

ISSN 0023-2912

Том 87, Номер 1

Январь - Февраль 2025



КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 87, номер 1, 2025

Влияние условий получения детонационного наноалмаза на состав поверхности и устойчивость его водных золь

А. В. Волкова, Д. А. Савельев, Н. С. Чуйков, В. А. Водолажский, Л. Э. Ермакова 3

Электроконвекция около двухслойных композитных микрочастиц

Г. С. Ганченко, В. С. Шелистов, Е. А. Демёхин 16

Полимерные гели сферической формы, содержащие сульфонатные группы: синтез и адсорбционные свойства

С. Г. Лаишевкина, Л. М. Друян, О. Д. Якобсон, Е. М. Иванькова, Б. М. Шабсельс, Н. Н. Шевченко 24

Стабильность объемных нанопузырей с гидратным слоем

Ю. К. Левин 35

Реология структурированных жидкостей. Режимы течения и реологические уравнения

В. Н. Матвеев, Е. А. Кирсанов 41

Генерация латексных частиц и фазообразование в гетерогенной статической системе мономер–вода

А. А. Оганесян, Г. К. Григорян, А. Г. Надарян, Н. Г. Григорян 53

Модификаторы поверхностей для снижения бактериальной обсемененности в медицине и пищевой промышленности

Ю. В. Чередниченко, И. Р. Ишмухаметов, Г. И. Фахруллина 59

Кинетика взаимодействия расплавов Со–Си с графитом и микроструктура образующихся металл-углеродных композиций

О. А. Чикова, И. Г. Ширинкина, В. С. Цепелев, Н. И. Сеницин, В. В. Вьюхин 76

УДК 544.77.032.12

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ДЕТОНАЦИОННОГО НАНОАЛМАЗА НА СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ И УСТОЙЧИВОСТЬ ЕГО ВОДНЫХ ЗОЛЕЙ

© 2025 г. А. В. Волкова*, Д. А. Савельев, Н. С. Чуйков, В. А. Водолажский, Л. Э. Ермакова

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

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

Поступила в редакцию 15.11.2024 г.

После доработки 08.12.2024 г.

Принята к публикации 19.12.2024 г.

В настоящей работе проведено исследование влияния дополнительной обработки порошка детонационного наноалмаза (ДНА) базовой очистки на состав поверхности частиц ДНА, их электрокинетические свойства, а также агрегативную устойчивость в растворах индифферентного электролита (NaCl) в широком диапазоне pH. Установлено, что более высокая степень очистки образцов и увеличение количества протонированных карбоксильных групп на поверхности частиц ДНА вследствие дополнительной кислотной и термоаммиачной обработки приводят к смещению положения изоэлектрической точки (ИЭТ) от pH 7.0 для исходного образца до pH 6.3 и pH 6.0 соответственно. Показано, что величины порогов коагуляции гидрозолей при естественном pH и положении зон устойчивости в 10^{-3} М растворе хлорида натрия находятся в полном соответствии со значениями ИЭТ. Наибольшие пороговые значения при pH 5.8 наблюдаются для исходного ДНА, тогда как для дисперсии частиц ДНА после термоаммиачной обработки быстрая коагуляция протекает уже при концентрации 10^{-4} М. Показано также, что зоны агрегативной устойчивости для дополнительно обработанных образцов ДНА практически совпадают. В случае ДНА базовой очистки зона устойчивости в области положительных значений дзета-потенциала расширяется, а в области отрицательных значений устойчивости не наблюдается, вероятно, вследствие частичного растворения поверхностных примесей при высоких pH и перехода их в ионной форме в раствор, что вызывает коагуляцию частиц ДНА.

Ключевые слова: детонационный наноалмаз, модифицирование поверхности, поверхностные функциональные группы, агрегативная устойчивость, порог коагуляции, дзета-потенциал, изоэлектрическая точка

DOI: 10.31857/S0023291225010017, **EDN:** UTFSII

ВВЕДЕНИЕ

Детонационные наноалмазы, благодаря таким классическим свойствам алмаза, как твердость и химическая инертность, широко используются в качестве материалов для финишного полирования, в гальванике, в масляных композициях [1, 2]. Возможно применение ДНА в качестве сорбентов с ионообменными свойствами [3–5]. В последние годы наночастицы ДНА вызывают все больший интерес в связи с перспективностью их использования в биомедицинских приложениях [6–9]. Возможность эффективного практического применения как разбавленных, так и концентрированных дисперсий ДНА во многом определяется их электроповерхностными

свойствами, а также седиментационной и агрегативной устойчивостью, которые зависят от состава поверхности а, следовательно, и от условий получения детонационного наноалмаза. При этом седиментационная устойчивость в концентрированных дисперсиях (например, при получении полировальных композиций) может достигаться за счет образования периодических коллоидных структур, т.е. за счет потери системой агрегативной устойчивости [10]. На положение точки нулевого заряда и изоэлектрической точки, а следовательно, и на сорбционные свойства и значения электрокинетического потенциала частиц ДНА при прочих равных условиях, можно повлиять с помощью доочистки базовых порошков

ДНА как от поверхностных примесей, в том числе от водонерастворимых металлосодержащих [11, 12], так и неалмазных форм углерода. Унифицирование поверхности детонационного наноалмаза, часто приводящее к дезагрегации порошков вследствие удаления, по крайней мере, большей части sp^2 — углерода, производят путем химической и/или термической обработки ДНА как базовой, так и глубокой очистки: наиболее часто окислением или восстановлением в жидкой или газовой фазе (воздухе, озоне, аргоне, водороде) [13–20].

Помимо этого, водные золи ДНА могут служить модельной системой для изучения электрокинетических характеристик и структуры граничного слоя в зависимости от функционального состава поверхности, контактирующей с раствором электролита, а также закономерностей протекания агрегации в нанодисперсных системах [21], содержащих как наночастицы, так и первичные агрегаты. Такие фундаментальные исследования важны как для усовершенствования теоретических представлений о строении двойного электрического слоя на границе раздела твердое тело — раствор, так и для развития существующих теорий устойчивости реальных дисперсий. Следует отметить, что большая часть работ, посвященных исследованию электрокинетических свойств и устойчивости зольей ДНА, рассматривает системы, в которых знак заряда поверхности частиц ДНА не меняется практически во всей области рН [22–28]. В свою очередь, положение ИЭТ в нейтральной области рН (как в случае порошков ДНА, исследованных в настоящей работе) дает возможность изучать коагуляционное поведение зольей в зависимости от их коллоидно-химических свойств как в положительной, так и в отрицательной области заряда поверхности. С точки зрения прикладных задач такие порошки ДНА в зависимости от рН могут использоваться, например, в качестве сорбентов для извлечения из жидкой фазы как катионных, так и анионных примесей, образовывать различного рода коагуляционные структуры в концентрированных дисперсиях.

В связи с вышесказанным целью настоящей работы было исследование агрегативной устойчивости водных зольей промышленных порошков ДНА (базовой и дополнительной кислотной и термоаммиачной очистки) в широком диапазоне концентраций и рН растворов хлорида натрия, а также установление взаимосвязи между условиями их получения, составом поверхности, электрокинетическими свойствами и положением зон устойчивости и коагуляции гидрозольей детонационного наноалмаза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали порошок промышленного детонационного наноалмаза производства ФГУП СКТБ «Технолог» (Санкт-Петербург, Россия), полученный при детонации смеси

тротил—гексоген в соотношении 60/40 и выделенный из алмазосодержащей шихты термоокислением водным раствором нитрата аммония с добавками азотной кислоты согласно способу, представленному в патенте RU2599665C2. Образец маркирован в статье как ДНА. Для установления взаимосвязи между условиями очистки и унифицирования поверхности порошков ДНА и агрегативной устойчивостью получаемых из них дисперсий СКТБ «Технолог» также были предоставлены образцы детонационного алмаза, полученные из исходного ДНА базовой очистки («сырца») путем дополнительной термоаммиачной обработки (ДНА-ТА) и обработки смесью азотной (56%) и фтористоводородной (40%) кислот (ДНА-К) при комнатной температуре.

Для удаления возможных ионных примесей, оставшихся после химической обработки порошков ДНА, все предоставленные образцы были трехкратно очищены методом электродиализа. Детально цикл очистки описан в [29].

Величины удельной поверхности $S_{уд}$ порошков были определены методом БЭТ по тепловой десорбции азота с хроматографической регистрацией. Средний размер первичных наночастиц d_0 был рассчитан по формуле:

$$d_0 = 6/\rho S_{уд}, \quad (1)$$

где $\rho = 3.52 \text{ г/см}^3$ — плотность ДНА.

Определение фазового состава порошков было выполнено в Ресурсном центре (РЦ) «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 Release 2020 RDB, PDF-2/Release 2011 RDB).

Элементный анализ порошков ДНА был осуществлен методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) 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» и энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии на спектрометре Shimadzu EDX-800P (Shimadzu, Япония) в РЦ Научного парка СПбГУ «Инновационные технологии композитных материалов».

Изучение состава поверхности частиц ДНА было также выполнено методами комбинационного рассеяния света на приборе Senterra (Bruker, Германия) в геометрии обратного рассеяния и нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 8700 (Thermo Scientific, США)

с приставкой НПВО (Smart iTR) с алмазным кристаллом 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. Регистрация спектра осуществлялась в диапазоне 100–2200 см^{-1} . Спектры ИК-поглощения после вычитания базовой линии, вызванной рассеянием, были приведены по максимальному значению в области валентных колебаний ОН-групп.

Для изучения электрокинетических свойств и агрегативной устойчивости водных дисперсий детонационного наноалмаза в зависимости от концентрации растворов хлорида натрия (10^{-4} – 10^{-1} М) при естественном значении pH (5.8–6.0) и pH (4–11.5) в 10^{-3} М растворе NaCl были приготовлены, согласно методике [29], разбавленные гидрозоли ДНА, сохранявшие свою дисперсность в течение всего времени эксперимента. Размеры частиц исходных водных золей ДНА приведены в табл. 1. Следует отметить, что полученные исходные золи, разбавленные в два раза деионизированной водой, имели близкие значения оптической плотности (0.19 ± 0.01 при длине волны света 380 нм) и частичной концентрации $(2\text{--}4) \times 10^{10}$ частиц/ см^3 , определенной методом анализа траектории частиц на приборе NanoSight NS300 (Malvern, Великобритания).

Размеры частиц гидрозолей ДНА были определены 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 и методом динамического рассеяния света (ДРС) на анализаторе Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Великобритания) в универсальной капиллярной U-образной кювете (DTS1070) с интегрированными позолоченными электродами с предварительным термостатированием в течение 2 мин при 20°C.

Для изучения процесса коагуляции золей ДНА были использованы методы турбидиметрии (детально методика эксперимента описана в [29]) с использованием фотоэлектрокалориметра КФК-3-01 (оптический путь 50 мм, длина волны света 380 нм) и динамического рассеяния света. Измерения оптической плотности проводили в течение 15 минут с момента добавления электролита к золю, размера частиц по истечении 20 минут после создания системы.

Величины электрофоретической подвижности (U_e) частиц ДНА были определены методом лазерного доплеровского электрофореза на анализаторе Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Великобритания) параллельно с измерением распределений частиц по размерам в аналогичных условиях. Величины электрокинетического потенциала (ζ^S) в первом

приближении были рассчитаны по уравнению Смолуховского:

$$\zeta^S = \frac{\eta}{\epsilon \epsilon_0} U_e. \quad (2)$$

Для приготовления растворов и дисперсий использовалась деионизированная вода, удельная электропроводность которой не превышала $1.5 \times 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ (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).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ ДНА

На рис. 1 представлены результаты рентгенофазового анализа (РФА) исследуемых порошков ДНА. Видно, что помимо основной фазы алмаза на рентгенограммах присутствуют также слабые пики примесных фаз, которые наиболее вероятно относятся к фазам сульфида цинка и диоксида титана в модификации рутила. Видно также, что, согласно интенсивности этих пиков, содержание примесных фаз максимально в исходном образце ДНА, при этом в образце ДНА-ТА практически не определяется фаза ZnS, а в порошке ДНА-К фаза TiO_2 . В связи с этим следует отметить некую селективность каждого метода дополнительной обработки по отношению к поверхностным примесям.

Результаты энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа показали (рис. 2), что дополнительная обработка исходного порошка детонационного наноалмаза приводит к увеличению относительного содержания таких элементов, как железо

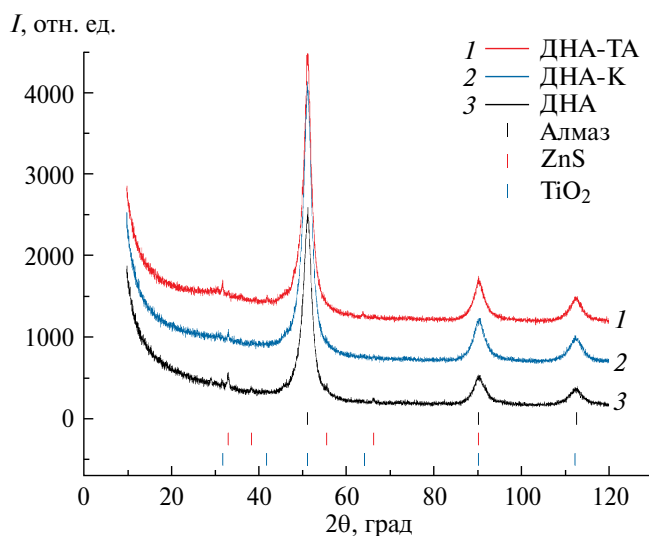
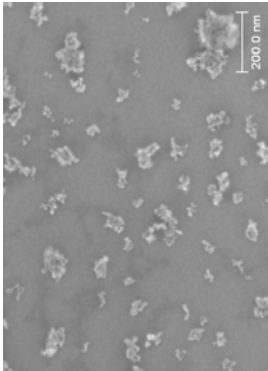
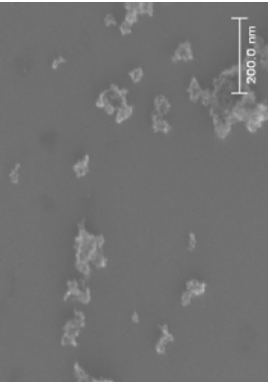
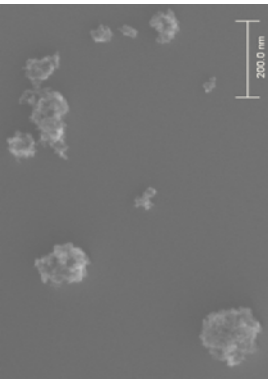


Рис. 1. Рентгенограммы порошков детонационного наноалмаза.

Таблица 1. Структурные характеристики исходных разбавленных водных золей ДНА.

Образец	ДНА	ДНА-К	ДНА-ГА
СЭМ-изображения			
Удельная поверхность $S_{уд}, м^2/г$	305	295	290
Средний размер первичной наночастицы $d_0, нм (1)$	5.6	5.8	5.9
Средний размер (диапазон размеров частиц), определенный методом ДРС $d_l / d_v / d_N^{-1}, нм$	135 (45–400) / 85 (40–340) / 65 (40–190)	140 (45–340) / 110 (40–400) / 70 (40–255)	180 (80–400) / 135 (70–400) / 110 (70–300)

1 d_l – средний размер частиц (диаметр) из распределения интенсивности рассеянного света по размеру, d_v и d_N – средний размер частиц (диаметр) из распределения объема и числа частиц по размеру соответственно.

(особенно в случае ДНА-ТА) и титан вследствие частичного удаления с поверхности частиц ДНА, по-видимому, более растворимых в кислотах и щелочи компонентов: кальция, кремния, алюминия и т.д. Более высокое суммарное содержание элементов железа и титана в образце ДНА-ТА по сравнению с ДНА-К может свидетельствовать о более эффективной в общем случае термоаммиачной обработке очистки. При этом наблюдаемое наименьшее содержание цинка и серы для образца ДНА-ТА вполне согласуется с результатами РФА.

На рис. 3 приведены ИК-Фурье спектры исследуемых порошков ДНА. Видно, что для всех трех образцов при 1325 см^{-1} наблюдается пик наномалмаза, соответствующий валентному колебанию связи $\text{C}-\text{C}$ в кристаллической решетке ДНА [30, 31]. Видно также, что основные отличия в спектрах образцов наблюдаются в диапазоне $1330-1800\text{ см}^{-1}$. Так, заметное поглощение при 1350 см^{-1} для исходного образца, которое, вероятнее всего, обусловлено симметричными колебаниями депротонированной карбоксильной группы (COO^-) [17], гораздо менее выражено для ДНА-ТА и практически отсутствует в спектре образца ДНА-К. Обращает на себя внимание изменение соотношения интенсивностей пика при 1735 см^{-1} , который характеризует валентные колебания карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$ в составе протонированной карбоксильной группы, и пика при 1555 см^{-1} , который можно отнести к асимметричным валентным $\text{C}=\text{O}$ колебаниям в составе депротонированной COO^- группы. Вероятно, вследствие связывания части карбоксильных групп с примесями число депротонированных карбоксильных групп на поверхности частиц ДНА базовой очистки больше, чем протонированных. Дополнительная химическая обработка, приводящая к удалению части этих примесей с поверхности, приводит к росту

числа протонированных и уменьшению количества депротонированных карбоксильных групп, причем максимальное соотношение COOH/COO^- наблюдается для образца ДНА-ТА.

Еще одной возможной причиной увеличения количества COOH -групп для дополнительно обработанных образцов, вероятно, является уменьшение количества sp^2 -углерода на поверхности частиц ДНА вследствие окисления $\text{C}=\text{C}$ связей. Так, полоса поглощения 1555 см^{-1} может также соответствовать возможному, но менее интенсивному, чем $\text{C}=\text{O}$, валентному колебанию в связях $\text{C}=\text{C}$, наличие которых также подтверждается результатами КРС.

