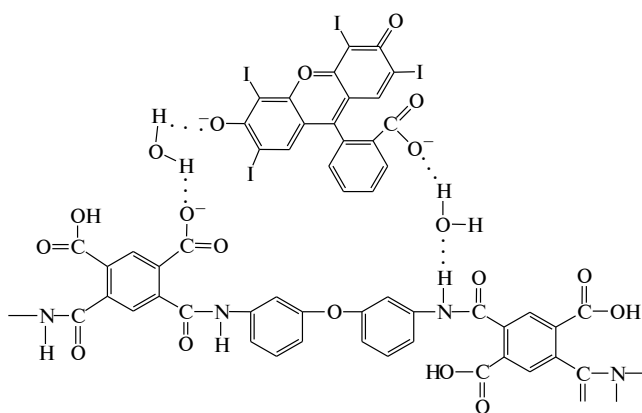


Рис. 7. Схема образования водородных связей молекул эритрозина E127 и полиимида.

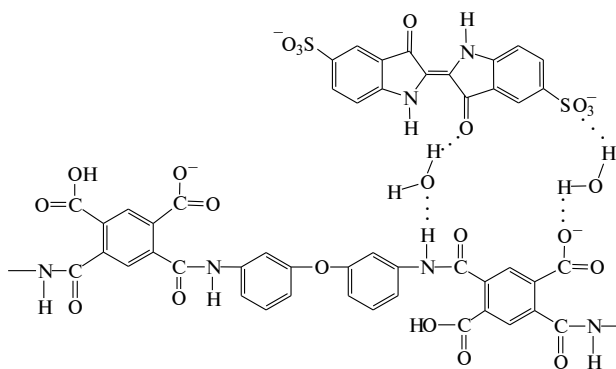


Рис. 9. Схема образования водородных связей молекул индигокармина E132 и полиимида.

(по классификации Ч. Джайлса) [28] характеризуется вогнутой линией относительно оси концентрации. Параллельная ориентация молекул красителя E127 относительно поверхности пленки при малых концентрациях приводит к занятию активных центров полимера [28]. Сорбция E127 на поверхности полиимида (рис. 7) может проходить за счет образования водородной связи между функциональной группой красителя и водой (2364 см^{-1} ; $\text{COO}^- \cdots \text{H}_2\text{O}$) и водой и функциональной группой полиимида (1373 см^{-1} ; $=\text{NH} \cdots \text{H}_2\text{O}$) (рис. 4) [29, 30].

В случае с индигокармином E132 (рис. 8) из-за взаимодействия красителя с растворителем

Таблица 3. Характеристики адсорбции красителя ПМО и ПС ($n = 5$, $P = 0.95$)

Сорбент	Краситель	R , %	S_r , %	D , $\text{дм}^3/\text{г}$	S_r , %	IF	S_r , %
ПС	E127	18.1 ± 0.9	3.8	0.0150 ± 0.0007	3.5	7.3	4.1
ПМО-E127		79.3 ± 4.3	4.3	0.110 ± 0.005	3.8		
ПС	E132	4.4 ± 0.2	3.7	0.0121 ± 0.0006	3.8	3.7	4.1
ПМО-E132		88.1 ± 3.2	2.9	0.044 ± 0.002	3.2		

Таблица 4. Максимальная емкость (A_m) и площадь поверхности S_i сорбента, приходящаяся на молекулу красителя

Краситель	S_0 , нм^2	X_m , мг/г	a , нм^2	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	A_m , мкмоль/г	S_i , нм^2
Эритрозин, E127	6.24	1.01	1.41	1.07	1.36	1.31
Индигокармин, E132	4.08	1.35	0.92	1.78	3.97	0.74

Примечание: X_m — величина монослойной адсорбции; a — площадь “посадочной площадки” одной молекулы, S_0 — площадь одной молекулы.

сорбция его незначительна до концентрации 25 мкмоль/дм^3 , затем она резко увеличивается, что описывается изотермой V-типа (классификация по IUPAC) [28, 31]. Анализ ИК-спектров показал, что сорбция E132 на поверхности полиимида протекает через гидрато-разделенную пару, как и при сорбции эритрозина, о чем свидетельствуют полосы пропускания характеристических частот колебаний функциональных групп красителя и воды (1117 см^{-1} ; $\text{SO}_3^- \dots \text{H}_2\text{O}$) или (1612 см^{-1} ; $>\text{C}=\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}$), а также воды и функциональных групп полиимида (2357 см^{-1} ; $\text{COO}^- \dots \text{H}_2\text{O}$) или (1365 см^{-1} ; $=\text{NH} \dots \text{H}_2\text{O}$) (рис. 5, 9) [29, 30].

Сорбционные характеристики для полученных полимеров представлены в табл. 3. Для полимеров сравнения (ПС) значения коэффициентов распределения на порядок ниже, чем для ПМО красителей. Для ПМО красителей характерны высокие значения степеней извлечения и импринтинг-фактор, что указывает на селективность к молекуле красителя.

В результате плотного заполнения поверхности полиимидной пленки молекулами эритрозина и индигокармина их площади проекций (S_i) не сильно отличаются от рассчитанных значений площадей молекул (a) (табл. 4), что указывает на увеличение дисперсионного взаимодействия с активными центрами поверхности и сохранение образовавшихся Н-связей между функциональными группами молекул красителя и молекулами воды. Вероятно, молекулы красителя в адсорбционном слое располагаются перпендикулярно относительно поверхности сорбента. Таким образом, сорбция красителей происходит за счет образования гидрато-разделенной пары между полиимидом (сорбентом) и красителем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе определены равновесные характеристики сорбции красителей полиимидными пленками с молекулярными отпечатками. Изотермы сорбции имеют S-образную форму. Рассчитанные сорбционные характеристики и импринтинг-фактор свидетельствуют о том, что полимеры с молекулярными отпечатками на основе полиимида обладают наибольшей сорбируемостью молекул красителя, чем их полимеры сравнения. Рассчитанные характеристики площади проекции молекул красителя и данные ИК-спектроскопии указывают на их перпендикулярную ориентацию относительно поверхности сорбента, а также на образование водородных связей с полиимидом через гидрато-разделенную пару. Полученные пленки предполагается использовать в создании модифицированных сенсоров и сенсорных систем, которые могут быть использованы в научных исследованиях, а также применяться для анализа или очистки сточных вод.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена без какой-либо финансовой поддержки.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зуев В.В. Основы создания полимеров медицинского назначения. Университет ИТМО, 2022.
2. Адлова Н.А., Бессонов М.И., Лайус Л.А., Рудаков А.П. Полиимиды — новый класс термостойких полимеров. Ленинград: Наука, 1968.
3. Крутько Э.Т., Прокопчук Н.Р. Перспективные пути создания новых термостойких материалов на основе полиимидов // Труды БГТУ: Химия, технология органических веществ и биотехнология. 2013. № 4. С. 145–149.
4. Мишина А.А., Зяблов А.Н., Селеменов В.Ф. Моделирование полимеров с молекулярными отпечатками глицина на основе полиамидокислоты и коллоксилина // Известия высших учебных заведений. Сер. Химия и химическая технология. 2010. Т. 53. № 4. С. 20–24.
5. Jiang X., Sui X., Lu Y. *et al.* In vitro and in vivo evaluation of a photosensitive polyimide thin-film micro-electrode array suitable for epiretinal stimulation // Journal of Neuroengineering and Rehabilitation. 2013. V. 48. № 10. P. 1–12.
<https://doi.org/10.1186/1743-0003-10-48>
6. Lago N., Yoshida K., Koch P.K. *et al.* Assessment of biocompatibility of chronically implanted polyimide and platinum intrafascicular electrodes // IEEE Transactions on Biomedical Engineering. 2007. V. 2. № 54. P. 281–290.
<https://doi.org/10.1109/TBME.2006.886617>
7. Lee K.B., He J., Singh A. *et al.* Polyimide-based intracortical neural implant with improved structural stiffness // Journal of Micromechanics and Microengineering. 2004. V. 1. № 14. P. 32–37.
<https://doi.org/10.1088/0960-1317/14/1/305>
8. Kanno M., Kawakami H., Nagaoka S. *et al.* Biocompatibility of fluorinated polyimide // Journal of Biomedical Materials Research. 2002. V. 1. № 60. P. 53–60.
<https://doi.org/10.1002/jbm.1280>
9. Rusu R.D., Damaceanu M.D., Constantin P.C. Intelligent Polymers for Nanomedicine and Biotechnologies. Boca Raton: Taylor & Francis, 2018.
10. Зяблов А.Н., Калач А.В., Жиброва Ю.А., Селеменов В.Ф., Дьяконова О.В. Определение глицина в водных растворах пьезосенсором, модифицированным полимером с молекулярным отпечатком // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 1. С. 93–95.
<https://doi.org/10.1134/S106193481001017X>
11. Жиброва Ю.А., Зяблов А.Н., Селеменов В.Ф., Дьяконова О.В., Соколова С.А. Полимеры с молекулярными отпечатками для пьезокварцевых сенсоров. Сообщение 2. Анализ морфологии поверхности пленки коллоксилина // Сорбц. и хроматограф. процессы. 2008. Т. 8. № 5. С. 853–857.
12. Зяблов А.Н., Максимов М.С., Селеменов В.Ф., Жиброва Ю.А., Калач А.В. Анализ морфологии поверхности модифицированного пьезокварцевого резонатора // Сорбц. и хроматограф. процессы. 2006. Т. 6. № 5. С. 869–874.
13. Бондаревский А.С., Ермолаева Т.Н. Биомимические сенсоры с рецепторными покрытиями на основе полимеров с молекулярными отпечатками // Сорбц. и хроматограф. процессы. 2007. Т. 7. № 1. С. 171–179.
14. Гендриксон О.Д., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б. Молекулярно-импринтированные полимеры и их применение в биохимическом анализе // Успехи биол. химии. 2006. Т. 46. С. 149–192.
15. Ермолаева Т.Н., Чернышова В.Н., Бессонов О.И. Микро- и наночастицы полимеров с молекулярными отпечатками — синтез, характеристика и применение в пьезокварцевых сенсорах // Сорбц. и хроматограф. процессы. 2015. Т. 15. № 3. С. 345–365.
16. Благутина В.В. Отпечатки молекул // Химия и жизнь. 2011. № 3. С. 2–8.
17. Болотов В.М. Пищевые красители: классификация, свойства, анализ, применение. СПб.: ГИОРД, 2008.
18. Хальзова С.А., Кривоносова Д.А., Зяблов А.Н., Дуванова О.В. Определение синтетических красителей E102, E110, E122 и E124 в безалкогольных напитках модифицированными пьезосенсорами // Аналитика и контроль. 2017. Т. 21. № 2. С. 85–92.
<http://dx.doi.org/10.15826/analitika.2017.21.2.006>
19. Hilal I., Ahmet K. Electrochemical determination of indigo carmine in food and water samples using a novel platform based on chiral amine-bis(phenolate) boron complex. Dyes and Pigments, 2022. Vol. 197.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109921>
20. Xiaoyu Z., Wenshuai H., Yanfei W. *et al.* Decoration of graphene with 2-aminoethanethiol functionalized gold nanoparticles for molecular imprinted sensing of erythrosine // Carbon. 2018. V. 127. P. 618–626.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.11.041>
21. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимиды — класс термостойких полимеров. Ленинград: Наука, 1983.
22. Бессонов М.И., Кузнецов Н.П., Котон М.М. О температурах переходов ароматических полиимидов и физических основах их химической классификации // Высокомолекул. соединения. 1978. Т. 20. № 2. С. 347–353.
23. Дьяконова О.В., Зяблов А.Н., Котов В.В., Елисеева Т.В., Селеменов В.Ф., Фролова В.В. Исследование состояния поверхности мембран на основе полиамидокислоты // Сорбц. и хроматограф. процессы. 2005. Т. 5. № 6. С. 824–831.
24. Scanning Probe Microscopy Image Processing Software “FemtoScan Online”. Moscow: Advanced Technologies Center. spm@nanoscopy.org (accessed on March 11, 2017).
25. Кудринская В.А., Дмитриенко С.Г. Влияние растворителя на сорбционные свойства полимеров с молекулярными отпечатками кверцетина // Со-

- рбц. и хроматограф. процессы. 2009. Т. 9. № 6. С. 824–829.
26. Яшкин С.Н., Кольцов Л.В., Лосева М.А. Молекулярная адсорбция на границе раздела «жидкий раствор – твердый адсорбент». Самара: Самарский государственный технический университет, 2012.
27. Когановский А.М., Левченко Т.М., Кириченко В.А. Адсорбция растворенных веществ. Киев: Наукова думка, 1977.
28. Липатов Ю.З., Сергеева Л.С. Адсорбция полимеров. Киев: Наукова думка, 1972.
29. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических веществ: справочные материалы. Москва: МГУ, 2012.
30. Silverstein R.M., Webster F.X. Spectrometric Identification of Organic Compounds. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1997.
31. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity [IUPAC Recommendations 1984] // Pure Appl. Chem. 1985. V. 57. № 4. pp. 603–619.

ЭФФЕКТ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ЧЕРВЕОБРАЗНЫХ МИЦЕЛЛАХ ПАВ НА ОСНОВЕ БЕТАИНА И ЗАРЯЖЕННОГО ТРЕТИЧНОГО АМИНА С ОДИНАКОВЫМИ ГИДРОФОБНЫМИ ГРУППАМИ

© 2024 г. У. Хао¹, В. С. Молчанов^{1, *}, Ю. М. Чесноков², П. Р. Подлесный², О. Е. Филиппова¹

¹Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
Ленинские горы, д. 1, стр. 2, Москва, 119991 Россия

²Курчатовский институт, пл. Академика Курчатова, д. 1, Москва, 123182 Россия

*e-mail: molchan@polly.phys.msu.ru

Поступила в редакцию 05.12.2023 г.

После доработки 21.12.2023 г.

Принята к публикации 21.12.2023 г.

Исследованы вязкоупругие свойства и структура растворов смешанных червеобразных мицелл на основе цвиттерионного ПАВ олеиламидопропилдиметил карбоксибетаина (ОАПБ) и положительно заряженного олеиламидопропилдиметил амина (ОАПА) при разном соотношении между компонентами. При малой доле катионного ПАВ ОАПА раствор проявляет вязкоупругие свойства, характерные для полуразбавленных растворов переплетенных червеобразных мицелл, присутствие которых было подтверждено данными криогенной электронной микроскопии. Обнаружено, что по мере увеличения мольной доли заряженного ПАВ до 0.1 вязкость и время релаксации растворов падают в три раза, а значения модуля накопления при малых временах воздействия не изменяются. Используемые ПАВ имеют близкое строение, поэтому при замене молекул цвиттерионного ПАВ на положительно заряженные молекулы ОАПА главным фактором изменения свойств и структуры является усиление электростатического отталкивания на поверхности мицелл. Показано, что данный фактор приводит к уменьшению средней длины мицелл и увеличению количества мицелл, что слабо отражается на реологических свойствах системы, пока длина мицелл больше, чем длина субцепей в сетке. При увеличении мольной доли ОАПА с 0.1 до 0.5 наблюдается резкое падение вязкости и времени релаксации на порядки и потеря раствором вязкоупругого отклика, т.е. разрушение сетки. Данный переход от полуразбавленного раствора к разбавленному объясняется уменьшением длины червеобразных мицелл и образованием сферических мицелл. Изображения, полученные методом криогенной электронной микроскопии, подтвердили образование смеси длинных и коротких червеобразных мицелл со сферическими мицеллами при мольной доле ОАПА 0.5.