Как видно из рис. 4, в спектрах КРС помимо пика наномалмаза 1328 см^{-1} [32], присутствует широкий асимметричный пик с максимумом при 1620 см^{-1} , соответствующий углероду в sp^2 -гибридизации. При разложении этого пика (на примере ДНА-К, рис. П1 Приложения) для всех образцов наблюдаются D- и G-линии графита. Следует отметить, что появление D-линии графита в КР-спектре ДНА в литературе связывают с образованием вокруг алмазного ядра оболочек со структурой типа «onion-like» carbon («луковичной» оболочкой), на которой располагаются вкрапления графитоподобной фазы [33, 34]. Большая интенсивность D-линии графита в спектре ДНА-ТА по сравнению с исходным ДНА и ДНА-К (рис. 4), по всей видимости, характеризует меньшую упорядоченность и большую дефектность графитоподобной фазы в ДНА-ТА. Это, вероятно, свидетельствует о более эффективном удалении примесей, содержащихся в этой фазе, с поверхности частиц ДНА-ТА, что подтверждает вышеописанные результаты. Следует также отметить, что в КР спектрах всех порошков ДНА наблюдается

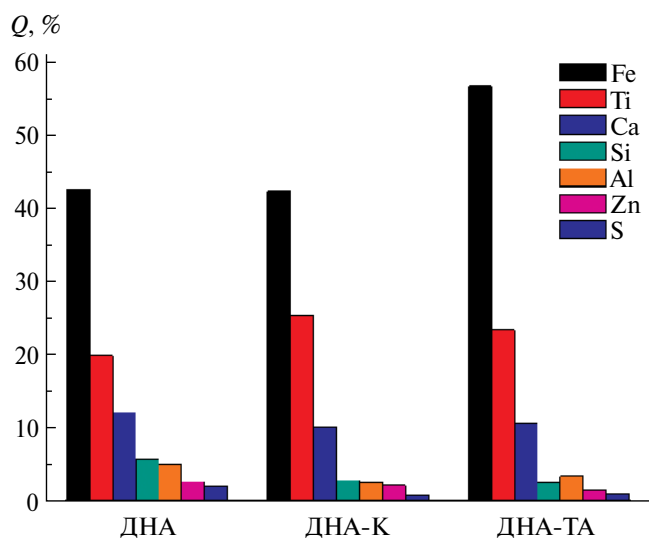


Рис. 2. Относительное содержание некоторых элементов на поверхности частиц ДНА.

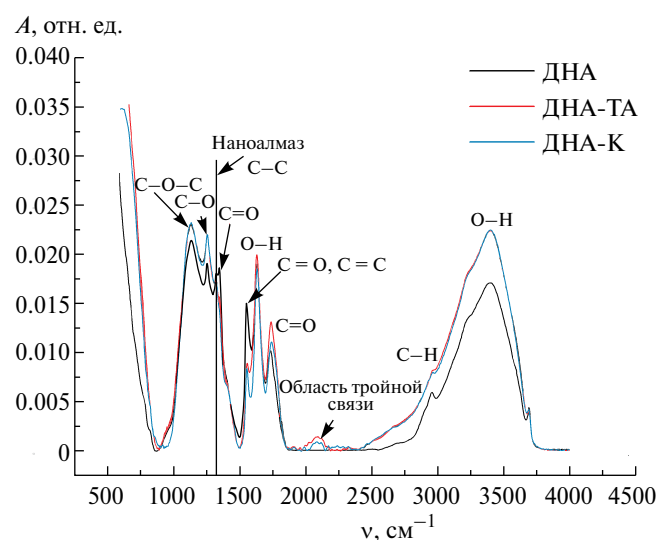


Рис. 3. Спектр ИК поглощения порошков ДНА с вычитанием базовой линии и приведением по максимуму в области валентных колебаний OH -групп.

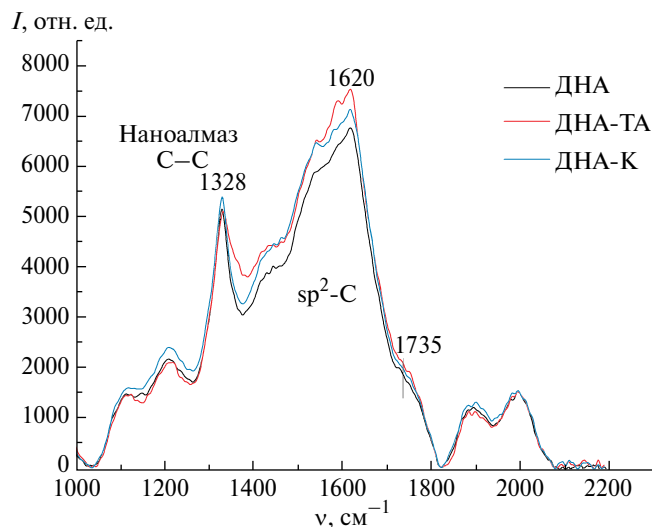


Рис. 4. Спектр комбинационного рассеяния порошков ДНА.

пик при 1735 см^{-1} , характеризующий колебания в $\text{C}=\text{O}$ связи.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры C1s порошков ДНА приведены на рис. 5. Видно, что спектр C1s для порошка ДНА базовой очистки смещен в область больших энергий связи по сравнению с дополнительно обработанными образцами. Результаты деконволюции пиков C1s для порошков ДНА и ДНА-К (аналогично для ДНА-ТА) (рис. 6) показали, что для всех образцов характерно наличие пика с энергией $287.7 \pm 0.1\text{ эВ}$, отвечающего связи $\text{C}=\text{O}$ в карбонильной [35, 36] или карбоксильной группе [14], и пика $286.7 \pm 0.1\text{ эВ}$, соответствующего связи $\text{C}-\text{O}$ в составе гидроксильных и эфирных групп [14, 35–37] и, вероятно, связям $\text{C}-\text{N}$ и $\text{C}=\text{N}$ согласно работам [32, 38] и данным N1s спектров (пик

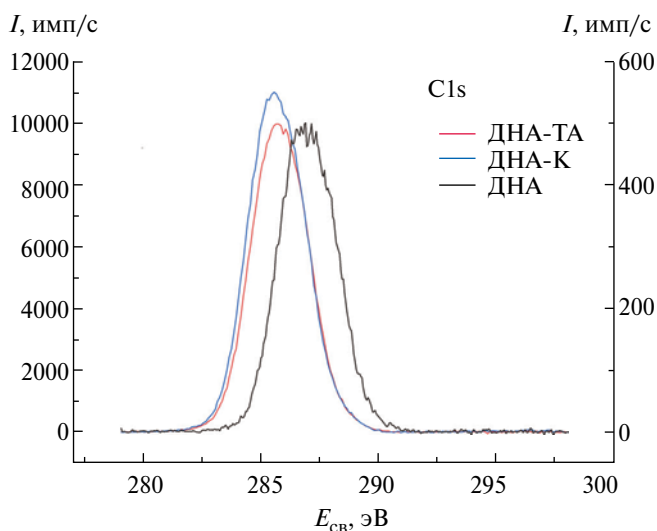


Рис. 5. Рентгеновские фотоэлектронные спектры C1s порошков ДНА.

399.3 эВ , рис. П2 Приложения). Пик с энергией связи 403.1 эВ , вероятно, характеризует связь атома азота с тремя соседними атомами углерода [32]. Наименее интенсивный пик при энергии связи 288.8 эВ , появляющийся только в спектре исходного ДНА (рис. 6а), часто относят к углерод-кислородной связи в COOH -группе [39]. Видно также, что если для исходного образца наиболее интенсивным является пик при 286.7 эВ , то для образцов ДНА-ТА и ДНА-К (рис. 6б) основной пик соответствует энергии связи 285.5 эВ , отвечающей sp^3 – гибрилизированному углероду в алмазной кристаллической решетке, который на спектре исходного образца отсутствует. Наблюдаемые изменения в C1s спектре исходного образца после дополнительной кислотной или термоаммиачной обработки свидетельствуют о более глубокой очистке

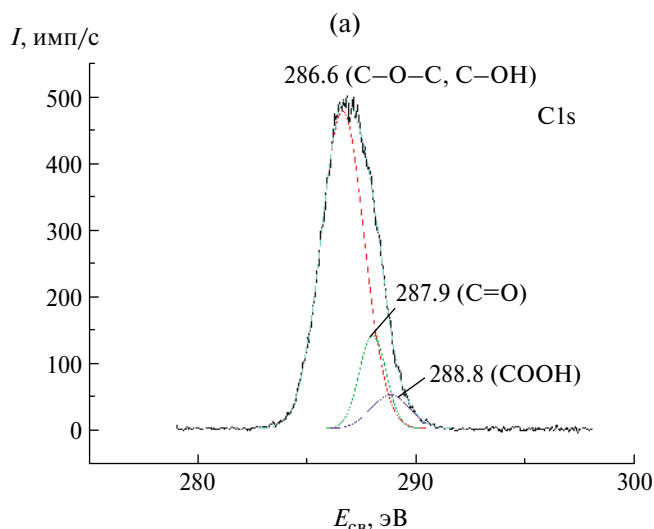
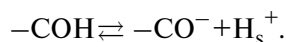
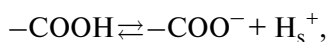
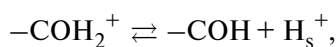


Рис. 6. Рентгеновские фотоэлектронные спектры C1s порошков ДНА (а) и ДНА-К (б).

образцов от неалмазной фазы и, в первую очередь, суммируя все полученные результаты по изучению состава поверхности, по-видимому, от объемной графитоподобной фазы.

Из рис. 7 видно, что O1s спектры для всех исследованных образцов достаточно близки. При деконволюции пиков O1s спектров (показано на примере ДНА-К, рис. ПЗ Приложения) при энергии связи 533.1 ± 0.1 эВ наблюдается 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 530.8 ± 0.1 эВ, отвечающий энергии связи C=O в карбонильной или карбоксильной группе [35–37, 40].

Известно, что зарядение поверхности частиц наноалмазов в жидкой дисперсионной среде при наличии на их поверхности ионогенных карбоксильных и гидроксильных функциональных групп описывается следующими поверхностными реакциями [23, 41]:



Анализ всех полученных результатов показал, что наблюдается очевидный возрастающий вклад карбоксильных групп в образование поверхностного заряда образцов с дополнительной кислотной или термоаммиачной обработкой по сравнению с исходным образцом детонационного наноалмаза.

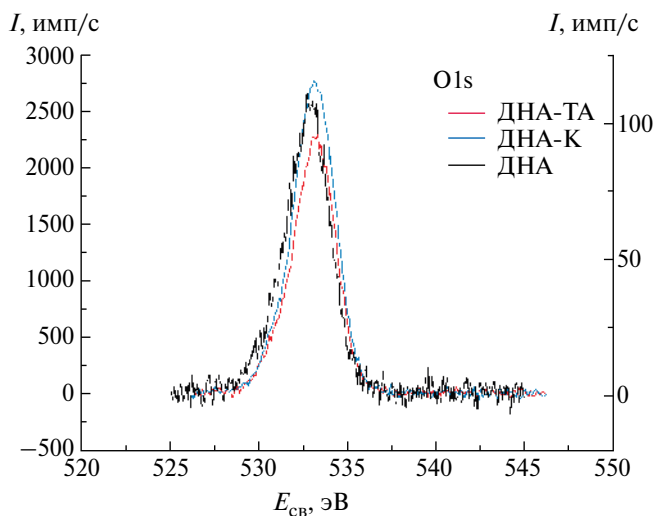


Рис. 7. Рентгеновские фотоэлектронные спектры O1s порошков ДНА.

Устойчивость и электрокинетические свойства водных золей ДНА в растворах NaCl.

Изучение электрокинетических свойств и агрегативной устойчивости водных золей предоставленных порошков ДНА было начато в 10^{-3} М растворе хлорида натрия при различных значениях pH. Результаты исследования электрокинетических свойств приведены на рис. 8 и в табл. 2. Видно, что кислотная обработка исходного порошка ДНА приводит к смещению положения ИЭТ от pH 7.0 до pH 6.3, а термоаммиачная — до pH 6.0, что вполне согласуется с результатами исследования состава поверхности этих образцов: как с увеличением количества поверхностных карбоксильных групп, так и с уменьшением содержания примесей в результате дополнительной обработки. Видно также, что наклон линейного участка зависимостей $U_e(\zeta^S) - \log C$ для образцов ДНА и ДНА-ТА совпадает и равен примерно 16 мВ/ед. pH, а для ДНА-К составляет 34 мВ/ед. pH. Следует отметить, что при одинаковом смещении от ИЭТ ($\Delta \text{pH} = \text{pH} - \text{pH}_{\text{ИЭТ}}$) (рис. П4 Приложения) в области положительных значений величины электрокинетических потенциалов совпадают в пределах погрешности для всех исследованных образцов ДНА, что, по-видимому, связано с вкладом лишь гидроксильных функциональных групп в образование заряда (3). В области отрицательных значений наблюдаются небольшие различия: так, минимальные по абсолютному значению величины дзета-потенциала соответствуют исходному образцу, максимальные — ДНА-К. Возможно, это связано как с различной степенью влияния поверхностных примесей на электрокинетические свойства частиц ДНА при изменении pH, которое главным образом проявляется в щелочной области

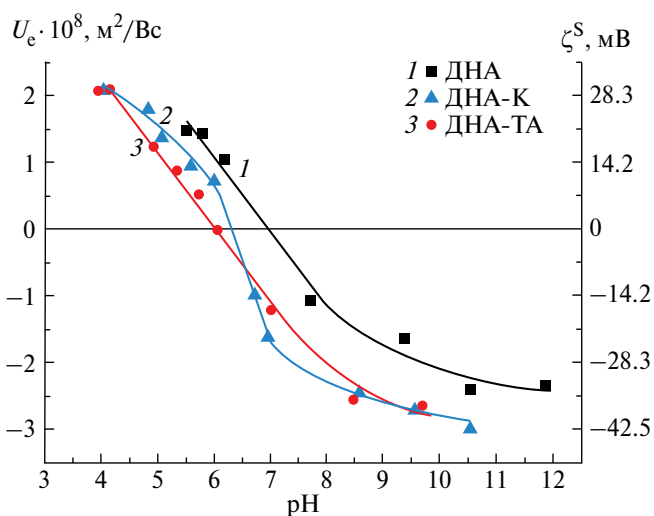


Рис. 8. Зависимость электрофоретической подвижности (U_e) и электрокинетического потенциала (ζ^S) частиц гидрозольных различных образцов ДНА от pH 10^{-3} М раствора хлорида натрия.

Таблица 2. Значения рН ИЭТ образцов ДНА и порогов быстрой и медленной коагуляции их гидрозолей в растворах NaCl при естественном значении рН

Образец	$pH_{ИЭТ}$ (10^{-3} М NaCl)	Порог медленной коагуляции $C_{МК}$, М	Порог быстрой коагуляции $C_{БК}$, М
ДНА	7.0	2.5×10^{-3}	7.5×10^{-3}
ДНА-К	6.3	2.8×10^{-4}	1.5×10^{-3}
ДНА-ТА	6.0	—	$\leq 10^{-4}$ М

рН, так и различным вкладом карбоксильных групп в образование отрицательного заряда.

Результаты изучения кинетики коагуляции и определения среднего размера частиц золей ДНА на фоне 10^{-3} М раствора NaCl в зависимости от рН приведены на рис. 9, П5 – П7 Приложения и рис. 10, соответственно. Видно, что быстрая коагуляция золей протекает в области изоэлектрической точки, по мере удаления от нее в сторону больших и меньших рН наблюдается переход к зонам медленной коагуляции, сопровождающийся уменьшением оптической плотности и среднего размера частиц, а затем к областям агрегативной устойчивости. Следует отметить, что в области медленной коагуляции при некоторых рН наблюдалось бимодальное распределение частиц по размерам (значение средних размеров пиков на рис. 10 соединены пунктирной линией). Как видно из рис. 9 и 10, для водных золей ДНА-ТА и ДНА-К зоны агрегативной устойчивости практически совпадают (гидрозоли устойчивы при $pH \leq 4.9$ и при $pH \geq 8.4$ – области положительных и отрицательных значений электрокинетического потенциала, соответственно), что связано, по-видимому, с близким положением изоэлектрических точек. Сдвиг ИЭТ до рН 7.0 для ДНА базовой очистки обуславливает расширение зоны устойчивости в области положительных значений дзета-потенциала до рН 5.8. Следует отметить, что для исходного ДНА в отличие от образцов, подвергшихся дополнительной обработке, не наблюдается устойчивости в области отрицательных значений ζ -потенциала. По-видимому, при высоких значениях рН может происходить частичное растворение поверхностных примесей, которые удаляются в случае ДНА-К и ДНА-ТА при дополнительной обработке, сопровождающееся появлением в дисперсионной среде многозарядных катионов, которые вызывают коагуляцию частиц ДНА. Видно также, что в области отрицательных значений дзета-потенциала в зоне устойчивости для ДНА-ТА и ДНА-К в ряде случаев наблюдаются значения оптической плотности даже ниже, чем для исходного водного золя. Это, по-видимому, может быть связано с частичным распадом первичных агрегатов и увеличением доли более мелких частиц при увеличении абсолютных величин заряда поверхности и электрокинетического потенциала.

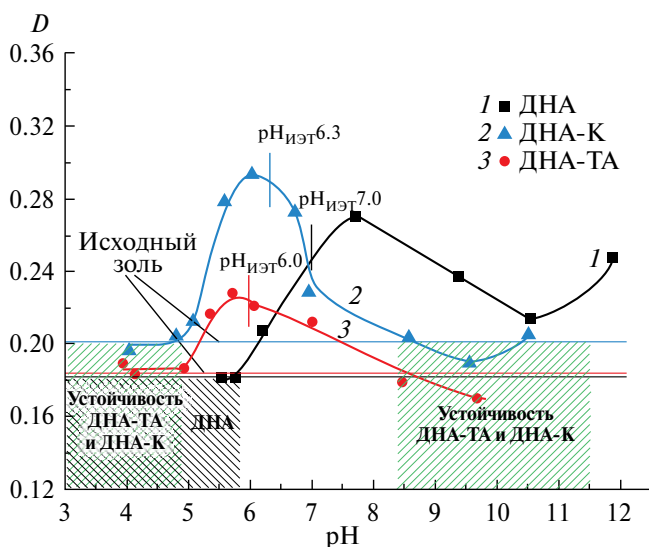


Рис. 9. Зависимость оптической плотности водных золей детонационных алмазов от рН 10^{-3} М раствора хлорида натрия для 15 минут наблюдения.

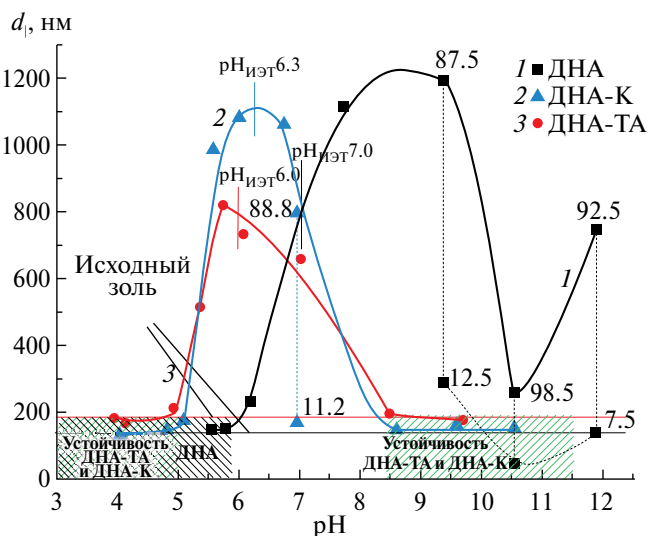


Рис. 10. Зависимость среднего размера частиц ДНА, определенного из распределений интенсивности рассеянного света по размеру, от рН 10^{-3} М раствора хлорида натрия для 20 минут наблюдения.