Ключевые слова: червеобразные мицеллы ПАВ, вязкоупругие растворы, реология, цвиттерионные ПАВ

DOI: 10.31857/S0023291224020144, **EDN:** DENRXD

ВВЕДЕНИЕ

Червеобразные мицеллы поверхностно-активных веществ (ПАВ) привлекают внимание исследователей последние 30 лет как самоорганизующиеся длинные нитеподобные агрегаты, которые называют живыми полимерами [1, 2]. Из-за огромной длины уже при невысоких концентрациях (обычно выше 5 ммоль/л или 0.1–0.2 вес. %) мицеллы переплетаются, образуя сетку топологических зацеплений, что придает водным растворам уникальные стимул-восприимчивые вязкоупругие свойства [3–5]. Поэтому они нашли применение

как загустители в бытовой химии, косметике, в различных технологиях в нефтедобыче, как противотурбулентные присадки и шаблоны для синтеза стержнеподобных неорганических частиц [6].

Подавляющая часть исследований проводилась с использованием катионных [7–9], анионных ПАВ [10–12] и их смесей [13, 14]. Но с расширением практического применения червеобразных мицелл фокус исследований сместился в сторону нетоксичных и биосовместимых цвиттерионных ПАВ [15, 16] и их смесей с анионными ПАВ [17, 18]. Для получения длинных червеобразных мицелл используют молекулы с относительно длинными

гидрофобными группами, чтобы обеспечить сильные гидрофобные взаимодействия: насыщенные цетильные группы [7], а также ненасыщенные олеиловые [11] и эруциловые [9] группы, в которых наличие двойной связи делает температуру Крафта достаточно низкой, несмотря на большую длину хвоста. В случае катионных и анионных ПАВ червеобразные мицеллы образуются из сферических при добавлении низкомолекулярных солей [9, 12], в том числе гидротропных солей [19], которые частично экранируют электростатическое отталкивание на поверхности мицелл, обеспечивая оптимальный параметр молекулярной упаковки для цилиндрической формы мицеллы [20]. В случае смеси анионных и катионных ПАВ при определенном соотношении между ними электростатическое отталкивание оказывается достаточно экранировано для образования червеобразных мицелл [14]. При увеличении экранирования отталкивания рост вязкости и времени релаксации растворов сменяется падением, что объясняется образованием разветвленных мицелл, в которых точки ветвления не фиксированы и могут легко двигаться вдоль основной цепи, создавая более простой способ релаксации напряжения в сетке зацеплений, чем рептация и обратимый разрыв мицелл [14, 21]. В некоторых случаях избыточная экранировка приводит к образованию везикул [22, 23] и, как следствие, разрушению вязкоупругой сетки.

К настоящему времени растворы червеобразных мицелл цвиттерионных ПАВ исследованы недостаточно подробно. Показано, что цвиттерионные ПАВ образуют червеобразные мицеллы с высокими вязкоупругими свойствами даже в отсутствие солей [15, 16, 24]. Для этого использовали ПАВ с олеиновой и эруциловой гидрофобными группами. При образовании мицелл на основе цвиттерионных ПАВ, несмотря на то, что гидрофильные части содержат группы обоих зарядов, следует учитывать электростатические взаимодействия. Показано, что на поверхности цвиттерионных мицелл существует диполь-дипольное отталкивание гидрофильных групп [18, 25, 26], а при добавлении небольшого количества анионного ПАВ его отрицательно заряженная группа располагается непосредственно между положительно заряженными группами цвиттерионных молекул, что приводит к уменьшению отталкивания на поверхности мицелл и увеличению вероятности образования цилиндрических мицелл и росту их длины [17, 25, 26]. Но при больших долях анионного ПАВ длина мицелл становится короче, и сетка разрушается, что связывают со склонностью используемых анионных ПАВ образовывать сферические мицеллы [27]. С другой стороны, при добавлении гидротропных солей, призванных создать эффект, аналогичный анионному ПАВ, вязкость растворов уменьшается до вязкости воды, т.е. происходит разрушение

сетки [16]. Разрушение сетки червеобразных мицелл цвиттерионного ПАВ наблюдали также при добавлении катионного ПАВ, что объяснили усилением электростатического отталкивания на поверхности мицелл [27].

Таким образом, можно заключить, что при формировании сетки червеобразных мицелл одним из ключевых факторов является электростатическое взаимодействие гидрофильных групп, а в случае цвиттерионных ПАВ его влияние на вязкоупругие свойства растворов слабо изучено. С фундаментальной точки зрения и для расширения использования цвиттерионных ПАВ в практических приложениях необходимо исследовать роль электростатических взаимодействий в формировании и разрушении червеобразных мицелл в смесях на основе цвиттерионных ПАВ. Но если в мицеллы цвиттерионных ПАВ добавлять со-ПАВ, имеющее как иную гидрофильную, так и иную гидрофобную часть, то сложно разделить вклад изменения гидрофобных взаимодействий от вклада изменения электростатических взаимодействий.

Целью данной работы является исследование растворов смешанных мицелл цвиттерионного ПАВ олеиламидопропилдиметил карбоксибетаина (ОАПБ) и положительно заряженного олеиламидопропилдиметил амина (ОАПА), имеющих полностью идентичные гидрофобные группы. В целом положительно заряженный ОАПА имеет очень близкое строение с цвиттерионным ОАПБ (рис. 1), но отличается только отсутствием карбоксильной группы и метильной группы, соединяющей заряженные группы ОАПБ. Отметим, что цвиттерионное ПАВ ОАПБ образует червеобразные мицеллы в отсутствие добавок благодаря длинной гидрофобной группе [24]. Таким образом, варьируя долю ОАПА в смеси с ОАПБ, можно исследовать влияние электростатических взаимодействий на вязкоупругие свойства и структуру червеобразных мицелл на основе цвиттерионного ПАВ, не изменяя гидрофобные взаимодействия в мицеллах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Цвиттерионное ПАВ ОАПБ было получено от компании НИИПАВ (Россия) в виде водно-спиртового раствора, содержащего 29 вес. % ОАПБ, 0.5 вес. % ОАПА и 4 вес. % NaCl (эквивалентное отношение к количеству ОАПБ), 17.0 вес. % изопропанола и 49.5 вес. % воды. ОАПА остается в небольшом количестве в смеси с ОАПБ при синтезе. Растворители были удалены методом лиофильной сушки. Состав получившейся смеси был подтвержден методом ^1H ЯМР. В итоге получили 86.6 вес. % ОАПБ, 1.5 вес. % ОАПА, 11.9 вес. % NaCl. Таким

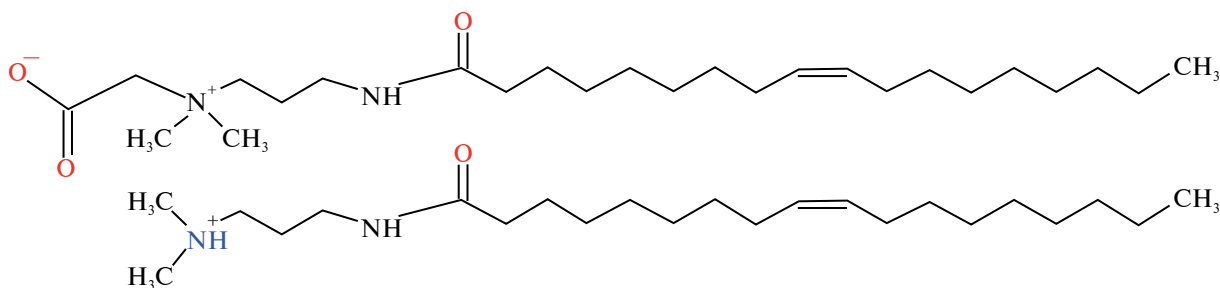


Рис. 1. Схематическое изображение структуры цвиттерионного ПАВ ОАПБ и положительно заряженного со-ПАВ ОАПА.