В связи с тем, что наиболее часто производителей ДНА интересует в первую очередь их устойчивость в водной среде при естественном pH, для золей исследуемых ДНА были определены пороги коагуляции в растворах хлорида натрия. Для этого была изучена кинетика коагуляции золей ДНА (результаты приведены на рис. 11–13) и определены средние размеры частиц дисперсий (рис. 14) при различных концентрациях растворов NaCl и естественном pH 5.8 ± 0.2 . На основании полученных кинетических данных построены концентрационные зависимости оптической плотности золей при 0.5 и 15 минутах наблюдения, из которых графически (согласно методике, описанной в [29]) найдены значения порогов медленной $C_{\text{мк}}$ и быстрой $C_{\text{бк}}$. Пример определения порогов коагуляции представлен на рис. П8 Приложения. Найденные таким образом значения пороговых концентраций электролита приведены

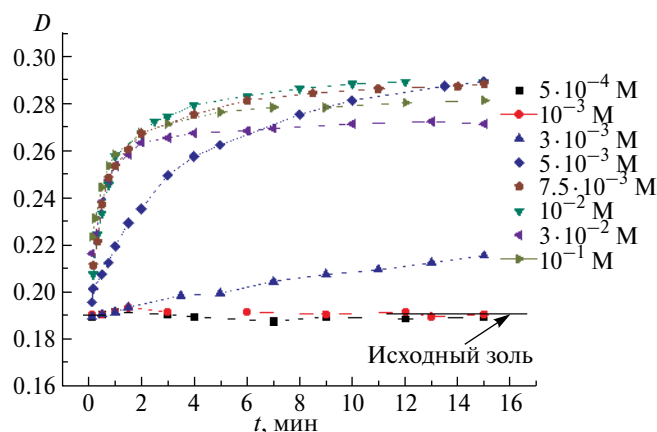


Рис. 11. Зависимость оптической плотности гидрозоля ДНА от времени наблюдения при различных концентрациях растворов хлорида натрия и естественном значении pH.

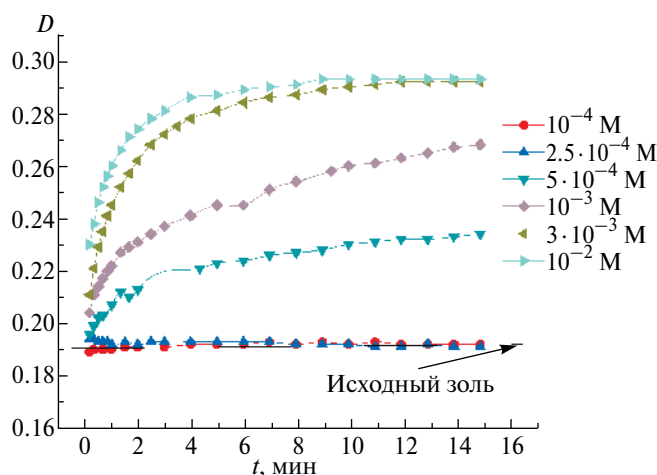


Рис. 12. Зависимость оптической плотности гидрозоля ДНА-К от времени наблюдения при различных концентрациях растворов хлорида натрия и естественном значении pH.

в табл. 2. Видно, что величины порогов коагуляции исследованных образцов хорошо согласуются с результатами определения размеров частиц (рис. 14) и находятся в полном соответствии с положениями их ИЭТ. Так, для ДНА базовой очистки наблюдаются наибольшие значения дзета-потенциала (рис. 15) и, соответственно, порогов как медленной, так и быстрой коагуляции (табл. 2), тогда как для дисперсии частиц ДНА-ТА, находящихся при естественном pH практически в изоэлектрическом состоянии, порог

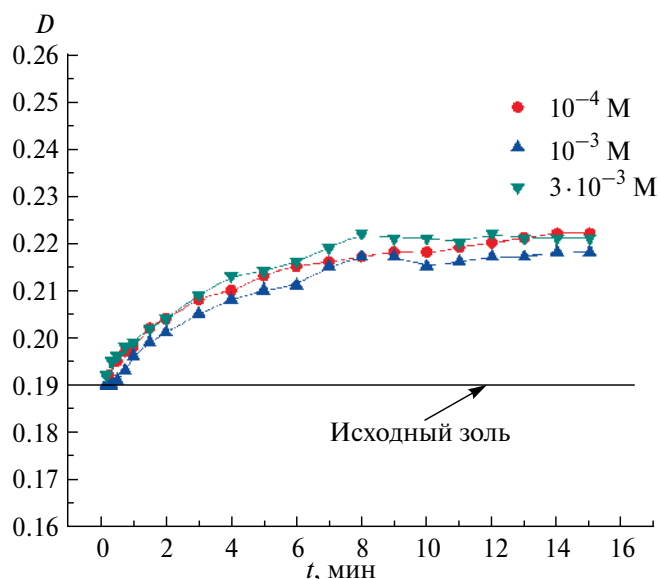


Рис. 13. Зависимость оптической плотности гидрозоля ДНА-ТА от времени наблюдения при различных концентрациях растворов хлорида натрия и естественном значении pH.

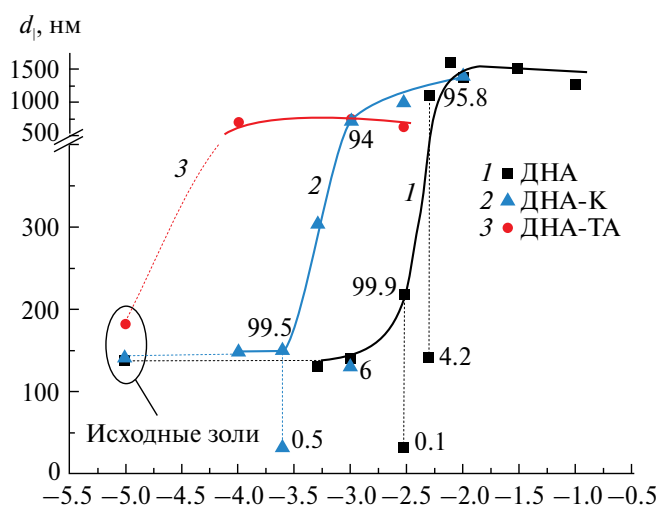


Рис. 14. Зависимость среднего размера частиц d_1 от концентрации растворов NaCl при естественном значении pH. Численные значения при точках — доля (%) интенсивности света, рассеянного частицами данного размера (приведены для случая бимодального распределения).

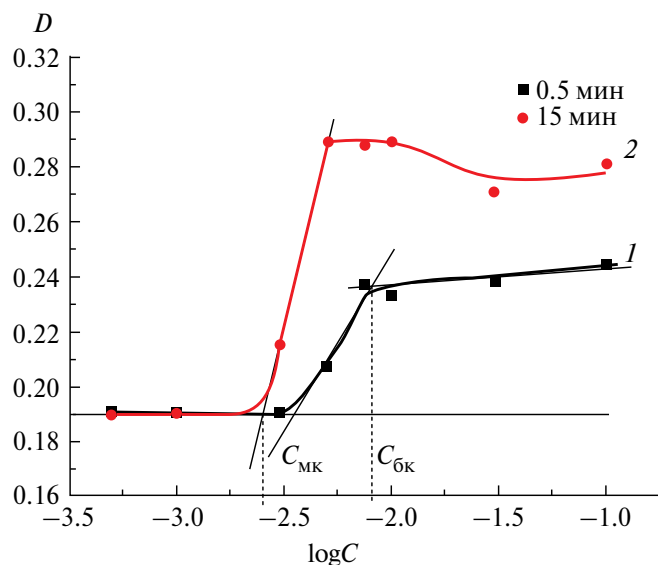


Рис. 15. Зависимость электрофоретической подвижности (U_e) и электрокинетического потенциала (ζ^S) частиц гидрозолей различных образцов ДНА от концентрации растворов хлорида натрия при естественном значении pH.

медленной коагуляции определить не удалось, а быстрая коагуляция протекает уже при концентрации 10^{-4} М. Как видно, для золей детонационного алмаза характерна достаточно узкая зона медленной коагуляции, возможно, вследствие относительно высокой константы Гамакера частиц ДНА, однако примечательно, что дополнительная кислотная обработка образца ДНА-К по сравнению с исходным ДНА.

Таким образом, хотелось бы отметить, что часто используемый подход к оценке перспективности использования порошков ДНА по их устойчивости и величине дзета-потенциала в воде при различиях в положении их ИЭТ некорректен, так, несмотря на самые низкие пороги коагуляции, наиболее перспективным для дальнейшего использования (например, получения на его основе карбоксилированного или гидрированного ДНА) представляется образец ДНА-ТА.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ результатов исследования фазового состава и состава поверхности частиц детонационного алмаза с различной предысторией получения показал, что дополнительная кислотная и особенно термоаммиачная обработка исходного ДНА приводит к более полной очистке поверхности частиц ДНА от неалмазной фазы. Это обуславливает увеличение количества поверхностных протонированных карбоксильных групп как вследствие удаления части примесей, оставшихся в графитоподобной фазе после первичной обработки, так и благодаря окислению

C=C связей sp^2 -гибридизированной оболочки вокруг алмазного ядра.

Установлено, что основной вклад в образование заряда поверхности для всех образцов вносят поверхностные реакции диссоциации — ассоциации гидроксильных групп, при этом увеличение количества карбоксильных групп для порошков ДНА с дополнительной обработкой и различная эффективность кислотной и термоаммиачной обработки к растворению разного типа поверхностных примесей приводят к различию в электрокинетических свойствах и агрегативной устойчивости исследуемых образцов, особенно в области отрицательных значений дзета-потенциала.

Установлено, что кислотная обработка порошка ДНА базовой очистки приводит к смещению положения изоэлектрической точки от pH 7.0 до pH 6.3, а термоаммиачная — до pH 6.0 на фоне 10^{-3} раствора хлорида натрия. Определены зоны агрегативной устойчивости золей ДНА: гидрозоли детонационного наноалмаза с дополнительной обработкой в области положительных значений электрокинетического потенциала устойчивы при $\text{pH} \leq 4.9$ и при $\text{pH} \geq 8.4$ — в области отрицательных согласно изменению их электрокинетических свойств. Водный золь положительно заряженного ДНА устойчив при $\text{pH} \leq 5.8$, во всей исследованной области отрицательных значений ζ -потенциала золь коагулирует, вероятно, вследствие растворения части поверхностных примесей при высоких значениях pH и перехода их в ионной форме в раствор.

Для исследованных гидрозолей ДНА определены и сопоставлены пороги медленной и быстрой коагуляции в растворах NaCl при естественном значении pH. Показано, что величины порогов коагуляции исследованных образцов находятся в полном соответствии с положениями их ИЭТ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

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 «Оптическое и лазерные методы исследования вещества», «Физические методы исследования поверхности», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Инновационные технологии композитных материалов».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза: свойства и применение // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 7. С. 686–708. <https://doi.org/10.1070/RC2001v070n07ABEN000665>
2. Долматов В.Ю. Детонационные наноалмазы в маслах и смазках // Сверхтвердые материалы. 2010. Т. 32. № 1. С. 19–28.
3. Volkov D.S., Krivoshein P.K., Mikheev I.V., Proskurnin M.A. Pristine detonation nanodiamonds as regenerable adsorbents for metal cations // Diamond and Related Materials. 2020. V. 110. P. 108121. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.108121>
4. Peristy A., Paull B., Nesterenko P.N. Ion-exchange properties of microdispersed sintered detonation nanodiamond // Adsorption. 2016. V. 22. P. 371–383. <https://doi.org/10.1007/s10450-016-9786-9>
5. Aleksenskii A.A., Chizhikova A.S., Kuular V.I. et al. Basic properties of hydrogenated detonation nanodiamonds // Diamond and Related Materials. 2024. V. 142. P. 110733. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.110733>
6. Turcheniuk K., Mochalin V.N. Biomedical applications of nanodiamond // Nanotechnology. 2017. V. 28. P. 252001–252027. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa6ae4>
7. 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>
8. 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>
9. Xu J., Chow E. Biomedical applications of nanodiamonds: From drug-delivery to diagnostics // SLAS Technology. 2023. V. 28. №4. P. 214–222. <https://doi.org/10.1016/j.slas.2023.03.007>
10. Чиганова Г.А., Государева Е.Ю. Структурообразование в водных дисперсиях детонационных наноалмазов // Российские нанотехнологии. 2016. Т. 11. № 7–8. С. 25–29.
11. Соловьёва К.Н., Беляев В.Н., Петров Е.А. Исследование свойств детонационных наноалмазов в зависимости от технологии глубокой очистки // Южно-Сибирский научный вестник. 2020. Т. 21. № 3. С. 62–67. <https://doi.org/10.25699/SSSB.2020.21.3.010>
12. Соловьёва К.Н., Петров Е.А., Беляев В.Н. Основы технологии финишной очистки детонационных наноалмазов // Вестник технологического университета. 2019. Т. 22. № 12. С. 85–87.
13. Shenderova O., Petrov I., Walsh J. et al. Modification of detonation nanodiamonds by heat treatment in air // Diamond & Related Materials. 2006. V. 15. P. 1799–1803. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2006.08.032>
14. Шарин П.П., Сивцева А.В., Попов В.И. Термоокисление 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>
15. Osswald S., Yushin G., Mochalin V. et al. Control of sp²/sp³ carbon ratio and surface chemistry of nanodiamond powders by selective oxidation in air // Journal of the American Chemical Society. 2006. V. 128. P. 11635–11642
16. Кулакова И.И. Модифицирование детонационного наноалмаза: влияние на его физико-химические свойства // Российский химический журнал. 2004. Т. 48. № 5. С. 97–106.
17. Arnault J.C., Girard H.A. Hydrogenated nanodiamonds: Synthesis and surface properties // Current Opinion in Solid State and Materials Science. 2017. V. 21. P. 10–16. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2016.06.007>
18. Williams O.A., Hees J., Dieker C. et al. Size-dependent reactivity of diamond nanoparticles // ACS Nano. 2010. V. 4. № 8. P. 4824–4830. <https://doi.org/10.1021/nn100748k>
19. Gines L., Sow M., Mandal S. et al. Positive zeta potential of nanodiamonds // Nanoscale. 2017. V. 9. P. 12549–12555. <https://doi.org/10.1039/C7NR03200E>
20. Terada D., Osawa E., So F. et al. A simple and soft chemical deaggregation method producing single-digit detonation nanodiamonds // Nanoscale Adv. 2022. V. 4. P. 2268–2277. <https://doi.org/10.1039/D1NA00556A>
21. 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 P. 1640–1647. <https://doi.org/10.1039/C9NJ05191K>
22. Petrova N., Zhukov A., Gareeva F. et al. Interpretation of electrokinetic measurements of nanodiamond particles // Diamond and Related Materials. 2012. V. 30. P. 62–69. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2012.10.004>
23. Gareeva F., Petrova N., Shenderova O., Zhukov A. Electrokinetic properties of

- detonation nanodiamond aggregates in aqueous KCl solutions // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2014. V. 440. P. 202–207. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.08.055>
24. Жуков А. Н., Швидченко А. В., Юдина Е. Б. Электроповерхностные свойства гидрозолей детонационного наноалмаза в зависимости от размера дисперсных частиц // *Коллоидный журнал*. 2020. Т. 82. № 4. С. 416–422. <https://doi.org/10.31857/S0023291220040175>
 25. 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>
 26. 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. P. 16186–16203. <https://doi.org/10.1039/C5CP01405K>
 27. 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. P. 932–937. <https://doi.org/10.15407/ujpe60.09.0932>
 28. Mchedlov-Petrosyan N. O., Kriklya N. N., Kryshchal A. P. et al. The interaction of the colloidal species in hydrosols 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>
 29. Волкова А. В., Белобородов А. А., Водолажский В. А. и др. Влияние pH и концентрации индифферентного электролита на агрегативную устойчивость водного золя детонационного алмаза // *Коллоидный журнал*. 2024. Т. 86. № 2. С. 169–192. <https://doi.org/10.31857/S0023291224020031>
 30. 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>
 31. 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>
 32. Stehlik S., Mermoux M., Schummer B. et al. Size effects on surface chemistry and Raman spectra of sub-5 nm oxidized high-pressure high-temperature and detonation nanodiamonds // *J. Phys. Chem. C*. 2021. V. 125. P. 5647–5669. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c09190>
 33. Алексенский А. Е., Байдакова М. В., Вуль А. Я., Сиклицкий В. Структура алмазного нанокластера // *Физика твердого тела*. 1999. Т. 41. № 4. С. 740–743.
 34. 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>
 35. Frese N., Mitchell S. T., Bowers A. et al. Diamond-like carbon nanofoam from low-temperature hydrothermal carbonization of a sucrose/naphthalene precursor solution // *Carbon Research*. 2017. V. 3. № 3. P. 23. <https://doi.org/10.3390/c3030023>
 36. 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>
 37. 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>
 38. Petit T., Arnault J. C., Girard H. A. et al. Early stages of surface graphitization on nanodiamond probed by x-ray photoelectron spectroscopy // *Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics*. 2011. V. 84. № 23. P. 233407. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.233407>
 39. Lan G., Qiu Y., Fan J. et al. Defective graphene@diamond hybrid nanocarbon material as an effective and stable metal-free catalyst for acetylene hydrochlorination // *Chemical Communications*. 2019. V. 55. P. 1430–1433. <https://doi.org/10.1039/C8CC09361J>
 40. 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>
 41. Жуков А. Н., Гареева Ф. Р., Алексенский А. Е. Комплексное исследование электроповерхностных свойств агломератов детонационного наноалмаза в водных растворах KCl // *Коллоидный журнал*. 2012. Т. 74. № 4. С. 483–491.

EFFECT OF CONDITIONS FOR OBTAINING DETONATION NANODIAMOND ON SURFACE COMPOSITION AND STABILITY OF ITS AQUEOUS SOLS

A. V. Volkova, D. A. Savelev, N. S. Chuikov, V. A. Vodolazhskii, L. E. Ermakova

In present work, the effect of additional treatment of detonation nanodiamond (DND) powder of basic purification on the surface composition of DND particles, their electrokinetic properties, as well as aggregate stability in solutions of indifferent electrolyte (NaCl) in a wide pH range was studied. It has been found that a higher degree of purification of the samples and an increase in the number of protonated carboxyl groups on the surface of the DND particles due to additional acid and thermoammonia treatment leads to a shift in the position of the isoelectric point (IET) from pH 7.0 for the initial sample to pH 6.3 and pH 6.0, respectively. It is shown that the coagulation thresholds of hydrosols at natural pH and the position of stability zones in 10^{-3} M sodium chloride solution are in full compliance with the IET values. The highest thresholds are observed at pH 5.8 for the initial DND, while for the dispersion of DND particles after thermoammonia treatment, fast coagulation occurs already at a concentration of 10^{-4} M. It is also shown that the aggregate stability zones for additionally treated DND samples almost coincide. In the case of DND of basic purification, the stability zone expands in the area of positive zeta-potential, and in the area of negative values stability is not observed, probably due to the partial dissolution of surface impurities at high pH and their transition in ionic form to the solution, which causes coagulation of DND particles.