образом, минимальная молярная доля ОАПА, которую рассчитывали по формуле $[OAPA] = [OAPB] / ([OAPB] + [OAPA])$, составляла 0.018. Для увеличения доли катионного ПАВ в смеси использовали ОАПА, который был получен от НИИПАВ (Россия) с чистотой более 99%. Чтобы обеспечить положительный заряд аминогруппы данного ПАВ растворы готовили при pH 4.7.

Суммарная молярная концентрация ОАПБ и ОАПА в растворах была фиксирована при 46 ммоль/л, которая соответствовала 2 вес. % при наименьшей доле ОАПА в смеси. Доля ОАПА варьировалась от 0.018 до 0.5.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Реометрия

Реологические свойства растворов (вязкость, комплексная вязкость, модуль накопления и модуль потерь) были определены при помощи реометра Anton Paar Physica MCR301 (Австрия). Измерения зависимости вязкости от скорости сдвига и значений модулей накопления, потерь и комплексной вязкости были проведены при заданных напряжениях сдвига путем измерения скорости сдвига. Все растворы были измерены с использованием ячейки конус-плоскость CP50-1 с диаметром конуса 49.93 мм и углом конуса 1°. Все эксперименты проведены при температуре 30°C.

Криогенная электронная микроскопия

Сеточки Lacey EM 300 (Тед Пелла, США) травили в тлеющем электрическом разряде в течение 20 с при давлении 0.26 мбар с использованием тока 20 мА с помощью PELCO easiGLOW (Тед Пелла, Нортпорт, Нью-Йорк, США). Процедуру витрификации проводили с использованием Vitrobot Mark IV (Thermo Fisher Scientific, США) при 30°C, влажности 100% и времени промывания 2.5 с. Для образца с низкой вязкостью (молярная доля ОАПА 0.5) использовали 3 мкл раствора пробы и время релаксации 5 с; для образца с более высокой

вязкостью (молярная доля ОАПА 0.018) — 0.5 мкл раствора и время релаксации 20 с. После релаксации сеточки погружали в жидкий этан.

Измерения методом крио-ПЭМ проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа Titan Krios 60-300 cryo-TEM (Thermo Fisher Scientific, США) на 300 кВ, оснащенного детекторами прямых электронов 6k × 4k K3 (Gatan, Pleasanton, США) и 4k × 4k Falcon II (Thermo Fisher Scientific, США), визуализирующим фильтром BioContinuum (Gatan, Pleasanton, США), корректором Cs (CEOS, Гейдельберг, Германия).

Крио-ПЭМ изображения были получены при номинальном увеличении ×37000 с размером пикселя 1.72 Å, диапазон расфокусировки от −3 до −5 мкм. Для каждого изображения было собрано 20 кадров, в результате чего суммарная доза составила 50 е[−]/Å². Для получения изображений с коррекцией движения и шумоподавлением было использовано программное обеспечение Warp.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе исследовали растворы, содержащие два вида ПАВ — цвиттерионное ОАПБ и катионное ОАПА — при фиксированной общей концентрации ПАВ (46 ммоль/л) и разной молярной доле ОАПА. Результаты изучения реологических свойств представлены на рис. 2 и 3. Видно, что раствор с наименьшей долей ОАПА имеет самые высокие значения вязкости при нулевом сдвиге 2.5 Па·с (рис. 2а).

Частотные зависимости модулей накопления и потерь показывают (рис. 3а), что данный раствор обладает вязкоупругими свойствами: при малых временах воздействия раствор проявляет упругие свойства (модуль накопления G' превышает модуль потерь G''), а при частотах ниже 1 рад/с, т.е. при больших временах воздействия, преобладает течение $G'' > G'$.

Такие реологические свойства типичны для растворов переплетенных червеобразных мицелл ПАВ [3, 4]. По мере увеличения доли положительно

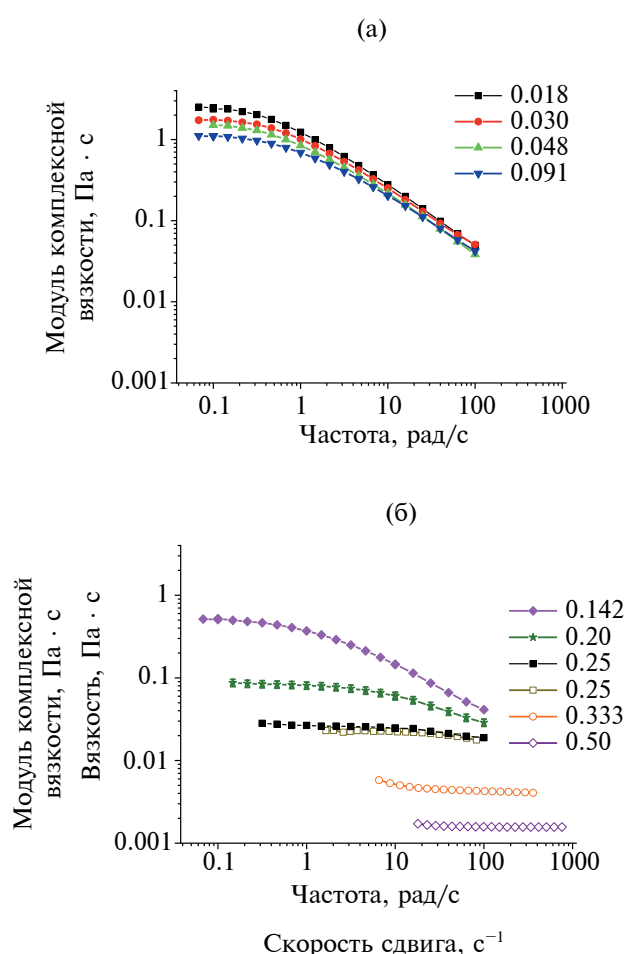


Рис. 2. Частотные зависимости модуля комплексной вязкости (закрашенные символы) и зависимости вязкости от скорости сдвига (пустые символы) для растворов ОАПБ с разной долей ОАПА, указанной на графиках: (а) в области слабой зависимости вязкости от доли ОАПА и (б) в области падения вязкости при увеличении доли ОАПА.

заряженного ПАВ ОАПА вязкость немонотонно уменьшается, а область частот, при которых раствор проявляет упругие свойства, смещается в область больших частот (меньших времен воздействия). При мольной доле ОАПА 0.5, т.е. при соотношении между цвиттерионным и катионным ПАВ 1:1, раствор теряет вязкоупругий отклик, вязкость раствора перестает зависеть от скорости сдвига и становится близкой к вязкости растворителя — воды 0.001 Па·с. Это указывает на разрушение сетки переплетенных червеобразных мицелл [28–30], но не всегда означает образование сферических мицелл вместо червеобразных мицелл [29]. Поскольку вязкость раствора, содержащего сетку зацеплений червеобразных мицелл, связана с длиной мицелл и количеством ПАВ формулой

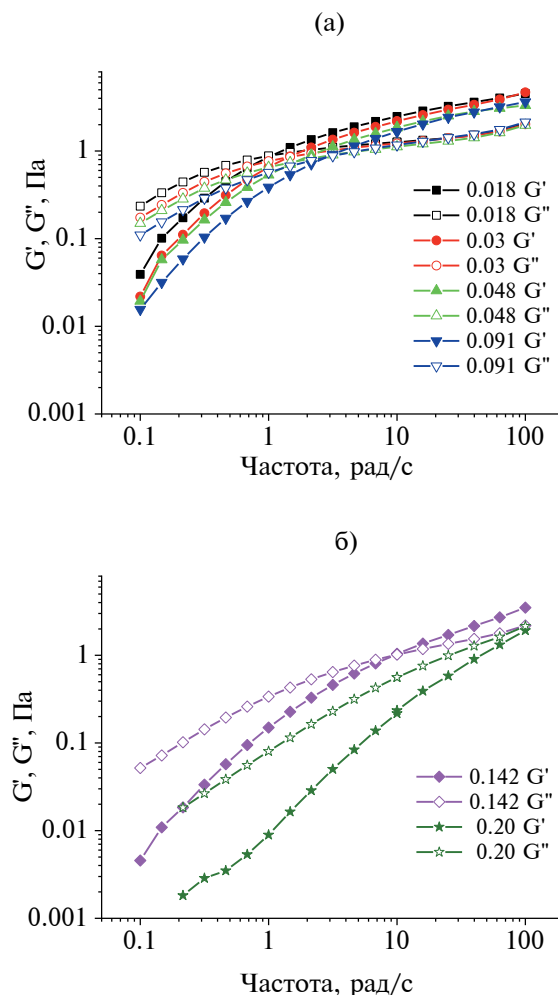


Рис. 3. Частотные зависимости модуля накопления G' (закрашенные символы) и модуля потерь G'' (пустые символы) для растворов (а) до 0.1 ОАПА в смеси с ОАПБ; (б) более 0.1 ОАПА в смеси с ОАПБ. Мольные доли ОАПА в смеси с ОАПБ представлены на графиках.

$\eta \sim L^3 \cdot C^{3.75}$ [3], то при фиксированной общей концентрации ПАВ падение вязкости указывает на то, что длина червеобразных мицелл уменьшается с увеличением доли ОАПА.

Структура растворов была исследована методом криогенной электронной микроскопии как для случая вязкоупругого раствора, так и для случая раствора наименьшей вязкости. На рис. 4 представлено изображение структуры раствора ОАПБ при малой доле ОАПА (0.018). Видно, что в этих условиях образуются линейные червеобразные мицеллы ПАВ, длина и количество которых достаточно велики, чтобы обеспечить образование сетки топологических зацеплений, что является причиной вязкоупругого отклика раствора [31]. С учетом масштаба изображения и отсутствия

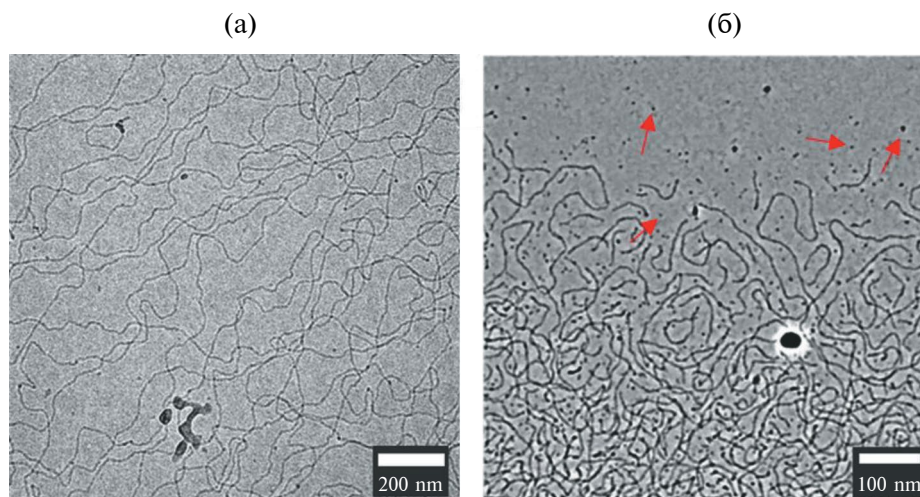


Рис. 4. Изображения, полученные методом криогенной просвечивающей электронной микроскопии для раствора ПАВ при общей концентрации 46 ммоль/л, содержащего цвиттерийонное ПАВ ОАПБ и катионное ПАВ ОАПА, при мольной доле катионного ПАВ 0.018 (а) и 0.50 (б).

торцевых частей на картине, можно предположить, что длина червеобразных мицелл составляет не менее нескольких микрометров. Толщина червеобразных мицелл, согласно данным крио-ПЭМ, составляет 5.5 ± 0.5 нм. Это согласуется с длинами молекул используемых ПАВ [24, 32], т.е. в поперечном сечении мицелла представляет собой окружность с радиусом, равным длине молекул ПАВ. При доле ОАПА 0.50 на изображении крио-ПЭМ наблюдается смесь относительно коротких червеобразных мицелл ПАВ, длина которых варьируется в широких пределах от 20 нм до сотен нанометров, и сферических мицелл ПАВ. Уменьшение средней длины червеобразных мицелл было предположено выше из-за уменьшения вязкости растворов, но образование одновременно длинных червеобразных и сферических мицелл достаточно неожиданно. Широкое распределение по размерам червеобразных мицелл предсказано теоретически [31] и показано экспериментально [7], но сосуществование длинных червеобразных мицелл и большого количества сферических мицелл достаточно редко встречается в литературе. Оно было обнаружено ранее, например, для смешанных мицелл катионного и анионного ПАВ [13]. Было показано, что смесь таких мицелл образуется при большой доле анионного ПАВ, склонного образовывать сферические мицеллы. Было высказано предположение о том, что возможно неравномерное распределение ПАВ в мицеллах разных типов.

На рис. 5а, 5б представлены зависимости вязкости при нулевой скорости сдвига, значения модуля накопления при высоких частотах (при 10 рад/с) и терминального времени релаксации, определенного как обратная величина частоты, при которой $G' = G''$ [33]. На зависимостях можно выделить 2

области: слабого падения реологических параметров и резкого падения вязкости и времени релаксации. В первой области (при мольной доле ОАПА до 0.1) вязкость падает лишь в 3 раза, время релаксации также падает в 3 раза, а значения модуля накопления практически не изменяются, что хорошо видно на рис. 3а. Постоянство модуля накопления указывает на неизменную плотность сетки зацеплений [3, 31], а изменение вязкости и времени релаксации можно объяснить уменьшением средней длины мицелл и одновременно увеличением их количества [34]. Причем длина мицелл уменьшается слабо, так как вязкость зависит от длины в третьей степени, как было указано выше. Ранее было найдено, что в случае достаточно плотной сетки зацеплений, когда средняя длина мицелл сильно превышает длину субцепей, значение модуля накопления не изменяется при уменьшении средней длины червеобразных мицелл [34]. Можно полагать, что это будет выполняться до тех пор, пока длина червеобразных мицелл не станет короче длины субцепей в сетке зацеплений [29].

В области 2 (при доле ОАПА более 0.1) вязкость и время релаксации растворов резко падают, и раствор теряет вязкоупругий отклик. В рамках логики уменьшения средней длины мицелл и широкого распределения мицелл по размерам можно полагать, что в начале этой области часть мицелл становится короче длины субцепей в сетке, а в конце этой области уже все мицеллы настолько короткие, что не могут образовать сетку, что подтверждается ньютоновским характером поведения вязкости раствора (рис. 2б) и данными крио-ПЭМ (рис. 4б) при мольной доле ОАПА 0.5. Более того, стоит отметить, что ОАПА в отсутствие ОАПБ образует сферические мицеллы, как было показано

в литературе [35], несмотря на относительно длинную гидрофобную группу.