Keywords: detonation nanodiamond, surface modification, surface functional groups, aggregate stability, coagulation threshold, zeta-potential, isoelectric point

ЭЛЕКТРОКОНВЕКЦИЯ ОКОЛО ДВУХСЛОЙНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МИКРОЧАСТИЦ

© 2025 г. Г. С. Ганченко¹, В. С. Шелистов^{1, *}, Е. А. Демехин^{1, 2}

¹ Лаборатория электро- и гидродинамики микро- и наномасштабов,
Финансовый университет при Правительстве Российской Федерации,
Ленинградский просп., 49/2, Москва, 125167, Россия

² Лаборатория общей аэродинамики,
НИИ механики МГУ им. М.В. Ломоносова,
Мичуринский просп., 1, Москва, 119192, Россия

*e-mail: shelistov_v@mail.ru

Поступила в редакцию 06.08.2024 г.

После доработки 16.09.2024 г.

Принята к публикации 18.09.2024 г.

В работе представлены результаты численного моделирования поведения раствора электролита около сферической диэлектрической микрочастицы, покрытой однородной ионоселективной оболочкой, во внешнем электрическом поле. Предполагается, что частица зафиксирована, а электролит в отсутствие электрического поля покоится или движется с постоянной скоростью за счет внешнего механического воздействия. Электрическое поле, в свою очередь, вызывает электроосмотическое движение электролита около частицы. Показано, что около такой композитной частицы может наблюдаться концентрационная поляризация, но электрокинетическая неустойчивость возникает лишь при достаточно большой толщине оболочки. Около частиц с поверхностным зарядом, противоположным заряду оболочки, могут наблюдаться нестационарные режимы течения, которые реализуются при небольшой толщине оболочки.

Ключевые слова: электроконвекция, электроосмос, композитная частица, концентрационная поляризация, неустойчивость, численное моделирование

DOI: 10.31857/S0023291225010024, **EDN:** UTCFYN

ВВЕДЕНИЕ

Исследование электроосмоса около твердых частиц неразрывно связано с исследованием электрофореза [1]. На частицу, погруженную в электролит, действуют силы, порождаемые электроосмотическим движением. К началу XXI столетия особый интерес приобрело изучение движения микрочастиц и жидкостей в микромасштабах — микрофлюидика. В частности электрофорез находит применение в лабораториях на чипе для решения задач медицинской диагностики и химического анализа [2].

Одной из основных характеристик электрофореза является зависимость развиваемой микрочастицей скорости от свойств электрического поля: эта зависимость оказывается различной для разных видов частиц. Смолуховский [1] изучал движение диэлектрических частиц и установил линейный характер зависимости их скорости от напряженности поля.

Позже Духин показал [3], что рассматриваемая зависимость более сложна, а в теоретических работах группы Ярива [4–6] было предсказано отклонение от линейной зависимости для сильных полей и сильнозаряженных частиц. Экспериментальное подтверждение этого предсказания было получено Тоттори [7]. Обзор современных представлений об электрофорезе диэлектрических частиц можно найти в работе Хаира [8].

Электрофорез ионоселективных частиц в жидком электролите демонстрирует гораздо более сложное поведение, обусловленное наличием концентрационной поляризации и электрокинетических процессов второго рода [9–14]. Скорость электрофореза сохраняет линейную зависимость от напряженности поля, пока та мала [11], но с увеличением напряженности зависимость усложняется [12], а в сильных полях возникают нестационарные режимы течения с различными видами неустойчивостей [13, 14].

При изучении поведения более сложных частиц, например, биологических, предположение об однородности частицы оказывается неприменимым [15, 16]. Одним из наиболее простых путей преодоления этого препятствия является рассмотрение композитных частиц, имеющих фиксированную внутреннюю структуру. Довольно удачной оказалась модель «мягких» частиц [17, 18], имеющих однородное ядро, непроницаемое для электролита, и однородную оболочку, проницаемую для ионов соли. При этом в данном направлении заметна нехватка теоретических изысканий, а существующие работы обычно используют заметные упрощения (в частности, линеаризуют уравнения движения). Отдельно можно выделить полуаналитический подход, основанный на сращивании асимптотических разложений, активно применяемый группой Ярива как для электрофореза [6], так и для смежных задач электрокинетики [19]. Тем не менее возможности аналитического исследования электрокинетики приближаются к пределу, и дальнейшее развитие требует использования прямого численного моделирования.

В настоящей работе предпринята попытка заполнить указанный пробел и смоделировать движение «мягкой» частицы в нелинейной постановке с минимальными упрощениями. Результаты численного моделирования могут быть использованы для предсказания режимов движения, возникающих в экспериментах, и создать задел для разработки лабораторий на чипе для манипулирования сложными биологическими частицами.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И МЕТОДИКА РЕШЕНИЯ

В работе рассматривается сферическая микрочастица, состоящая из сферического электронейтрального диэлектрического ядра радиуса \tilde{r}_0 и однородной равномерно заряженной оболочки из ионоселективного слоя толщины \tilde{L} (рис. 1). Предполагается, что поверхность ядра несет равномерный поверхностный заряд плотностью $\tilde{\sigma}$, а плотность объемного заряда оболочки составляет \tilde{N} . Частица неподвижна и омывается раствором электронейтрального симметричного бинарного электролита с концентрациями ионов \tilde{C}_∞ , который прокачивается с внешней скоростью \tilde{U}_∞ . Для упрощения математической постановки значение \tilde{C}_∞ полагается достаточно малым, зарядовые числа ионов соли считаются равными ± 1 , а их коэффициенты диффузии полагаются равными. Указанные упрощения справедливы, например, для растворов KCl с концентрацией до сотен моль/м³, и позволяют сократить число параметров задачи. На систему действует внешнее электрическое поле напряженности \tilde{E}_∞ . Данная постановка аналогична постановке для электрофореза [20], но \tilde{U}_∞ выступает в роли дополнительного параметра.

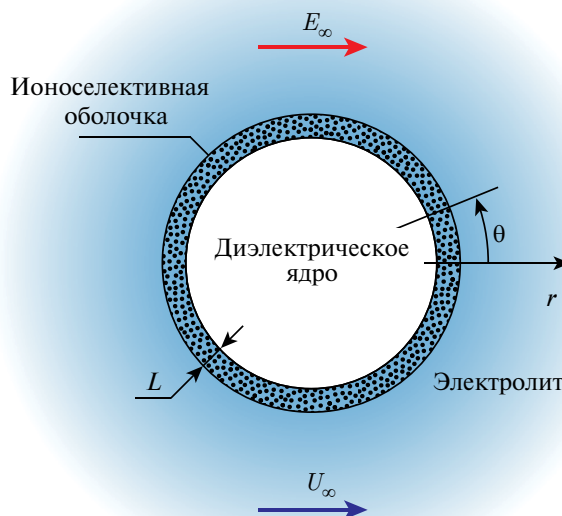


Рис. 1. Схематическое изображение композитной микрочастицы.

Если пренебречь химическими реакциями и диссоциацией жидкости-растворителя, поведение ионов разбавленного электролита можно описать системой уравнений Нернста-Планка, к которым следует добавить уравнение Пуассона, описывающее распределение электрического потенциала, и уравнения Навье-Стокса для поля скоростей. В силу малости характерных чисел Рейнольдса уравнения Навье-Стокса берутся в стоксовском приближении:

$$\frac{\partial \tilde{C}^\pm}{\partial \tilde{t}} + \tilde{\mathbf{U}} \cdot \tilde{\nabla} \tilde{C}^\pm = \pm \frac{\tilde{D}\tilde{F}}{\tilde{R}\tilde{T}} \tilde{\nabla} \cdot (\tilde{C}^\pm \tilde{\nabla} \tilde{\Phi}) + \tilde{D} \tilde{\nabla}^2 \tilde{C}^\pm; \quad (1)$$

$$\tilde{\varepsilon} \tilde{\nabla}^2 \tilde{\Phi} = -\tilde{F} (\tilde{C}^+ - \tilde{C}^-); \quad (2)$$

$$\tilde{\nabla} \tilde{P} - \tilde{\mu} \tilde{\nabla}^2 \tilde{\mathbf{U}} = -\tilde{F} (\tilde{C}^+ - \tilde{C}^-) \tilde{\nabla} \tilde{\Phi}; \quad (3)$$

$$\tilde{\nabla} \cdot \tilde{\mathbf{U}} = 0. \quad (4)$$

Уравнения (1)–(4) удобно решать в сферической системе координат с началом в центре частицы. Поскольку система обладает осевой симметрией вдоль направления электрического поля, она решается в осесимметричной постановке, поэтому из пространственных переменных остается радиус \tilde{r} и азимутальный угол $0 \leq \theta \leq \pi$. Неизвестными являются молярные концентрации ионов \tilde{C}^\pm , электрический потенциал $\tilde{\Phi}$, давление \tilde{P} и вектор скорости $\tilde{\mathbf{U}}$. Символом \tilde{F} обозначена постоянная Фарадея, \tilde{R} – универсальная газовая постоянная, \tilde{T} – абсолютная температура, которая полагается неизменной. Коэффициент диффузии ионов электролита обозначен через \tilde{D} , динамическая вязкость электролита – $\tilde{\mu}$, его

абсолютную диэлектрическую проницаемость — $\tilde{\epsilon}$. Последние две величины полагаются постоянными, не зависящими от локальной концентрации ионов. Диэлектрическая проницаемость ядра обозначается через $\tilde{\epsilon}_p$, а диэлектрическая проницаемость оболочки, которая заполняется электролитом, полагается равной $\tilde{\epsilon}$. Коэффициенты диффузии ионов в оболочке для простоты приравниваются к \tilde{D} . Тильда в обозначениях соответствует размерным величинам.

Для обезразмеривания выбраны следующие характерные величины: радиус ядра \tilde{r}_0 , коэффициент диффузии \tilde{D} (входящий в характерное время \tilde{r}_0^2/\tilde{D} и характерную скорость \tilde{D}/\tilde{r}_0), термический потенциал $\tilde{\Phi}_0 = \tilde{R}\tilde{T}/\tilde{F}$, концентрация \tilde{C}_∞ , вязкость $\tilde{\mu}$. Отметим, что выбор диффузионной скорости в качестве характерной позволяет полагать скорость прокачки нулевой, но при этом не привносит ограничений в гидродинамику. В безразмерной форме в уравнениях (1)–(4) появляется два безразмерных параметра: число Дебая $v = \tilde{\lambda}_D/\tilde{r}_0$, где $\tilde{\lambda}_D^2 = \tilde{\epsilon}\tilde{R}\tilde{T}/\tilde{F}^2\tilde{C}_\infty$ — квадрат толщины двойного электрического слоя, и коэффициент сцепления между гидродинамической и электростатической частями задачи $\kappa = \tilde{\epsilon}\tilde{\Phi}_0^2/\tilde{\mu}\tilde{D}$. Сами уравнения принимают вид

$$\frac{\partial C^\pm}{\partial t} + \mathbf{U} \cdot \nabla C^\pm = \pm \nabla \cdot (C^\pm \nabla \Phi) + \nabla^2 C^\pm; \quad (5)$$

$$v^2 \nabla^2 \Phi = C^- - C^+; \quad (6)$$

$$-\nabla \Pi + \nabla^2 \mathbf{U} = \frac{\kappa}{v^2} (C^+ - C^-) \nabla \Phi; \quad (7)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{U} = 0. \quad (8)$$

Уравнения (5)–(8) в данной форме применимы не во всех областях. Так, в ядро не проникает электролит, поэтому при $r < 1$ $C^\pm = \mathbf{U} = 0$ и из всей системы остается только уравнение (6), вырождающееся в уравнение Лапласа. Для удобства постановки граничных условий обозначим электрический потенциал внутри ядра через ϕ :

$$\nabla^2 \phi = 0. \quad (9)$$

В оболочке, $1 < r < 1 + L$, отсутствует движение электролита, $\mathbf{U} = 0$, и уравнения (5)–(6) принимают вид

$$\frac{\partial C^\pm}{\partial t} = \pm \nabla \cdot (C^\pm \nabla \Phi) + \nabla^2 C^\pm; \quad (10)$$

$$v^2 \nabla^2 \Phi = C^- - C^+ - N, \quad (11)$$

где $N = \tilde{N}/\tilde{C}_\infty$ — безразмерная объемная плотность заряда. Этот параметр определяет способность оболочки притягивать ионы одного знака и отталкивать ионы противоположного знака: при $N = -\infty$ оболочка является идеально катионоселективной, при

$N = +\infty$ — идеально анионоселективной. Подробнее о его влиянии указано в работе [21] на примере плоской мембраны.

Рассмотренная постановка содержит несколько границ, на каждой из которых ставятся свои условия. Все неизвестные функции считаются непрерывными во всей области. На границах $\theta = 0$ и $\theta = \pi$ ставятся условия симметрии для C^\pm , Φ и нормальной компоненты скорости U_r , а для тангенциальной компоненты — условие антисимметрии $U_\theta = 0$. При $r = 0$ принимается нулевой уровень потенциала, $\phi = 0$, и ставится условие отсутствия особенности. На границе ядра, $r = 1$, следует ожидать скачок напряженности на величину $\delta = \tilde{\epsilon}_p/\tilde{\epsilon}$ и отсутствие потока ионов:

$$\begin{aligned} r = 1: \Phi &= \phi; v \frac{\partial \Phi}{\partial r} = \delta v \frac{\partial \phi}{\partial r} - \sigma; \\ \pm C^\pm \frac{\partial \Phi}{\partial r} + \frac{\partial C^\pm}{\partial r} &= 0. \end{aligned} \quad (12)$$

На границе оболочки, $r = 1 + L$, полагаются простые условия прилипания и непротекания жидкости, $\mathbf{U} = 0$, которые обеспечивают непрерывность поля скоростей. Их можно рассматривать как частный случай условий проскальзывания жидкости около гидрофобной поверхности [22]. На удалении от частицы концентрации ионов стремятся к равновесному значению, напряженность — к напряженности внешнего поля, а скорость — к скорости набегания потока:

$$r \rightarrow \infty: C^\pm \rightarrow 1; \Phi \rightarrow -E_\infty r \cos \theta; \quad (13)$$

$$U_r \rightarrow U_\infty \cos \theta; U_\theta \rightarrow U_\infty \sin \theta.$$

Наконец, в начальный момент времени электролит считается невозмущенным:

$$t = 0: C^\pm = 1. \quad (14)$$

Это условие не учитывает перераспределения ионов за счет присутствующего в частице заряда, но расчеты показывают, что такое перераспределение происходит очень быстро (в течение нескольких шагов по времени) и не оказывает влияния на дальнейшее поведение системы.

Для решения системы (5)–(14) используется модификация конечноразностного метода второго порядка аппроксимации по пространству и третьего — по времени, ранее применявшегося для решения задачи электрофореза [20]. На каждом шаге по времени стационарные уравнения (6)–(9) при помощи разложения по собственным функциям операторов дифференцирования по углу преобразуются в системы обыкновенных дифференциальных уравнений. Система для (9) решается аналитически и подставляется в граничные условия (12), остальные уравнения

записываются в разностной форме и сводятся к системам линейных алгебраических уравнений с 3- и 5-диагональными матрицами, которые решаются методом прогонки. Найденные распределения потенциала и скоростей подставляются в уравнения (5), которые интегрируются полунявным методом Рунге-Кутты [23].

В представленных ниже расчетах следующие значения параметров не менялись: $v = 10^{-3}$, $\kappa = 0.2$, $N = -10$ (катионоселективная оболочка с хорошей селективностью), $\delta = 0.05$. Напряженность внешнего электрического поля E_∞ , плотность поверхностного заряда ядра σ и скорость набегающего электролита U_∞ варьировались, оставаясь постоянными в рамках каждого из расчетов, при этом направление E_∞ и U_∞ соответствовало схеме на рис. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При сравнении электрофореза диэлектрических и ионоселективных частиц основным различием оказывается наличие электрического тока через поверхность частицы. Для рассматриваемой задачи также представляется логичным оценить ток через границу оболочки:

$$j^+(\theta) = \left(C^+ \frac{\partial \Phi}{\partial r} + \frac{\partial C^+}{\partial r} \right) \bigg|_{r=1+L}.$$

Согласно схеме на рис. 1, катионы заходят в оболочку слева, $\theta > \pi/2$, а выходят справа, $\theta < \pi/2$. В стационарных режимах общий заряд оболочки остается неизменным, поэтому выполняется условие

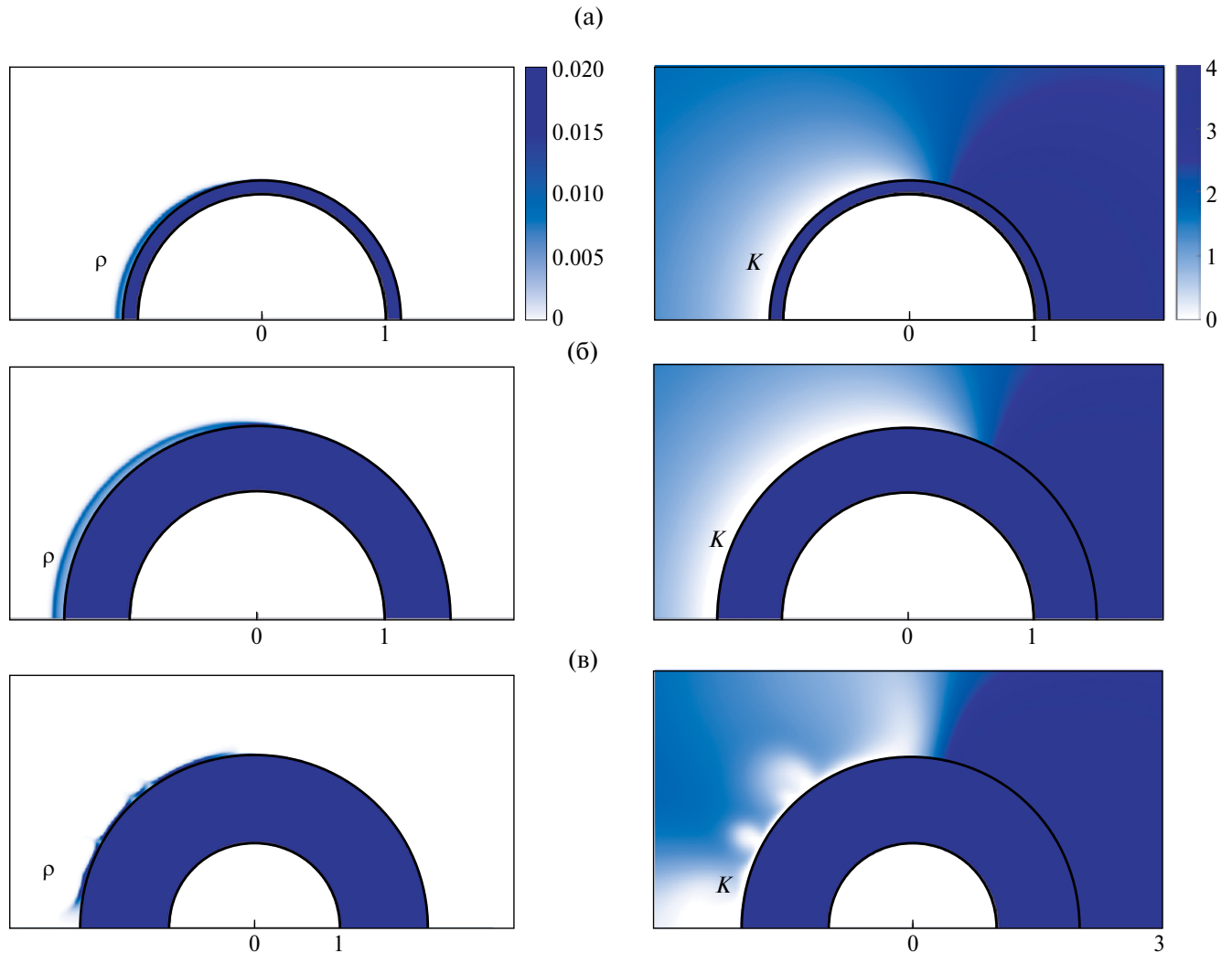


Рис. 2. Распределения плотности заряда $\rho = C^+ - C^-$ и концентрации соли $K = C^+ + C^-$ снаружи частицы при $E_\infty = 10$, $U_\infty = 0$ и $\sigma = 0$. (а) $L = 0.1$, (б) $L = 0.5$, (в) $L = 1.0$. Распределения внутри оболочки не показаны.