Так как исследуемые ПАВ имеют одинаковую структуру хвоста до аминогруппы, то можно рассматривать изменение состава мицелл как изменение взаимодействия исключительно в гидрофильной опушке агрегатов. Известно, что в мицеллах цвиттерионных ПАВ существует диполь-дипольное отталкивание между бетаиновыми группами [18]. Учитывая структурное подобие используемых ПАВ, можно полагать, что заряженная аминогруппа молекулы ОАПА в мицеллах будет располагаться рядом с положительно заряженной аминогруппой ОАПБ, поэтому будет возникать дополнительное отталкивание на поверхности мицеллы. Согласно теории, электростатическое отталкивание вносит вклад в среднюю длину червеобразных мицелл согласно формуле [3, 36]:

$$\bar{L} \sim \varphi^{0.5} \cdot \exp\left(\frac{E_c - E_e}{2k_B T}\right),$$

где φ — объемная доля ПАВ, E_c — энергия разрыва (выигрыш энергии образования цилиндрической части мицеллы по сравнению с образованием полусферических концов в случае незаряженных ПАВ или в случае полного экранирования электростатического взаимодействия между гидрофильными группами ПАВ), E_e — энергетический вклад от электростатического отталкивания между гидрофильными группами в мицелле. Из-за подобия структуры обоих ПАВ при увеличении доли заряженного ОАПА E_c не изменяется, а E_e — увеличивается, поэтому, согласно формуле, средняя длина мицелл уменьшается. Данный эффект объясняется тем, что червеобразные мицеллы состоят из центральной более плотно упакованной цилиндрической части и торцевых более рыхлых полусферических частей, соотношение между которыми определяет длину мицелл. Поэтому по мере увеличения отталкивания между гидрофильными группами ПАВ и, соответственно, увеличения выгодности образования полусферических менее плотно упакованных частей мицелл средняя длина червеобразных мицелл уменьшается (рис. 6а). Таким образом, при усилении отталкивания на поверхности мицелл возможно появление и сферических мицелл (рис. 6б). Одновременное присутствие длинных червеобразных мицелл и сферических мицелл может указывать на сегрегацию молекул цвиттерионного ПАВ, склонного образовывать червеобразные мицеллы из-за слабого диполь-дипольного отталкивания на поверхности мицелл [24], и катионного ПАВ, склонного образовывать сферические мицеллы из-за сильного отталкивания одноименно заряженных групп [35].

Большинство исследований, посвященных образованию сетки червеобразных мицелл ПАВ,

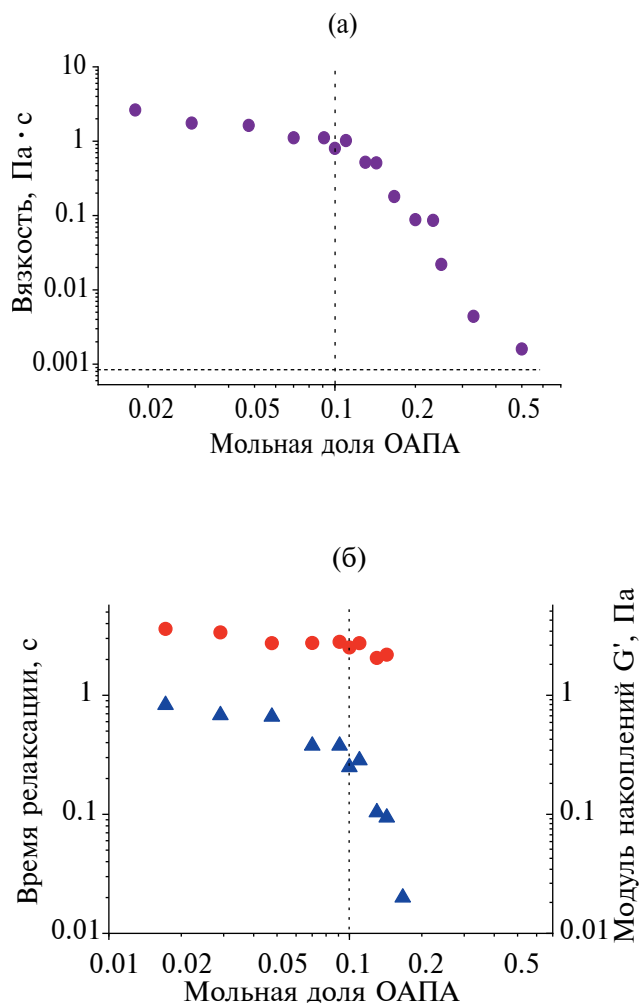


Рис. 5. (а) Зависимость вязкости при нулевой скорости сдвига; (б) терминального времени релаксации (треугольники) и модуля накопления G' при 10 рад/с (круги) от мольной доли ОАПА в смеси с цвиттерионным ОАПБ при постоянной общей концентрации ПАВ, равной 46 ммоль/л. Вертикальной линией отмечен переход к резкому изменению свойств. Горизонтальной линией на рис. 5а отмечено значение вязкости воды при температуре 30°C.

было выполнено при добавлении анионных ПАВ с относительно короткой гидрофобной группой, где при небольших долях со-ПАВ наблюдался выраженный эффект увеличения длины мицелл и роста вязкости, модуля накопления и времени релаксации [37–39], так как отрицательно заряженная группа анионного ПАВ располагалась рядом с положительно заряженными группами цвиттерионного ПАВ и экранировала электростатическое отталкивание на поверхности мицеллы. При большой доле анионного ПАВ исследования проводили редко, но в одной из публикаций [27] показано, что

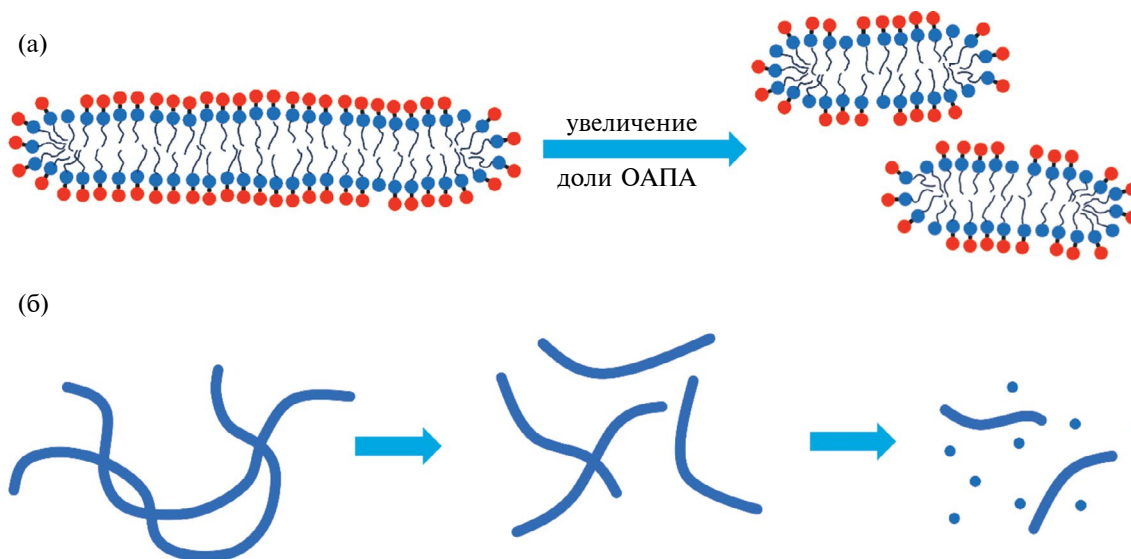


Рис. 6. (а) Схематическое изображение уменьшения длины и увеличения количества мицелл при замене части молекул цвиттерионного ПАВ ОАПБ на молекулы положительно заряженного ПАВ ОАПА; (б) схематическое изображение изменения структуры сетки в растворах при увеличении доли ОАПА.