$\int_0^\pi j^+(\theta) \sin \theta d\theta = 0$. В общем случае это условие может нарушаться (в том числе — в момент $t = 0$).

Для ионоселективных поверхностей характерна концентрационная поляризация — перераспределение ионов электролита около такой поверхности за счет воздействия внешнего поля с обессоливанием и формированием области пространственного заряда со стороны анода, а также с накоплением соли со стороны катода [11]. В достаточно сильных полях концентрация соли может значительно превосходить равновесную [13]. На рис. 2 представлены распределения заряда и суммарной концентрации ионов в неподвижном электролите около частиц с различной толщиной оболочки. Как видно, концентрационная поляризация имеет место даже около тонкой оболочки.

На рис. 3 показаны характерные распределения тока через границу оболочки и электрического потенциала вдоль оси симметрии. На графике (б) можно отметить значительное падение напряжения в области пространственного заряда, обозначенное через ΔV_{SCR} , которое в сочетании с током через частицу порождает электрокинетическую неустойчивость. Электроконвекция, вызванная неустойчивостью, хорошо различима на графике на рис. 2в.

Если для оценки интенсивности электрофореза обычно используется значение скорости U_∞ , то интенсивность электроосмоса около неподвижной частицы удобно оценивать по интегральному току. В настоящей работе для этой цели вводится величина

$$j_{abs} = 2\pi(1 + L^2) \int_0^\pi |j(\theta) \sin \theta d\theta|.$$

Нанося на график значения ΔV_{SCR} и j_{abs} , реализующиеся в различных режимах, можно построить вольт-амперные характеристики микрочастицы. Примеры таких характеристик приведены на рис. 4. Зависимость ΔV_{SCR} от E_∞ , как показано на графиках (а) и (в), практически линейна. Графики (б) и (г) демонстрируют поведение, аналогичное электро-мембранным системам: при малом падении напряжения реализуется допредельный режим (ток растет пропорционально напряжению), при умеренном — предельный режим (рост тока резко замедляется). При достаточно большой толщине оболочки реализуется и сверхпредельный режим: при превышении критического значения ΔV_{SCR}^* возникает электроконвекция, интенсифицирующая ток. Наблюдаемое значение ΔV_{SCR}^* соответствует теоретическим предсказаниям работы [24].

На рис. 4 заметно увеличение тока через частицу с увеличением толщины ее оболочки. Это во многом обусловлено увеличением площади поверхности

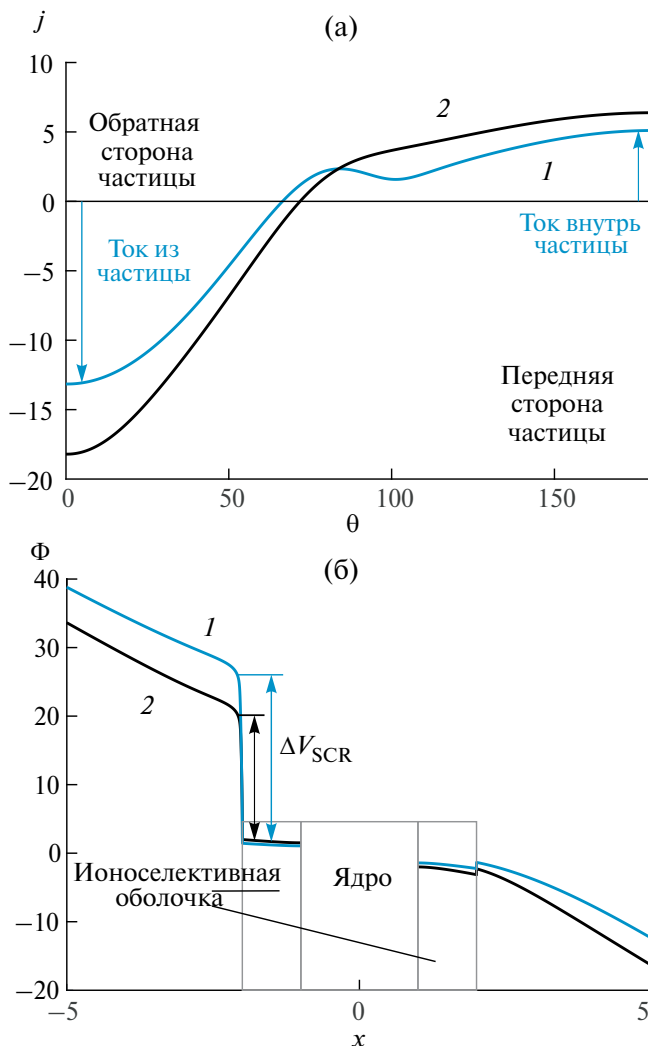


Рис. 3. Распределения (а) тока через поверхность $j^+(\theta)$ и (б) электрического потенциала Φ вдоль оси симметрии $x = r \cos \theta$ при $E_\infty = 5$, $\sigma = 0$ и $L = 1.0$. Кривые 1 — $U_\infty = 0$, кривые 2 — $U_\infty = 50$.

частицы. В то же время с увеличением толщины оболочки увеличивается и падение напряжения в области пространственного заряда, поэтому для возникновения электроконвекции около частиц с тонкими оболочками требуется более сильное поле. Адвекция качественно не влияет на поведение системы: падение напряжения несколько уменьшается, ток увеличивается. Увеличение тока связано с конвективным притоком носителей заряда в область обессоливания. Структура течения не претерпевала качественных изменений даже при $U_\infty = 1000$. Проскальзывание жидкости около оболочки в настоящей работе не рассматривалось, однако можно ожидать, что его вклад также будет количественным, выражаясь, главным образом, в сдвиге порога возникновения неустойчивости влево [25].

Влияние заряда поверхности ядра на описанные выше эффекты оказалось настолько незначительным,

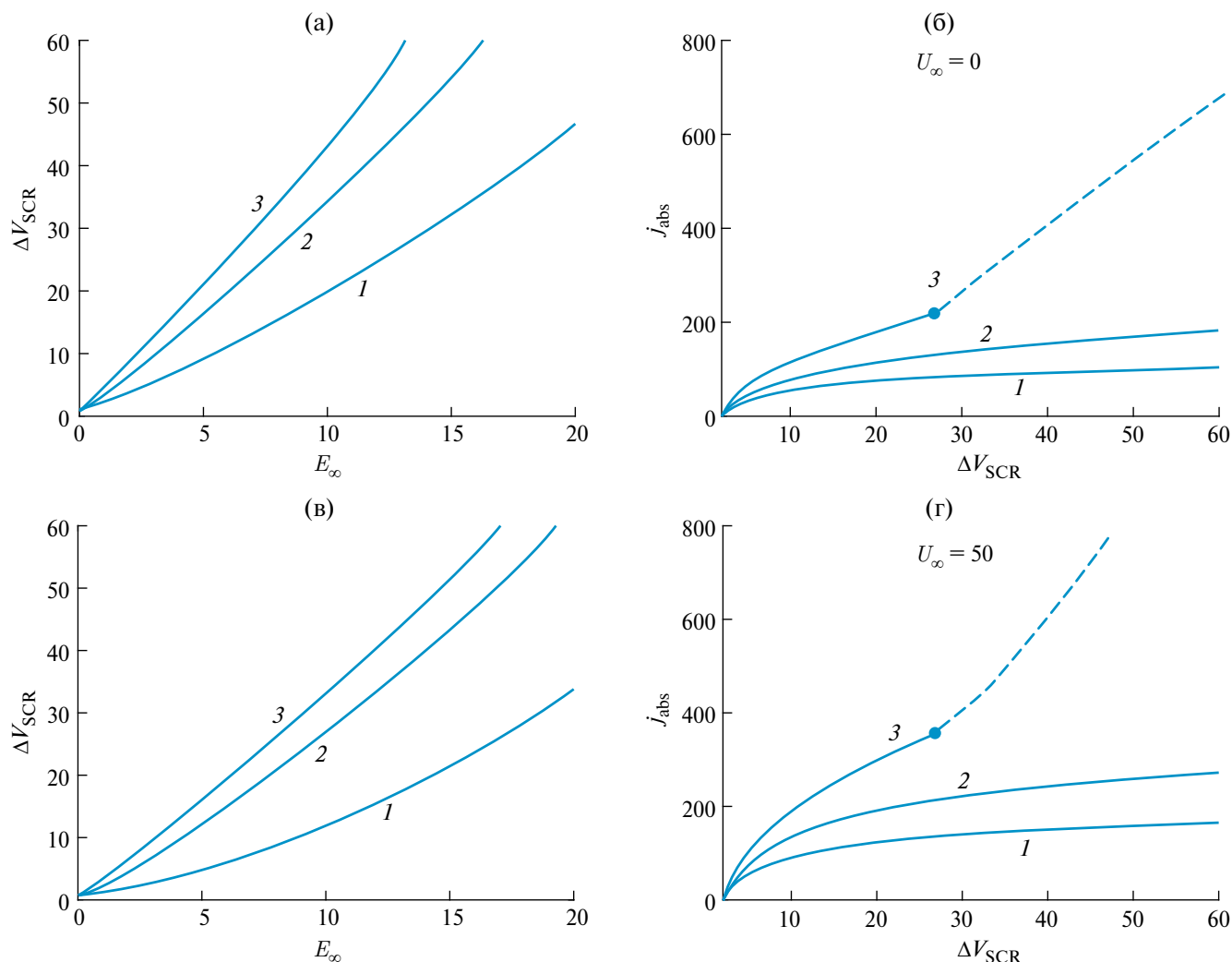


Рис. 4. (а), (в) – зависимость падения напряжения в области пространственного заряда ΔV_{SCR} от напряженности внешнего поля E_∞ ; (б), (г) – зависимость интегрального тока j_{abs} от ΔV_{SCR} . Графики (а) и (б) построены без адвекции, $U_\infty = 0$, графики (в) и (г) – с адвекцией, $U_\infty = 50$. Кривые 1 – $L = 0.1$, кривые 2 – $L = 0.5$, кривые 3 – $L = 1.0$. Во всех случаях $\sigma = 0$. Пунктир соответствует нестационарным режимам (с электроконвекцией), для которых значения тока усредняются по времени.

что на графиках оно не представлено. Сколь-нибудь значительное воздействие отмечено только в случае, когда толщина оболочки мала, а ее заряд противоположен по знаку заряду поверхности ядра. Этот случай изучен авторами в отдельной работе, препринт которой доступен по запросу [26].

В завершение отметим, что при уменьшении абсолютного значения заряда оболочки уменьшается ее селективность и увеличивается проводимость, что приводит к уменьшению ΔV_{SCR} . Как следствие, для возникновения заметной концентрационной поляризации требуется приложить более сильное поле и критическое значение ΔV_{SCR}^* смещается вправо. Тем не менее толщина оболочки и в этом случае определяет, возникнет ли электроконвекция вообще. Здесь необходимо подчеркнуть отличие рассматриваемой постановки от электромембранной системы

с неидеальной мембраной [21]: если в последней проводимость мембраны играет определяющую роль в проводимости всей системы, то в рассматриваемой постановке поток ионов может идти в обход частицы, поэтому проводимость системы определяется проводимостью электролита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты численного моделирования электрокинетики в электролите около сферической диэлектрической микрочастицы, покрытой ионоселективной оболочкой. Показано, что около оболочки, вне зависимости от ее толщины, возникает концентрационная поляризация, но электроконвекция может возникнуть только при достаточно большой толщине оболочки. Прокачка

электролита и заряд на поверхности диэлектрика не оказывают качественного влияния на динамику системы. Результаты работы могут использоваться для разработки методов управления композитными микрочастицами, в том числе биологическими, и для разработки методов исследования структуры таких частиц в микроустройствах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 22-79-10085).

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. *Paillot R. M.* Smoluchowski – Contribution à la théorie de l'endosmose électrique et de quelques phénomènes corrélatifs (Bulletin de l'Académie des Sciences de Cracovie, mars 1903) // *J. Phys.: Theor. Appl.* 1904. V. 3. № 1. P. 912.
<https://doi.org/10.1051/jphysap:019040030091201>
2. *Mohammadi R., Afsaneh H., Rezaei B., Zand M.M.* On-chip dielectrophoretic device for cancer cell manipulation: A numerical and artificial neural network study // *Biomicrofluidics*. 2023. V. 17. P. 024102.
<https://doi.org/10.1063/5.0131806>
3. *Духин С.С., Дерягин Б.В.* Электрофорез. М.: Наука. 1976.
4. *Schnitzer O., Yariv E.* Strong-field electrophoresis // *J. Fluid Mech.* 2012. V. 701. P. 333–351.
<https://doi.org/10.1017/jfm.2012.161>
5. *Schnitzer O., Zeyde R., Yavneh I., Yariv E.* Weakly nonlinear electrophoresis of a highly charged colloidal particle // *Phys. Fluids*. 2013. V. 25. № 5. P. 052004.
<https://doi.org/10.1063/1.4804672>
6. *Schnitzer O., Yariv E.* Nonlinear electrophoresis at arbitrary field strengths: small-Dukhin-number analysis // *Phys. Fluids*. 2014. V. 26. № 12. P. 122002.
<https://doi.org/10.1063/1.4902331>
7. *Tottori S., Misiunas K., Keyser U.F., Bonthuis D.J.* Nonlinear electrophoresis of highly charged nonpolarizable particles // *Phys. Rev. Lett.* 2019. V. 123. № 1. P. 014502.
<https://doi.org/10.1103/physrevlett.123.014502>
8. *Khair A.S.* Nonlinear electrophoresis of colloidal particles // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2022. V. 59. P. 101587.
<https://doi.org/10.1016/j.cocis.2022.101587>
9. *Dukhin S.S.* Electrokinetic phenomena of the second kind and their applications // *Adv. Colloid Interface Sci.* 1991. V. 35. P. 173–196.
[https://doi.org/10.1016/0001-8686\(91\)80022-c](https://doi.org/10.1016/0001-8686(91)80022-c)
10. *Yariv E.* Migration of ion-exchange particles driven by a uniform electric field // *J. Fluid Mech.* 2010. V. 655. P. 105–121.
<https://doi.org/10.1017/s0022112010000716>
11. *Frants E.A., Ganchenko G.S., Shelistov V.S., Amiroudine S., Demekhin E.A.* Nonequilibrium electrophoresis of an ion-selective microgranule for weak and moderate external electric fields // *Phys. Fluids*. 2018. V. 30. № 2. P. 022001.
<https://doi.org/10.1063/1.5010084>
12. *Mishchuk N.A., Takhistov P.V.* Electroosmosis of the second kind // *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 1995. V. 95. № 2–3. P. 119–131.
[https://doi.org/10.1016/0927-7757\(94\)02988-5](https://doi.org/10.1016/0927-7757(94)02988-5)
13. *Ganchenko G.S., Frants E.A., Shelistov V.S., Nikitin N.V., Amiroudine S., Demekhin E.A.* Extreme nonequilibrium electrophoresis of an ion-selective microgranule // *Phys. Rev. Fluid.* 2019. V. 4. № 4. P. 043703.
<https://doi.org/10.1103/physrevfluids.4.043703>
14. *Ganchenko G.S., Frants E.A., Amiroudine S., Demekhin E.A.* Instabilities, bifurcations, and transition to chaos in electrophoresis of charge-selective microparticle // *Phys. Fluids*. 2020. V. 32. № 5. P. 054103.
<https://doi.org/10.1063/1.5143312>
15. *Kłodzińska E., Szumski M., Dziubakiewicz E., Hryniewicz K., Skwarek E., Janusz W., Buszewski B.* Effect of zeta potential value on bacterial behavior during electrophoretic separation // *Electrophoresis*. 2010. V. 31. № 9. P. 1590–1596.
<https://doi.org/10.1002/elps.200900559>
16. *Polaczyk A.L., Amburgey J.E., Alansari A., Poler J.C., Propato M., Hill V.R.* Calculation and uncertainty of zeta potentials of microorganisms in a 1:1 electrolyte with a conductivity similar to surface water // *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2020. V. 586. P. 124097.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124097>
17. *Maurya S.K., Gopmandal P.P., Ohshima H., Duval J.F.L.* Electrophoresis of composite soft particles with differentiated core and shell permeabilities to ions and fluid flow // *J. Colloid Interface Sci.* 2020. V. 558. P. 280–290.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.09.118>
18. *Ohshima H.* Approximate analytic expressions for the electrophoretic mobility of spherical soft particles // *Electrophoresis*. 2021. V. 42. № 21–22. P. 2182–2188.
<https://doi.org/10.1002/elps.202000339>

19. *Schnitzer O., Yariv E.* Streaming-potential phenomena in the thin-Debye-layer limit. Part 3. Shear-induced electroviscous repulsion // *J. Fluid Mech.* 2016. V. 786. P. 84–109.
<https://doi.org/10.1017/jfm.2015.647>
20. *Франц Е.А., Шелистов В.С., Ганченко Г.С., Горбачева Е.В., Алексеев М.С., Демехин Е.А.* Электрофорез диэлектрической частицы в сильном электрическом поле // *Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества*. 2021. Т. 18. № 4. С. 33–40.
<https://doi.org/10.31429/vestnik-18-4-33-40>
21. *Ганченко Г.С., Калайдин Е.Н., Чакраборти С., Демехин Е.А.* Гидродинамическая неустойчивость при омических режимах в несовершенных электрических мембранах // *Доклады Академии наук*. 2017. Т. 474. № 3. С. 296–300.
<https://doi.org/10.7868/s0869565217150063>
22. *Maduar S.R., Belyaev A. V., Lobaskin V., Vinogradova O.I.* Electrohydrodynamics near hydrophobic surfaces // *Phys. Rev. Lett.* 2015. V. 114. № 11. P. 118301.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.118301>
23. *Nikitin N.V.* Third-order-accurate semi-implicit Runge-Kutta scheme for incompressible Navier-stokes equations // *Int. J. Numer. Methods Fluids*. 2006. V. 51. № 2. P. 221–233.
<https://doi.org/10.1002/fld.1122>
24. *Demekhin E.A., Nikitin N.V., Shelistov V.S.* Direct numerical simulation of electrokinetic instability and transition to chaotic motion // *Phys. Fluids*. 2013. V. 25. № 12. P. 122001.
<https://doi.org/10.1063/1.4843095>
25. *Shelistov V.S., Demekhin E.A., Ganchenko G.S.* Electrokinetic instability near charge-selective hydrophobic surfaces // *Phys. Rev. E*. 2014. V. 90. № 1. P. 013001.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.90.013001>
26. *Ганченко Г.С., Шелистов В.С., Демехин Е.А.* Физика движения композитной микрочастицы с тонкой ионоселективной оболочкой во внешнем электрическом поле // *Письма в ЖЭТФ* (готовится к отправке).

ELECTROCONVECTION NEAR TWO-LAYER COMPOSITE MICROPARTICLES

G. S. Ganchenko, V. S. Shelistov, E. A. Demekhin

This paper presents the results of a numerical simulation of an electrolyte solution behavior near a spherical dielectric microparticle covered with a homogeneous ion-selective shell under the influence of an external electric field. The particle is assumed to be stationary, and the electrolyte either stays still or is pumped externally with a constant velocity in absence of the electric field. The field, in turn, generates electroosmotic flow near the particle's surface. It is shown that concentration polarization can occur near the particle, whereas electrokinetic instability only occurs near particles with a sufficiently thick shell. When the particle's surface charge is opposite to the one of its shell, non-stationary regimes may be observed when the shell is thin enough.

Keywords: electrophoresis, electroosmosis, composite particle, concentration polarization, instability, numerical simulation

УДК 541.64:541.18

ПОЛИМЕРНЫЕ ГЕЛИ СФЕРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ, СОДЕРЖАЩИЕ СУЛЬФОНАТНЫЕ ГРУППЫ: СИНТЕЗ И АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

© 2025 г. С. Г. Лаишевкина, Л. М. Друян, О. Д. Якобсон, Е. М. Иванькова,
Б. М. Шабсельс, Н. Н. Шевченко*

*Филиал федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики
им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» — Институт
высокомолекулярных соединений,*

Большой пр. В.О., 31, Санкт-Петербург, 199004, Россия

**e-mail: natali.shevchenko29@gmail.com*

Поступила в редакцию 02.09.2024 г.

После доработки 19.09.2024 г.

Принята к публикации 22.09.2024 г.

Синтезированы пористые сшитые полиэлектролитные микросферы диаметром от 1 до 5 мкм либо с применением в качестве функционального мономера пара-стиролсульфоната, либо смеси сомономеров пара-стиролсульфоната и винилацетата. Содержание сульфонатных групп в полученных полиэлектролитных микросферах составляет более 2 ммоль/г. Показано, что введение гидрофобного сомономера существенно увеличивает степень набухания полиэлектролитных микросфер. Найдено, что величина адсорбции модельных соединений (фуксин, метиленовый синий) превышает концентрацию сульфонатных групп. Морфология, структура поверхностного слоя полиэлектролитных микросфер изучены методом оптической и растровой электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, удельная поверхность определена методом БЭТ.

Ключевые слова: полиэлектролитные микросферы, гидрогели, адсорбция лекарственных веществ

DOI: 10.31857/S0023291225010031, **EDN:** UTAПVR

ВВЕДЕНИЕ

Современная медицина и фармакология представляют собой динамично развивающиеся области, направленные на внедрение инновационных технологий и улучшение методов диагностики и лечения. Одной из ключевых задач в этих сферах является целенаправленная/адресная доставка лекарственных веществ (ЛВ) преимущественно к зонам очагов воспалений, в результате значительно снижаются нежелательные реакции организма на используемые препараты ЛВ и уменьшается их дозировка. Кроме того, такие системы доставки могут постепенно высвобождать действующее вещество, что позволяет уменьшить кратность введения препарата и повысить эффективность лечения [1]. Наиболее перспективными материалами для разработки систем доставки ЛВ являются полимеры, которые могут быть представлены в виде частиц [2–4], капсул [5], гидрогелей [6], дендримеров [7] и др. При этом именно гидрогели вызывают особый интерес у исследователей, занимающихся разработкой систем доставки

лекарственных веществ. Они характеризуются высоким содержанием воды, биосовместимостью и требуемыми механическими свойствами. Кроме того, существующие знания позволяют синтезировать гидрогели в макро-, микро- и наномасштабах. Согласно литературным данным, именно микро- и наногели обладают наибольшим потенциалом в области разработки систем доставки лекарств [8–10].

Полимерные системы доставки ЛВ можно разделить на две большие группы: био- и небиоразлагаемые композиции, выбор между которыми зависит от конкретных клинических требований и типа ЛВ. Небиоразлагаемые системы часто применяются в области рентгенохирургии в качестве эмболизаторов [6], в стоматологии как стоматологические реставрационные материалы [4] или универсальные имплантируемые системы доставки ЛВ [11]. Распространенными полимерами для небиоразлагаемых систем доставки ЛВ являются полиметилметакрилат [12, 13], полиэтиленвинилацетат [14], поливиниловый спирт [15], а также сополимеры на их основе. В последнее время, помимо ранее упомянутых полимеров, объектом

активных исследований в сфере адресной доставки ЛВ также становятся и полиэлектролиты [5, 16]. Это обусловлено их уникальными свойствами: высокая адсорбционная емкость и способность к ионному обмену [17]. Именно это особенно интересно для формул с пролонгированным высвобождением, где диффузия лекарственного вещества ограничивается ионным обменом между ЛВ с ионногенными группами и полиэлектролитами.

Полианионы содержат отрицательно заряженные ионогенные группы — SO_3^- (COO^-). Они демонстрируют свою эффективность в доставке катионных ЛВ, что подтверждается рядом примеров: полистиролсульфонат для доставки фосфат лигустразина для лечения различных заболеваний глаз [3] или частицы CaCO_3 , покрытые поливинилсульфонатом или декстрансульфонатом, для доставки гидрохлорида доксорубина для терапии рака [18]. Оказалось, что модификация частиц CaCO_3 декстрансульфонатом является наиболее оптимальным при последующем исследовании таких частиц *in-vivo*. Кроме того, полианионы могут использоваться для доставки гормонов, таких как инсулин [2].

Тем не менее синтез микросфер на основе полиэлектролитов — это не простая задача. Большинство опубликованных статей используют сульфирование полистирольных частиц [19, 20] для формирования в их структуре сульфонатных групп, однако морфология, электроповерхностные свойства или набухание таких микросфер в растворителях значительно разнятся по сравнению с микросферами, полученными с использованием в качестве функционального мономера пара-стиролсульфоната. Другой распространенный метод получения микросфер с сульфонатными группами — это многостадийный синтез, включающий в себя защиту сульфонатных групп, синтез гидрофобных микросфер и снятие защиты [21, 22]. Несмотря на высокое содержание сульфонатных групп в конечных микросферах, такой метод достаточно сложен, а некоторые этапы характеризуются низким выходом или образованием нестабильных соединений. Поэтому наиболее перспективным методом является синтез микросфер на основе коммерчески доступных мономеров с сульфонатными группами в процессе обратной эмульсионной полимеризации.

Таким образом, сшитые системы на основе полианионов могут быть перспективны в качестве биоразлагаемых систем доставки ЛВ. В связи с этим необходимо изучать механизмы сорбции и десорбции лекарственных веществ на полиэлектролитные микросферы. В рамках настоящей работы мы синтезировали сшитые гидрогелевые микросферы на основе полистиролсульфоната и его сополимера с винилацетатом с целью изучить их возможность сорбировать катионные формы лекарственных препаратов на примере фуксина и метиленового синего. В работе определены оптимальные условия получения

полимерных микросфер методом обратной эмульсионной полимеризации, а также рассмотрено влияние сомономера винилацетата на сорбционную способность синтезированных частиц. Структурные характеристики всех полимерных микросфер были исследованы с использованием методов ИК-спектроскопии, оптической и растровой электронной микроскопии, а также методом БЭТ. Результаты показали, что синтезированные микросферы обладают развитой удельной поверхностью и высоким содержанием сульфонатных групп (более 2 ммоль/г), большая часть которых локализуется в объеме микросфер. Данные значения на порядок превышают значения концентрации поверхностных сульфонатных групп для полистирольных микросфер (получены после их сульфирования). При этом введение винилацетата в качестве сомономера снижает содержание сульфонатных групп, что, в свою очередь, ухудшает их сорбционные свойства в отношении фуксина и метиленового синего.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Синтез частиц проводили с использованием следующих реактивов: натриевая соль стиролсульфоната (ССт) (Sigma Aldrich, Германия), *N,N'*-метилен-бис-акриламид (МБА) (ООО «Вектон», Россия), винилацетат (ООО «Вектон», Россия), персульфат калия ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) (ООО «Вектон», Россия), Span 80 (Sigma Aldrich, Германия), Tween 80 (Sigma Aldrich, Германия). Винилацетат очищали вакуумной перегонкой по стандартной методике, персульфат калия очищали перекристаллизацией из воды. Другие мономеры и эмульгаторы использовали без предварительной очистки. Для исследования частиц использовали NaCl , HCl , NaOH , этанол (ООО «Вектон», Россия), циклогексан (АО «ЛенРеактив, Россия) без предварительной очистки. Фуксин (ООО «Вектон», Россия) и метиленовый синий (ООО «Вектон», Россия) использовали без предварительной очистки.

Синтез частиц полистиролсульфоната

Синтез полимерных частиц проводили в трехгорлой колбе, оснащенной верхнеприводной мешалкой и обратным холодильником. Сначала в колбе растворяли эмульгатор Span 80 в 12 мл циклогексана при температуре 50°C. Параллельно готовили раствор реагентов в воде, последовательно растворяя на ультразвуковой бане при температуре 50°C Tween 80, ССт (1.98 г), винилацетат (0–10 масс. % от ССт-Na), МБА (50 масс. % от общего содержания мономеров) и $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (3 масс. % от общего содержания мономеров). Количество эмульгаторов составляло 5 масс. % от общего содержания эмульсии (мономеры и растворители), соотношение Tween 80/Span 80 составляло

16/84. Сразу после растворения $K_2S_2O_8$ приготовленный раствор вносили в трехгорлую колбу. Образовавшуюся эмульсию перемешивали в течение 30 минут со скоростью 600 об/мин при температуре 50°C для достижения равновесия. Затем температуру повышали до 70°C и продолжали реакцию в течение 4 часов при постоянном перемешивании. Непрореагировавшие мономеры, эмульгатор и циклогексан удаляли центрифугированием в течение 30 минут при 10 000 об/мин (Centrifuge 5804, Eppendorf, Германия), редиспергируя осажденные частицы в водно-спиртовой смеси.

Определение размера и формы частиц

Размер и форму частиц определяли методами оптической и растровой электронной микроскопии (РЭМ). Оптическую микроскопию проводили с помощью оптического микроскопа (МИКМЕД-5, Россия), оборудованного линзами с увеличением $\times 100$ и $\times 40$. Для исследования готовили дисперсию частиц в воде, после чего ее наносили на предметное стекло и производили съемку частиц в набухшем состоянии. РЭМ проводили на растровом электронном микроскопе SUPRA 55 VP (Германия). Для проведения РЭМ высушенные образцы наносили на стеклянные подложки, после чего их покрывали Au/Pd. Расчет диаметра микросфер производили с использованием программы Image J.

Определение содержания сульфонатных групп

Определение содержания сульфонатных групп проводили методом кондуктометрического титрования и путем измерения ионообменной емкости. Измерение ионообменной емкости проводили по стандартной методике, для этого 0.3 г частиц диспергировали в 10 мл HCl (0.5 н.) и выдерживали в течение 24 часов, после чего частицы промывали (избыток кислоты удаляли центрифугированием) и сушили с помощью лиофильной сушилки. Затем частицы диспергировали в 20% водном растворе NaCl и выдерживали в течение 24 часов. Выделившуюся в результате ионного обмена кислоту под током аргона оттитровывали водным раствором NaOH (0.01 н.) в присутствии индикатора фенолфталеина.

Кондуктометрическое титрование проводили в токе аргона с использованием 0.1% масс. дисперсии частиц. Для этого в дисперсию вносили известный избыток HCl (0.01 н.), после чего внесенную HCl и сульфонатные группы оттитровывали водным раствором NaOH (0.01 н.), снимая значения электропроводности дисперсии с помощью кондуктометра SevenMulti (MetlerToledo, Швейцария).

Определение удельной поверхности частиц

Удельную поверхность частиц измеряли с помощью анализатора поверхности NOVA 1200e (Quantachrome, США). Перед началом измерений проводили дегазацию образца в токе азота при пониженном давлении.

ИК-спектроскопия

Исследование спектральных характеристик синтезированных образцов проводили методом ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения. ИК-спектры снимали на ИК-спектрометре IR-Affinity-1S (Shimadzu, Япония) с алмазной призмой. Все спектры представляют собой среднее значение 32 сканирований, проведенных в диапазоне волновых чисел 20 000–600 см^{-1} .

Определение сорбции фуксина и метиленового синего

Определение сорбционной способности синтезированных микросфер в отношении фуксина и метиленового синего (МС) проводили спектрофотометрическим методом. Для этого 1.1–4.3 мг синтезированных частиц выдерживали в водном растворе фуксина или метиленового синего с концентрацией $4.8 \cdot 10^{-5}$ до $1.45 \cdot 10^{-3}$ моль/л в течение 1.5 часов. После чего частицы осаждали с помощью центрифугирования, а растворы супернатанта с несорбированным фуксином/МС изучали методом оптической спектроскопии в видимой области ($\lambda = 542$ нм и $\lambda = 662$ нм для фуксина и МС). Концентрацию фуксина и МС определяли с помощью предварительно построенной калибровочной прямой.

Анализ экспериментальных данных по сорбционной ёмкости в отношении ЛВ проводили с помощью моделей Ленгмюра и Фрейндлиха. Для этого строили линейные изотермы и рассчитывали параметры по формулам (1) и (2) для моделей Ленгмюра и Фрейндлиха, соответственно.

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{C_e \cdot K_L} \cdot \frac{1}{q_{\text{макс}}} + \frac{1}{q_{\text{макс}}}, \quad (1)$$

где q – величина адсорбции, моль/г; $q_{\text{макс}}$ – максимальная величина адсорбции, моль/г; K_L – константа Ленгмюра, г/ммоль; C_e – равновесная концентрация, моль/г.

$$\ln q = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e, \quad (2)$$

где q – величина адсорбции, моль/г; K_F – константа Фрейндлиха (при $C = 1$ моль/л K_F равна $q_{\text{макс}}$); $1/n$ – константа (адсорбционный показатель, зависящий от температуры и природы адсорбента).

Кроме того, для модели Ленгмюра по формуле (3) был рассчитан параметр R_L – коэффициент разделения (параметр равновесия).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0}, \quad (3)$$

где C_0 – начальная концентрация абсорбата, моль/г.

Оценку применимости теоретической модели изотерм адсорбции к полученным экспериментальным данным проводили на основе коэффициента детерминации (R^2), рассчитанного в программном обеспечении Origin 2019.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Синтез микросфер

В работе были синтезированы полиэлектролитные частицы, перспективные для сорбции лекарственных препаратов. Цель данной работы состояла в исследовании сорбционных свойств микросфер на основе сшитого полистиролсульфоната в отношении катионных лекарственных веществ. Полиэлектролитные частицы были синтезированы методом обратной эмульсионной сополимеризации ССт-Na и МБА, а также сополимеризации ССт-Na, МБА и винилацетата (П(ССт-ВА)) (табл. 1). Полистиролсульфонат (ПСССт) – биосовместимый полимер, который применяется для лечения гиперкалиемии. Введение в реакционную систему сшивающего агента МБА было необходимо для формирования сшитых полимерных цепей, чтобы предотвратить их растворимость в водной фазе. Винилацетат использовали с целью формирования гидрофобных участков в структуре полимерной цепи, что может улучшить взаимодействие микросфер с нерастворимыми в воде ЛВ. Кроме того, винилацетат позволит сформировать в структуре полимера звенья поливинилового спирта (за счет дальнейшего гидролиза звеньев поливинилацетата). Звенья поливинилового спирта способствуют улучшению мукоадгезивных свойств полимерных микросфер, что важно при использовании микросфер в качестве эмболизатов или универсальных имплантируемых систем доставки ЛВ. В качестве дисперсионной среды был выбран циклогексан. При проведении реакции важное значение имеет устойчивость образующейся эмульсии.

Поэтому в качестве эмульгирующей системы были выбраны эмульгаторы Span 80 и Tween 80. Span 80 обладает низким значением гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) (4.3), что позволяет эффективно стабилизировать капли мономеров в масляной фазе. Вспомогательный эмульгатор Tween 80 со значением ГЛБ 15 обеспечивал равномерное распределение полярных веществ в водной фазе и улучшал стабильность эмульсий за счет уменьшения коалесценции капель. Кроме того, гидрофобные хвосты данных эмульгаторов идентичны, а гидрофильная головка сильно отличается по размерам (рис. 1), в результате чего они имеют максимальный синергетический эффект [23]. Кроме того, согласно исследованию [24], наиболее эффективная стабилизация эмульсий наблюдается при введении эмульгаторов в разные фазы (липофильный – в масляную, гидрофильный – в воду). В этом случае после смешения фаз отсутствует этап диффузии поверхностно-активного вещества (ПАВ) в водную фазу, наоборот, молекулы ПАВ сразу ориентируются на границе раздела фаз в нужном направлении, что обеспечивает формирование более плотного слоя на границе раздела фаз. Поэтому в данной работе ПАВ вводили в различные фазы и после смешения выдерживали 30 минут для установления равновесия.