вязкость растворов падает до вязкости воды, что согласуется с тем, что данное анионное ПАВ без добавок склонно образовывать сферические мицеллы.

Влияние добавки положительно заряженного ПАВ на свойства червеобразных мицелл цвиттерионного ПАВ ранее было практически не изучено. Стоит лишь отметить, что в публикации [27] при добавлении катионного ПАВ цетилтриметиламмоний бромида в раствор переплетенных червеобразных мицелл цвиттерионного ПАВ олеилдиметиламидооксида обнаружено падение вязкости до вязкости воды. Методом малоуглового рассеяния нейтронов было показано, что падение вязкости связано с уменьшением длины мицелл, и высказано предположение об образовании сферических мицелл.

В настоящей же работе образование сферических мицелл было непосредственно подтверждено методом крио-ПЭМ и показано, что они сосуществуют с длинными червеобразными мицеллами. Более того, использование цвиттерионного ПАВ в смеси с положительно заряженным ПАВ подобного строения позволило оценить влияние именно электростатического взаимодействия на свойства системы. Обнаруженное слабое изменение реологических параметров растворов с мольной долей катионного ПАВ до 0.1 можно объяснить тем, что энергия разрыва E_c не изменяется, а энергетический вклад от электростатического отталкивания E_e меняется слабо. В растворах смесей цвиттерионных ПАВ с ионными ПАВ с различными по длине гидрофобными группами значимые эффекты

обнаруживались при более низких долях со-ПАВ [27, 37–39], что возможно связано также с уменьшением энергии разрыва мицелл E_c . Более сильное падение реологических параметров и потеря вязкоупругих свойств в нашей системе при мольной доле ОАПА более 0.1 связано с тем, что средняя длина мицелл становится короче длины субцепей в сетке зацеплений. Но даже при мольной доле ОАПА в растворе, равной 0.5, согласно результатам криогенной электронной микроскопии, наблюдаются длинные червеобразные мицеллы в смеси с короткими червеобразными и сферическими мицеллами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данной работе впервые исследованы вязкоупругие свойства и структура мицелл, образованных цвиттерионным и положительно заряженным ПАВ близкого строения. Обнаружено, что при мольной доле катионного ПАВ ОАПА менее 0.1 усиление электростатического отталкивания между гидрофильными группами на поверхности мицелл слабо влияет на реологические свойства такой системы, что объясняется незначительным уменьшением средней длины червеобразных мицелл. Показано, что для перехода от полуразбавленного раствора переплетенных червеобразных мицелл к разбавленному раствору смеси червеобразных и сферических мицелл необходимо заменить половину молекул цвиттерионного ОАПБ на положительно заряженные молекулы ОАПА.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект 21-73-30013).

БЛАГОДАРНОСТИ

Хао Уи (подготовка образцов для криогенной просвечивающей электронной микроскопии) благодарит китайский стипендиальный совет за поддержку обучения в аспирантуре.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Granek R., Cates M.E.* Stress relaxation in living polymers: Results from a Poisson renewal model // *J. Chem. Phys.* 1992. V. 96. № 6. P. 4758–4767. <https://doi.org/10.1063/1.462787>
2. *Walker L.M.* Rheology and structure of worm-like micelles // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2001. V. 6. № 5–6. P. 451–456. [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(01\)00116-9](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(01)00116-9)
3. *Magid L.J.* The Surfactant – polyelectrolyte analogy // *J. Phys. Chem. B.* 1998. V. 5647. № 97. P. 4064–4074. <https://doi.org/10.1021/jp9730961>
4. *Квятковский А.Л., Молчанов В.С., Филиппова О.Е.* Полимероподобные червеобразные мицеллы ионогенных поверхностно-активных веществ: структура и реологические свойства // *Высокомолекулярные соединения. Серия А.* 2019. Т. 61. № 2. С. 180–192. <https://doi.org/10.1134/S2308112019020081>
5. *Shishkhanova K.B., Molchanov V.S., Baranov A.N., Kharitonova E.P., Orekhov A.S., Arkharova N.A., Philippova O.E.* A pH-triggered reinforcement of transient network of wormlike micelles by halloysite nanotubes of different charge // *J. Mol. Liq.* 2023. V. 370. P. 121032. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.121032>
6. *Молчанов В.С., Филиппова О.Е.* Стимул-чувствительные системы на основе полимероподобных червеобразных мицелл ионогенных ПАВ и их современные применения // *Высокомолекулярные соединения. Серия С.* 2023. Т. 65. № 1. С. 122–137. <https://doi.org/10.31857/S2308114723700309>
7. *Lin Z., Cai J.J., Scriven L.E., Davis H.T.* Spherical-to-wormlike micelle transition in CTAB solutions // *J. Phys. Chem.* 1994. V. 98. № 23. P. 5984–5993. <https://doi.org/10.1021/j100074a027>
8. *Kuperkar K., Abezgauz L., Danino D., Verma G., Hassan P.A., Aswal V.K., Varade D., Bahadur P.* Viscoelastic micellar water/CTAB/NaNO₃ solutions: Rheology, SANS and cryo-TEM analysis // *J. Colloid Interface Sci.* 2008. V. 323. № 2. P. 403–409. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.04.040>
9. *Croce V., Cosgrove T., Maitland G., Hughes T.* Rheology, cryogenic transmission electron spectroscopy, and small-angle neutron scattering of highly viscoelastic wormlike micellar solutions // *Langmuir.* 2003. V. 19. № 10. P. 8536–8541. <https://doi.org/10.1021/la0345800>
10. *Lin Z., Eads C.D.* Polymer-induced structural transitions in oleate solutions: Microscopy, rheology, and nuclear magnetic resonance studies // *Langmuir.* 1997. V. 13. № 10. P. 2647–2654. <https://doi.org/10.1021/la961004d>
11. *Flood C., Dreiss C.A., Croce V., Cosgrove T., Karlsson G.G.* Wormlike micelles mediated by polyelectrolyte // *Langmuir.* 2005. V. 21. № 17. P. 7646–7652. <https://doi.org/10.1021/la050326r>
12. *Молчанов В.С., Шашкина Ю.А., Филиппова О.Е., Хохлов А.П.* Вязкоупругие свойства водных растворов анионного поверхностно-активного вещества – олеата калия // *Коллоидный журнал.* 2005. Т. 67. № 5. С. 668–671.
13. *Ziserman L., Abezgauz L., Ramon O., Raghavan S.R., Danino D.* Origins of the viscosity peak in wormlike micellar solutions. I. Mixed catanionic surfactants. A cryo-transmission electron microscopy study // *Langmuir.* 2009. V. 25. № 18. P. 10483–10489. <https://doi.org/10.1021/la901189k>
14. *Koehler R.D., Raghavan S.R., Kaler E.W.* Microstructure and dynamics of wormlike micellar solutions formed by mixing cationic and anionic surfactants // *J. Phys. Chem. B.* 2000. V. 104. № 47. P. 11035–11044. <https://doi.org/10.1021/jp0018899>
15. *McCoy T.M., Valiakhmetova A., Pottage M.J., Garvey C.J., de Campo L., Rehm C., Kuryashov D.A., Tabor R.F.* Structural evolution of wormlike micellar fluids formed by erucyl amidopropyl betaine with oil, salts, and surfactants // *Langmuir.* 2016. V. 32. № 47. P. 12423–12433. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b01735>
16. *Kumar R., Kalur G.C., Ziserman L., Danino D., Raghavan S.R.* Wormlike micelles of a C22-tailed zwitterionic betaine surfactant: From viscoelastic solutions to elastic gels // *Langmuir.* 2007. V. 23. № 26. P. 12849–12856. <https://doi.org/10.1021/la7028559>
17. *Alargova R.G., Danov K.D., Petkov J.T., Kralchevsky P.A., Broze G.* Sphere-to-Rod Transition in the shape of anionic surfactant micelles determined by surface tension measurements // *Langmuir.* 1997. V. 13. № 21. P. 5544–5551. <https://doi.org/10.1021/la970399d>
18. *Yavrukova V.I., Radulova G.M., Danov K.D., Kralchevsky P.A., Xu H., Ung Y.W., Petkov J.T.* Rheology of mixed solutions of sulfonated methyl esters and betaine in relation to the growth of giant micelles and shampoo applications // *Adv.*