Образовавшиеся эмульсии представляли собой коллоидные системы белого цвета. После установления равновесия температуру увеличивали до 70°C для начала реакции полимеризации. Через два часа протекания реакции наблюдалось резкое увеличение вязкости системы, что, вероятно, связано с высоким содержанием набухшего в воде полимера относительно

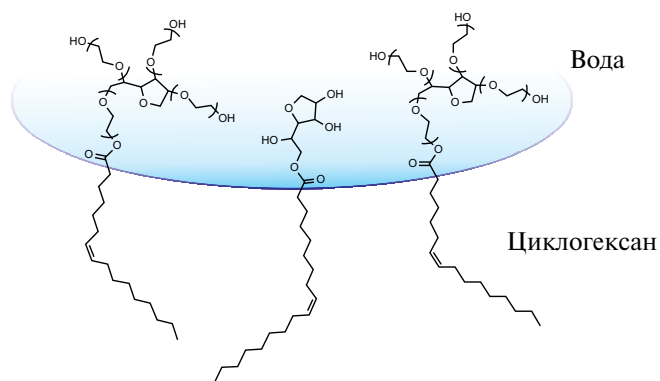


Рис. 1. Схематическое расположение эмульгаторов на границе раздела фаз вода-циклогексан.

Таблица 1. Состав мономерной смеси

N	Конц. мон-ов, моль/л	ССт-Na: МБА, мол. %	Винилацетат, масс. %	Эмульгатор		
				Tween 80/ Span 80	Содержание, масс. %	ГЛБ
ПСССт	2	60:40	—	16/84	5	6
П(ССт-ВА)	2	60:40	10	16/84	5	6

объема водной фазы. В результате синтеза формировались гидрогелевые сферические микросферы диаметром 1–5 мкм в набухшем состоянии (рис. 2), о чем свидетельствовали фотографии оптической микроскопии (рис. 3а, г). Введение винилацетата способствовало образованию частиц с более узким распределением частиц по размерам, что может быть связано с незначительным увеличением количества эмульгаторов в системе, зависимым от массы вводимых сомономеров. Кроме того, синтезированные микросферы обладали большой удельной поверхностью, значение удельной поверхности для микросфер ПССт и П(ССт-со-ВА) составило 2.09 и 2.23 м²/г, соответственно. Однако стоит отметить, что такой размер микросфер подходит не для всех способов доставки лекарств. Известно, что при оральном

использовании частиц полистиролсульфоната частицы размером менее 5 мкм могут абсорбироваться через слизистую оболочку и откладываться в тканях системы мононуклеарных фагоцитов.

Размер и форма полимерных частиц на основе ПССт и сополимера П(ССт-со-ВА) также были исследованы методом растровой электронной микроскопии. По фотографиям видно, что все частицы имеют сферическую форму. При этом размер частиц на фотографиях РЭМ (в сухом виде) и оптической микроскопии (набухшем виде) отличается, что подтверждает их гелеподобную структуру. Кроме того, степень набухания частиц на основе сшитых ПССт и сополимера П(ССт-со-ВА) составила ~20% и 95%, соответственно. Степень набухания П(ССт-со-ВА) выше по сравнению со степенью набухания ПССт,

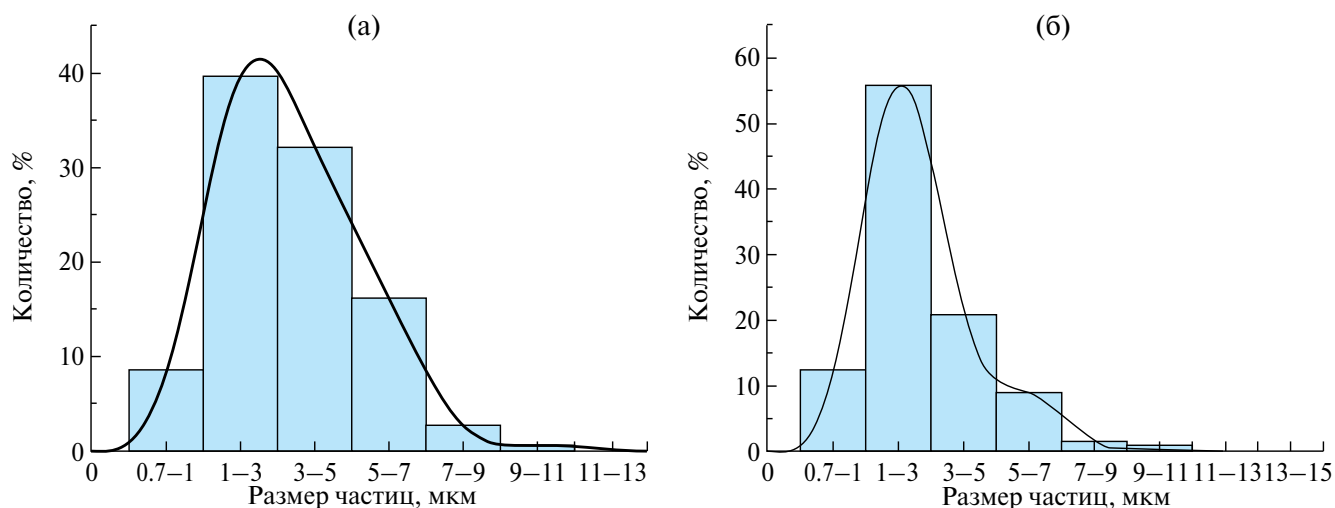


Рис. 2. Распределение частиц по размерам для частиц ПССт (а) и сополимера П(ССт-со-ВА) (б).

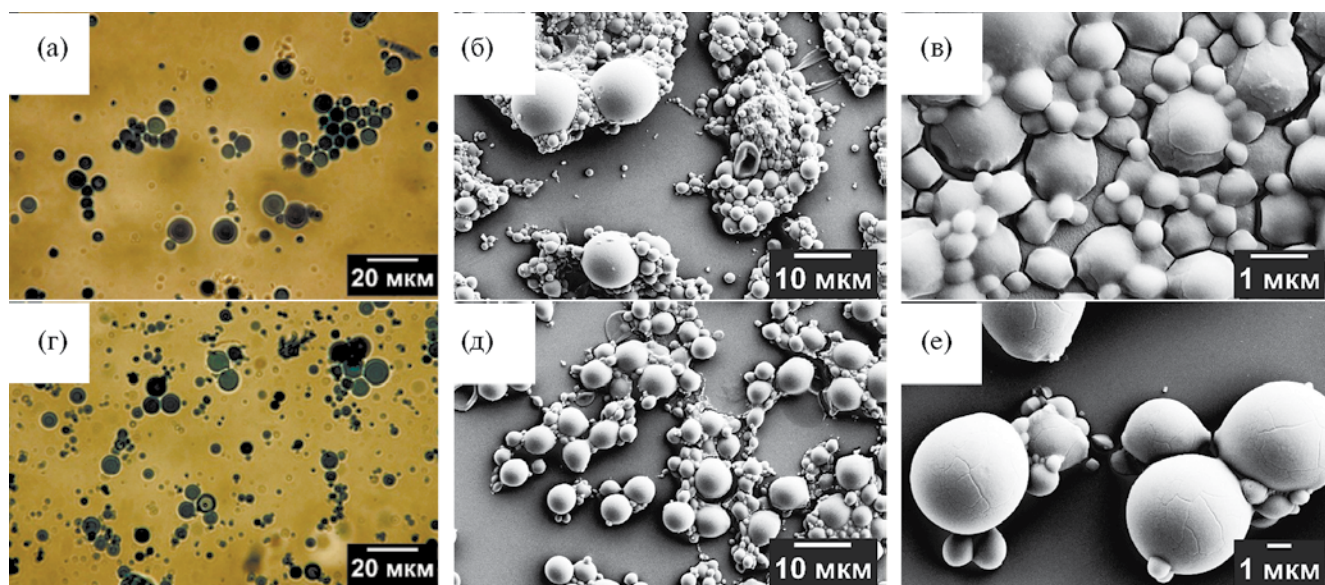


Рис. 3. Микрофотографии оптической микроскопии частиц ПССт (а) и П(ССт-со-ВА) (г); микрофотографии РЭМ-частиц ПССт (б, в) и частиц сополимера П(ССт-со-ВА) (д, е).

несмотря на то, что содержание МБА в условиях для синтеза микросфер П(ССт-со-ВА) выше на 10 масс. %. Введение ВА могло повлиять на гомогенность фазы на границе раздела фаз вода-циклогексан, что отразилось на том, как МБА располагается в структуре полимерной сетки. Результаты ИК-спектроскопии (рис. 4) показали, что в структуре полимера присутствуют винильные группы МБА, которые не участвовали в реакции полимеризации. Учитывая это, можно предположить, что сшивающий агент встраивается в полимерную цепь только одной винильной группой.

ИК-спектроскопия

Анализ химического состава полученных частиц проводили методом ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения. Полученные ИК-спектры для образцов ПССт и сополимера П(ССт-со-ВА) представлены на рис. 4. На содержание в частицах структуры полистиролсульфоната указывают полосы пропускания при 673 см^{-1} , что соответствует $\text{C}-\text{S}$ и $\text{C}-\text{H}$ связям в сульфонатной группе, присоединенной к ароматическому кольцу. Валентные асимметричные колебания при 1179 см^{-1} и валентные симметричные при 1033 см^{-1} также указывают на наличие в структуре группы SO_3^- , замещенной в *пара*-положение, что подтверждается плоскостными колебаниями 1122 см^{-1} и 1007 см^{-1} . Полосы пропускания при 836 см^{-1} и 772 см^{-1} соответствуют деформационным колебаниям $\delta(\text{C}-\text{H})$ ароматического кольца. Полоса пропускания при 1651 см^{-1} намного шире относительно исходных мономеров. Это может быть связано с одновременным перекрыванием валентных колебаний $\nu(\text{C}=\text{C})$ ароматического кольца ПССт и валентных колебаний $\nu(\text{C}-\text{O})$, принадлежащих структуре МБА, с валентными колебаниями $\nu(\text{C}=\text{C})$ винильной группы МБА (полоса пропускания при 1620 см^{-1}). На содержание в частицах МБА также указывает полоса при

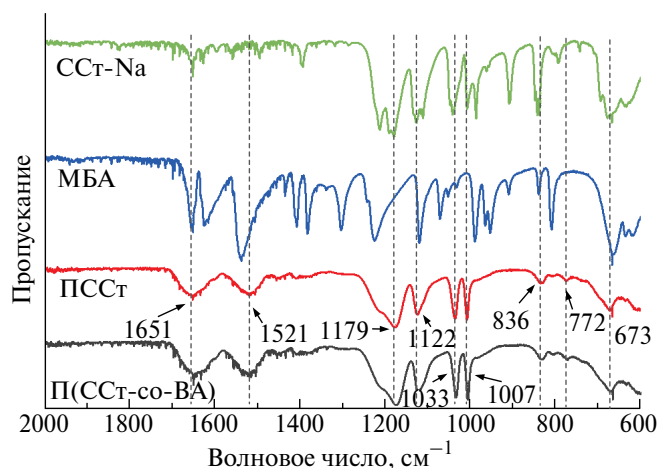


Рис. 4. ИК-спектры ССт-Na (зеленый), МБА (синий) и синтезированных частиц ПССт (красный) и П(ССт-со-ВА) (черный).

1521 см^{-1} , соответствующая деформационным колебаниям $\delta(\text{N}-\text{H})$ [25]. Тем не менее на ИК-спектрах частиц П(ССт-ВА) отсутствуют характерные полосы пропускания при 1018 см^{-1} , 1206 см^{-1} и 1755 см^{-1} , соответствующие колебаниям $\text{C}-\text{O}$, $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{O}$ в структуре ВА. Это может свидетельствовать о том, что содержание в структуре сополимера винилацетата ниже порога чувствительности метода.

Содержание сульфонатных групп

Содержание сульфонатных групп в синтезированных микросферах изучали 2 методами: кондуктометрическим титрованием и измерением ионообменной емкости. Как видно из рис. 5, результаты для двух методов сильно различаются. Гидрогелевая/проницаемая для растворителей структура микросфер способствовала тому, что в ионном обмене участвовали сульфонатные группы, расположенные как на поверхности, так и во всём объеме частиц. Вероятно, вследствие диффузионных ограничений методом кондуктометрического титрования удалось оттитровать только сульфонатные группы, локализованные в поверхностном слое микросфер. В то время как измерение ионообменной ёмкости предполагало длительное выдерживание частиц в водных растворах HCl и NaOH , что позволило исключить диффузионные ограничения и измерить полное содержание доступных к ионному обмену сульфонатных групп. Введение ВА в состав микросфер привело к уменьшению содержания сульфонатных групп на 33 и 24% для кондуктометрического титрования и измерения ионообменной ёмкости, соответственно, что может служить косвенным подтверждением присутствия ВА в структуре сополимера.

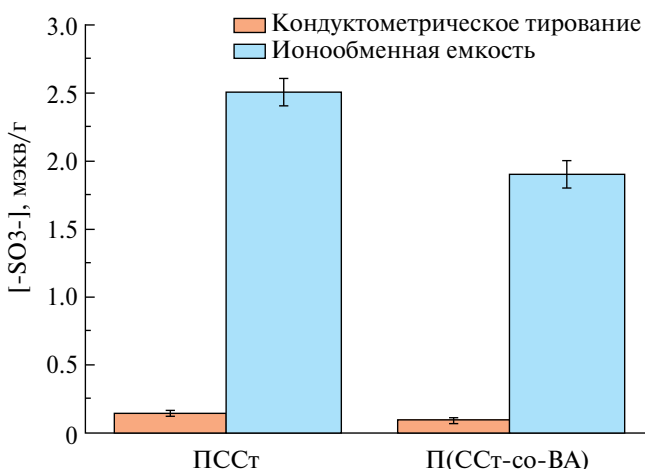


Рис. 5. Содержание сульфонатных групп в синтезированных частицах, определенное методом кондуктометрического титрования (оранжевый) и при измерении ионообменной емкости (голубой).

Адсорбция фуксина и метиленового синего

Для исследования сорбционных свойств синтезированных микросфер были выбраны два лекарственных препарата: метиленовый синий и фуксин. Метиленовый синий является многофункциональным препаратом, обладающим антимикробными свойствами и применяемым для лечения заболеваний мочевыводящих путей, метгемоглобинемии, а также в качестве красителя при различных медицинских манипуляциях. Фуксин также проявляет антимикробные свойства и может использоваться в качестве антисептика для обработки ран и других поверхностей. Эти соединения были выбраны в качестве модельных образцов из-за их положительно заряженной катионной структуры, которая способна взаимодействовать с сульфонатными группами в структуре синтезированных микросфер. Взаимодействие МС и фуксина с частицами осуществлялась за счет ион-ионного взаимодействия (рис. 6), а также за счет других видов связи (водородных, π – π взаимодействий и др.).

Изучение сорбционных свойств синтезированных частиц в отношении МС и фуксина проводили методом спектрофотометрии. На рис. 7 представлены изотермы адсорбции фуксина и МС из водных растворов на синтезированные микросферы ПССт и сополимера П(ССт-со-ВА). Из рисунка видно, что все изотермы относятся к классу L согласно классификации

Чарльза Гильса. Для них характерно возрастание адсорбции с увеличением равновесной концентрации адсорбата и её постепенное приближение к максимальному значению сорбционной ёмкости. Согласно полученным данным, максимальные значения сорбции фуксина через 2 часа равны 3.3 и 2.3 ммоль/г для ПССт и П(ССт-со-ВА), соответственно. Для МС максимальная сорбционная ёмкость через 2 часа составила 2.7 и 2.5 ммоль/г для ПССт и П(ССт-со-ВА), соответственно. Стоит отметить, что полученные значения превышают значение содержания сульфонатных групп, доступных к ион-ионному взаимодействию. В связи с чем можно предположить, что происходит многослойная адсорбция фуксина и МС на синтезированные частицы.

Исследование взаимодействий адсорбент-адсорбат проводилось путем анализа линейных изотерм адсорбции, используя модели Ленгмюра (1) и Фрейндлиха (2). Линейные корреляции изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха представлены на рис. 8. Рассчитанные константы, соответствующие каждой модели, а также коэффициент детерминации, показывающие сходимость теоретических и экспериментальных данных, представлены в табл. 2.

Модель Ленгмюра подразумевает формирование монослоя молекул адсорбата за счет их адсорбции на гомогенной поверхности твердого тела, содержащего конечное число активных центров с равной

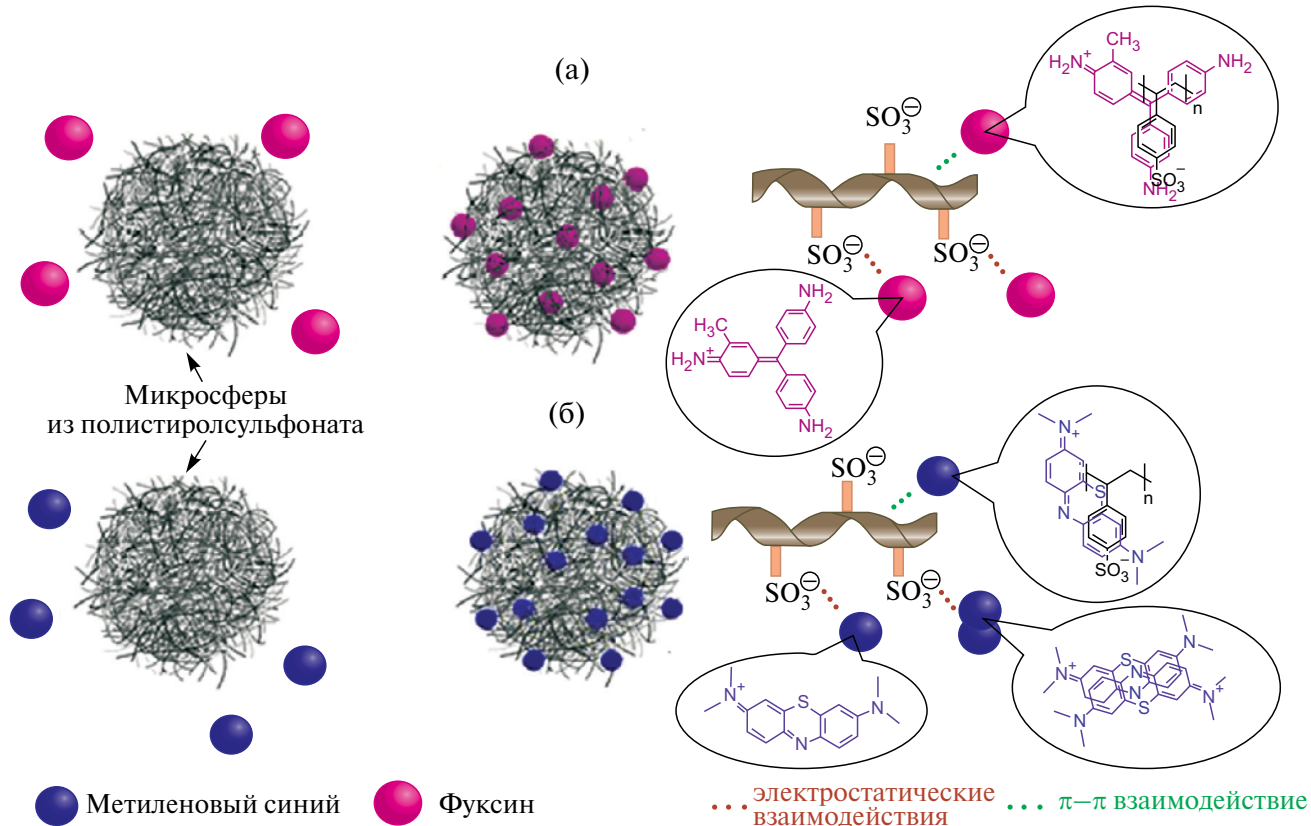


Рис. 6. Схема взаимодействия микросфер с фуксином (а) и метиленовым синим (б).