- Colloid Interface Sci. 2020. V. 275. P. 102062.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.102062>
19. *Raghavan S.R., Edlund H., Kaler E.W.* Cloud-point phenomena in wormlike micellar systems containing cationic surfactant and salt // *Langmuir*. 2002. V. 18. № 4. P. 1056–1064.
<https://doi.org/10.1021/la011148e>
 20. *Nagarajan R.* Molecular packing parameter and surfactant self-assembly: The neglected role of the surfactant tail // *Langmuir*. 2002. V. 18. № 1. P. 31–38.
<https://doi.org/10.1021/la010831y>
 21. *Khatory A., Kern F., Lequeux F., Appell J., Porte G., Morie N., Ott A., Urbach W.* Entangled versus multi-connected network of wormlike micelles // *Langmuir*. 1993. V. 9. № 4. P. 933–939.
<https://doi.org/10.1021/la00028a010>
 22. *Ghosh S., Khatua D., Dey J.* Interaction between zwitterionic and anionic surfactants: Spontaneous formation of zwitterionic vesicles // *Langmuir*. 2011. V. 27. № 9. P. 5184–5192.
<https://doi.org/10.1021/la1040147>
 23. *Kamenka N., Chorro M., Talmon Y., Zana R.* Study of mixed aggregates in aqueous solutions of sodium dodecyl sulfate and dodecyltrimethylammonium bromide // *Colloids and Surfaces*. 1992. V. 67. P. 213–222.
[https://doi.org/10.1016/0166-6622\(92\)80300-Q](https://doi.org/10.1016/0166-6622(92)80300-Q)
 24. *McCoy T.M., King J.P., Moore J.E., Kelleppan V.T., Sokolova A.V., de Campo L., Manohar M., Darwish T.A., Tabor R.F.* The effects of small molecule organic additives on the self-assembly and rheology of betaine wormlike micellar fluids // *J. Colloid Interface Sci.* 2019. V. 534. P. 518–532.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.09.046>
 25. *Molchanov V.S., Efremova M.A., Orekhov A.S., Arkharova N.A., Rogachev A.V., Philippova O.E.* Soft nanocomposites based on nanoclay particles and mixed wormlike micelles of surfactants // *J. Mol. Liq.* 2020. V. 314. P. 113684.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113684>
 26. *Chevalier Y., Melis F., Dalbiez J.P.* Structure of zwitterionic surfactant micelles: Micellar size and intermicellar interactions // *J. Phys. Chem.* 1992. V. 96. № 21. P. 8614–8619.
<https://doi.org/10.1021/j100200a074>
 27. *Hoffmann H., Rauscher A., Gradzielski M., Schulz S.F.* Influence of ionic surfactants on the viscoelastic properties of zwitterionic surfactant solutions // *Langmuir*. 1992. V. 8. № 9. P. 2140–2146.
<https://doi.org/10.1021/la00045a013>
 28. *Shibaev A.V., Tamm M.V., Molchanov V.S., Rogachev A.V., Kuklin A.I., Dormidontova E.E., Philippova O.E.* How a viscoelastic solution of wormlike micelles transforms into a microemulsion upon absorption of hydrocarbon: New insight // *Langmuir*. 2014. V. 30. № 13. P. 3705–3714.
<https://doi.org/10.1021/la500484e>
 29. *Kwiatkowski A.L., Sharma H., Molchanov V.S., Orekhov A.S., Vasiliev A.L., Dormidontova E.E., Philippova O.E.* Wormlike surfactant micelles with embedded polymer chains // *Macromolecules*. 2017. V. 50. № 18. P. 7299–7308.
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b01500>
 30. *Shibaev A.V., Ospennikov A.S., Kuznetsova E.K., Kuklin A.I., Aliev T.M., Novikov V.V., Philippova O.E.* Universal character of breaking of wormlike surfactant micelles by additives of different hydrophobicity // *Nanomaterials*. 2022. V. 12. № 24. P. 4445.
<https://doi.org/10.3390/nano12244445>
 31. *Cates M.E., Candau S.J.* Statics and dynamics of worm-like surfactant micelles // *J. Phys. Condens. Matter*. 1990. V. 2. № 33. P. 6869.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/2/33/001>
 32. *Molchanov V.S., Kuklin A.I., Orekhov A.S., Arkharova N.A., Philippova O.E.* Temporally persistent networks of long-lived mixed wormlike micelles of zwitterionic and anionic surfactants // *J. Mol. Liq.* 2021. V. 342. P. 116955.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116955>
 33. *Oelschlaeger C., Schopferer M., Scheffold F., Willenbacher N.* Linear-to-branched micelles transition: A rheometry and diffusing wave spectroscopy (DWS) study // *Langmuir*. 2009. V. 25. № 2. P. 716–723.
<https://doi.org/10.1021/la802323x>
 34. *Couillet I., Hughes T., Maitland G., Candau S.J.* Growth and scission energy of wormlike micelles formed by a cationic surfactant with long unsaturated tails // *Langmuir*. 2004. V. 20. № 22. P. 9541–9550.
<https://doi.org/10.1021/la49046m>
 35. *Lu H., Wang L., Huang Z.* Unusual pH-responsive fluid based on a simple tertiary amine surfactant: The formation of vesicles and wormlike micelles // *RSC Adv*. 2014. V. 4. № 93. P. 51519–51527.
<https://doi.org/10.1039/c4ra08004a>
 36. *Dreiss C.A.* Wormlike micelles: Where do we stand? Recent developments, linear rheology and scattering techniques // *Soft Matter*. 2007. V. 3. № 8. P. 956–970.
<https://doi.org/10.1039/b705775j>
 37. *Christov N.C., Denkov N.D., Kralchevsky P.A., Ananthapadmanabhan K.P., Lips A.* Synergistic sphere-to-rod micelle transition in mixed solutions of sodium dodecyl sulfate and cocoamidopropyl betaine // *Langmuir*. 2004. V. 20. № 3. P. 565–571.
<https://doi.org/10.1021/la035717p>
 38. *Rózańska S.* Rheology of wormlike micelles in mixed solutions of cocoamidopropyl betaine and sodium dodecylbenzenesulfonate // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2015. V. 482. P. 394–402.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.06.045>
 39. *Qiao Y., Lin Y., Wang Y., Li Z., Huang J.* Metal-driven viscoelastic wormlike micelle in anionic/zwitterionic surfactant systems and template-directed synthesis of dendritic silver nanostructures // *Langmuir*. 2011. V. 27. № 5. P. 1718–1723.
<https://doi.org/10.1021/la104447d>