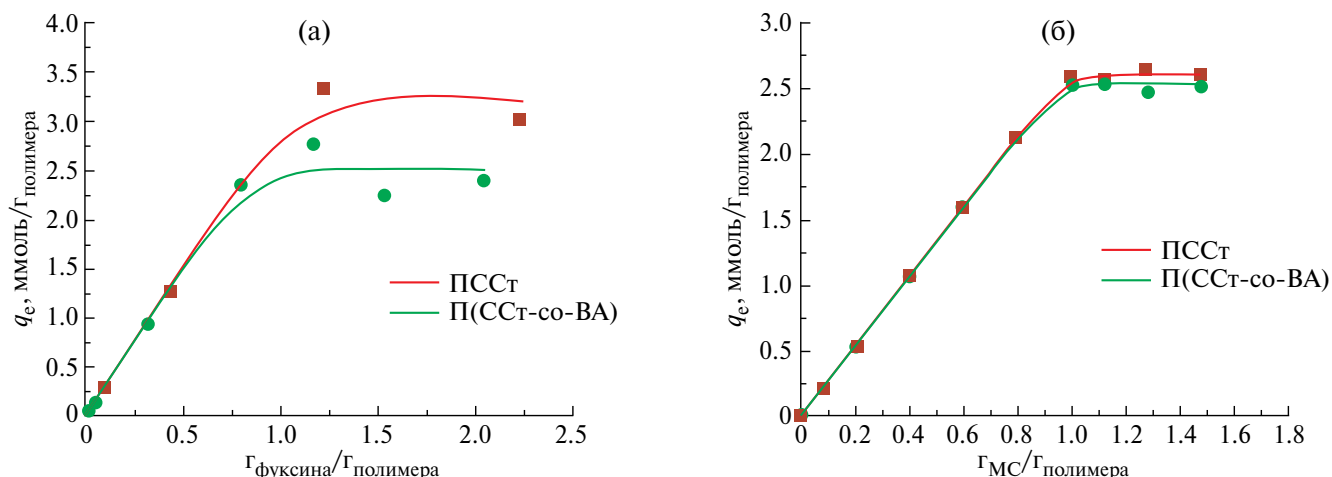


Рис. 7. Изотермы адсорбции фуксина (а) и метиленового синего (б) на синтезированные микросферы.

Таблица 2. Основные параметры моделей изотерм адсорбции фуксина и МС на микросферы ПССт и П(ССт-со-ВА)

Модель	Параметры модели	Фуксин		Метиленовый синий	
		ПССт	П(ССт-со-ВА)	ПССт	П(ССт-со-ВА)
Ленгмюра	$q_{\text{эксп}}, \text{ ммоль/г}$	3.3	2.3	2.7	2.5
	$q_{\text{макс теор}}, \text{ ммоль/г}$	5.2	4.6	10.1	7.6
	$K_L \cdot 10^{-3}$	0.83	0.78	0.29	0.41
	R_L (при 0.25)	0.83	0.84	0.93	0.91
	R^2	0.83	0.86	0.64	0.63
Фрейндлиха	$1/n$	0.86	0.81	0.91	0.88
	$K_F, \text{ ммоль/г}$	2.48	2.02	2.33	1.09
	R^2	0.97	0.95	0.98	0.97

энергией. В то время как модель Фрейндлиха описывает многослойную адсорбцию адсорбата на гомогенной поверхности твердого тела, активные центры которой обладают различной энергией адсорбции. Полученные коэффициенты детерминации для модели Ленгмюра показали низкие значения (0.63–0.86) для всех исследуемых микросфер как для адсорбции в отношении фуксина, так и МС. Это свидетельствует о низкой применимости данной теории к процессам, происходящим при адсорбции. Наиболее подходящей моделью для всех микросфер оказалась модель Фрейндлиха ($R^2 = 0.95\text{--}0.98$). Это свидетельствует о формировании нескольких слоев молекул фуксина и МС как на поверхности, так и в объеме полимерных микросфер. Кроме того, в модели Фрейндлиха параметр $1/n$ является показателем силы и показывает характер протекания адсорбции. При $1/n = 1$ распределение адсорбированных молекул между двумя фазами не зависит от концентрации; при $1/n$, равном 0, адсорбция носит необратимый характер;

при $1/n < 1$ адсорбция благоприятная, а при $1/n > 1$ адсорбция неблагоприятная. Для данной работы показатель $1/n$ во всех случаях был в диапазоне 0.81–0.91, что свидетельствует о благоприятной адсорбции фуксина и МС на синтезированные частицы.

С учетом использования многослойной модели адсорбции Фрейндлиха и увеличенного значения максимальной сорбционной ёмкости относительно содержания сульфонатных групп в синтезированных микросферах, можно предположить, что адсорбция фуксина и МС происходит не только за счет ион-ионных взаимодействий. Возможно, при адсорбции важное значение также имеют другие взаимодействия, например, водородные связи [26] или π – π стэкинг между ароматическими кольцами ЛВ и ароматическим кольцом в структуре ПССт. Кроме того, известно, что МС склонен к самоассоциации и формированию димеров и тримеров [27], поэтому можно предположить, что в адсорбции участвуют не только мономерные молекулы МС, но и димеры

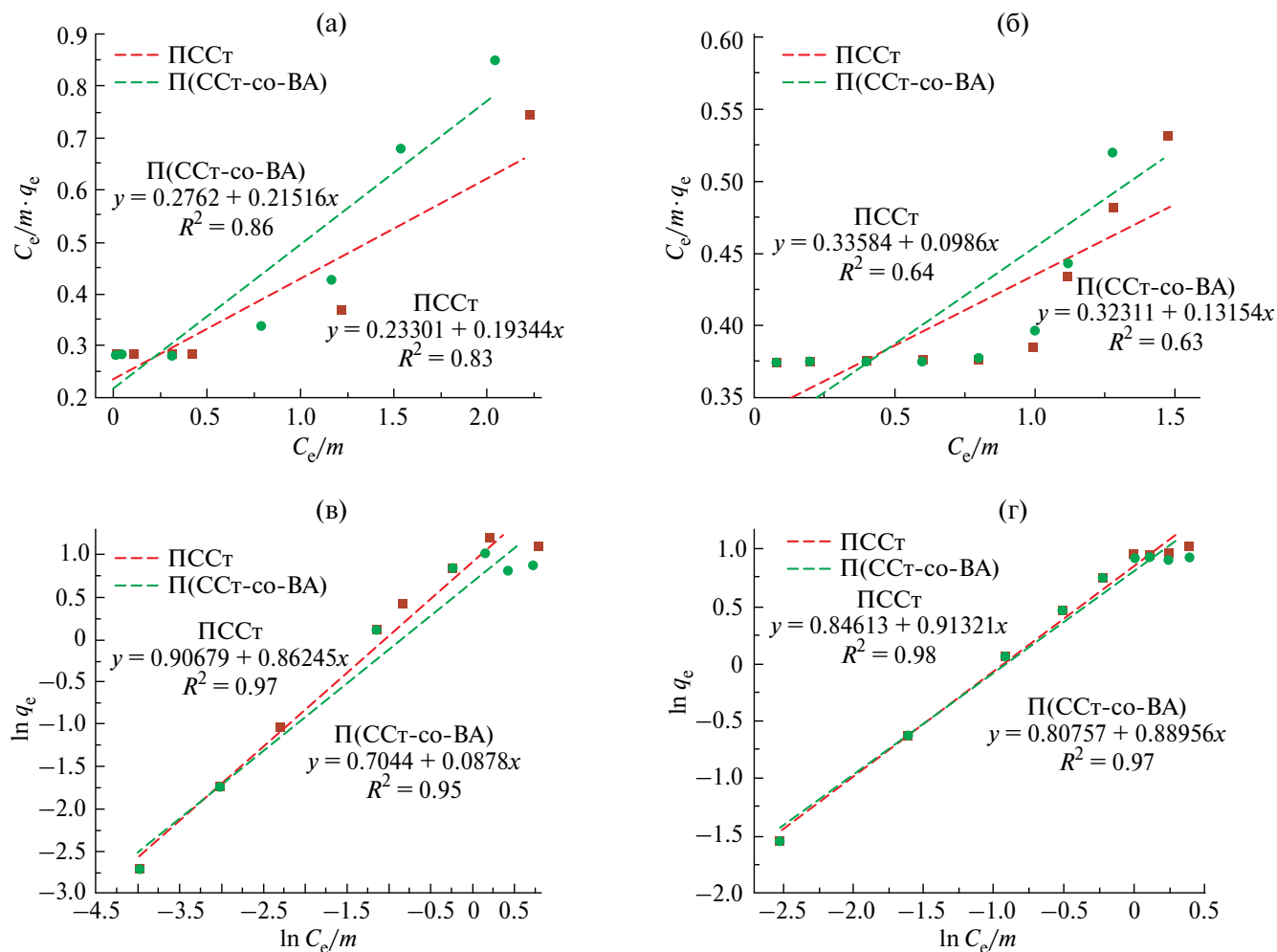


Рис. 8. Линейные корреляции изотерм Ленгмюра для фуксина (а) и метиленового синего (б); линейные корреляции изотерм Фрейндлиха для фуксина (в) и метиленового синего (г)

и тримеры, что может быть причиной такой высокой сорбционной ёмкости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе были синтезированы сшитые микросферы полистиролсульфоната методом обратной эмульсионной полимеризации как с использованием сомомера ВА, так и без него. Было показано, что данным методом формируются микросферы с высоким содержанием сульфонатных групп, которые локализованы как в поверхностном слое, так и в объеме микросфер. Такая локализация сульфонатных групп оказывает влияние на сорбционные свойства микросфер по отношению к модельным катионным хромофорам — фуксину и метиленовому синему. Полученные полиэлектролитные микросферы обладают развитой удельной поверхностью, что подтверждено методом БЭТ. Полученные результаты

свидетельствуют о перспективности полученных полиэлектролитных микросфер для их дальнейшего изучения в качестве носителей ЛВ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках гос. задания (№ 124013000730-3).

СОБЛЮЖДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Adepu S., Ramakrishna S.* Controlled drug delivery systems: current status and future directions // *Molecules*. 2021. V. 26. № 19. P. 5905. <https://doi.org/10.3390/molecules26195905>
2. *Takenaga M., Serizawa Y., Azechi Y., Ochiai A., Kosaka Y., Igarashi R., Mizushima Y.* Microparticle resins as a potential nasal drug delivery system for insulin // *J. Control. Release*. 1998. V. 52. № 1–2. P. 81–87. [https://doi.org/10.1016/S0168-3659\(97\)00193-4](https://doi.org/10.1016/S0168-3659(97)00193-4)
3. *Dong L., Zhang H., Zhang G., Li F., Li M., Wang H., Ye X., Ren X., Zhang J., Peng C., Liu H., Wu L.* Polystyrene sulfonate resin as an ophthalmic carrier for enhanced bioavailability of ligustrazine phosphate controlled release system // *J. Pharm. Sci.* 2024. V. 113. № 9. P. 2786–2794. <https://doi.org/10.1016/j.xphs.2024.07.002>
4. *Imazato S., Kitagawa H., Tsuboi R., Kitagawa R., Thongthai P., Sasaki J.* Non-biodegradable polymer particles for drug delivery: A new technology for “bio-active” restorative materials // *Dent. Mater. J.* 2017. V. 36. № 5. P. 524–532. <https://doi.org/10.4012/dmj.2017-156>
5. *Kalenichenko D., Nifontova G., Karaulov A., Sukhanova A., Nabiev I.* Designing functionalized polyelectrolyte microcapsules for cancer treatment // *Nanomaterials*. 2021. V. 11. № 11. P. 3055. <https://doi.org/10.3390/nano11113055>
6. *Кедик С.А., Суслов В.В., Шняк Е.А., Домнина Ю.М.* Гелеобразующие полимеры для создания жидких эмболизатов // *Разработка и регистрация лекарственных средств*. 2017. V. 21. № 4. P. 56–63.
7. *Wang J., Li B., Qiu L., Qiao X., Yang H.* Dendrimer-based drug delivery systems: history, challenges, and latest developments // *J. Biol. Eng.* 2022. V. 16. № 18. P. 18. <https://doi.org/10.1186/s13036-022-00298-5>
8. *de Lima C.S.A., Balogh T.S., Varca J.P.R.O., Varca H.C., Lugão A.B., Camacho-Cruz L.A., Bucio E., Kadlubowski S.S.* An updated review of macro, micro, and nanostructured hydrogels for biomedical and pharmaceutical applications // *Pharmaceutics*. 2020. V. 12. № 10. P. 970. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics12100970>
9. *Wechsler M.E., Stephenson R.E., Murphy A.C., Oldenkamp H.F., Singh A., Peppas N.A.* Engineered microscale hydrogels for drug delivery, cell therapy, and sequencing // *Biomed. Microdevices*. 2019. V. 21. P. 31. <https://doi.org/10.1007/s10544-019-0358-0>
10. *Oh J.K., Drumright R., Siegwart D.J., Matyjaszewski K.* The development of microgels/nanogels for drug delivery applications // *Prog. Polym. Sci.* 2008. V. 33. № 4. P. 448–477. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.01.002>
11. *Stewart S.A., Domínguez-Robles J., Donnelly R.F., Larrañeta E.* Implantable polymeric drug delivery devices: classification, manufacture, materials, and clinical applications // *Polymers (Basel)*. 2018. V. 10. № 12. P. 1379. <https://doi.org/10.3390/polym10121379>
12. *Bettencourt A., Almeida A.J.* Poly(methyl methacrylate) particulate carriers in drug delivery // *J. Microencapsul.* 2012. V. 29. № 4. P. 353–367. <https://doi.org/10.3109/02652048.2011.651500>
13. *Shaked E., Shani Y., Zilberman M., Scheinowitz M.* Poly(methyl methacrylate) particles for local drug delivery using shock wave lithotripsy: In vitro proof of concept experiment // *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.* 2015. V. 103. № 6. P. 1228–1237. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.33301>
14. *Schneider C., Langer R., Loveday D., Hair D.* Applications of ethylene vinyl acetate copolymers (EVA) in drug delivery systems // *J. Control. Release*. 2017. V. 262. P. 284–295. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2017.08.004>
15. *Rivera-Hernández G., Antunes-Ricardo M., Martínez-Morales P., Sánchez M.* Polyvinyl alcohol based-drug delivery systems for cancer treatment // *Int. J. Pharm.* 2021. V. 600. P. 120478. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2021.120478>
16. *Lankalapalli S., Kolapalli V.R.M.* Polyelectrolyte complexes: A review of their applicability in drug delivery technology // *Indian J. Pharm. Sci.* 2009. V. 71. № 5. P. 481–487. <https://doi.org/10.4103/0250-474X.58165>
17. *Лаишевкина С.Г., Якобсон О.Д., Иванькова Е.М., Шабельс Б.М., Шевченко Н.Н.* Влияние структуры сульфосодержащих полиэлектролитных матриц на адсорбцию ионов Cu^{2+} // *Коллоидный журнал*. 2024. Т. 86. № 1. С. 94–105. <https://doi.org/10.31857/S0023291224010092>
18. *Sudareva N., Suvorova O., Saprykina N., Vlasova H., Vilesov A.* Doxorubicin delivery systems based on doped CaCO_3 cores and polyanion drug conjugates // *J. Microencapsul.* 2021. V. 38. № 3. P. 164–176. <https://doi.org/10.1080/02652048.2021.1872724>
19. *Li F., Ye X., Li M., Nie Q., Wang H., Zhang G., Dong J., Wang C., Wu L., Liu H., Wang L., Peng C., Zhang J.* Enhanced ophthalmic bioavailability and stability of atropine sulfate via sustained release particles using polystyrene sulfonate resin // *Int. J. Pharm.* 2024. V. 60. P. 124294. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2024.124294>
20. *Jahn P., Zelner M., Freger V., Ulbricht M.* Polystyrene sulfonate particles as building blocks for nanofiltration membranes // *Membranes (Basel)*. 2022. V. 12. № 11. P. 1138. <https://doi.org/10.3390/membranes12111138>
21. *Tiwari R., Walther A.* Strong anionic polyelectrolyte microgels // *Polym. Chem.* 2015. V. 6. № 31. P. 5550–5554. <https://doi.org/10.1039/c5py00426h>
22. *Hofman A.H., Pedone M., Kamperman M.* Protected poly(3-sulfopropyl methacrylate) copolymers:

- synthesis, stability, and orthogonal deprotection // *ACS Polymers Au*. 2022. V. 2. № 3. P. 169–180. <https://doi.org/10.1021/acspolymersau.1c00044>
23. *Fu Z., Liu M., Xu J., Wang Q., Fan Z.* Stabilization of water-in-octane nano-emulsion. Part I: Stabilized by mixed surfactant systems // *Fuel*. 2010. V. 89. № 10. P. 2838–2843. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.05.031>
 24. *Voronina N.S., Nechaev A.I., Strel'nikov V.N. Val'tsifer .A.* Inverse Emulsion Copolymerization of acrylamide and 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid sodium salt for preparing water-soluble drag reduction additives // *Russ. J. Appl. Chem.* 2021. V. 4. P. 748–757. <https://doi.org/10.1134/S1070427221060082>
 25. *Reddy B.V., Rao G.R.* Vibrational spectra and modified valence force field for N,N'-methylenebisacrylamide // *Indian J. Pure Appl. Phys.* 2008. V. 46. № 9. P. 611–616.
 26. *Li C., He Y., Zhou L., Xu T., Hu J., Peng C., Liu H.* Fast adsorption of methylene blue, basic fuchsin, and malachite green by a novel sulfonic-grafted triptycene-based porous organic polymer // *RSC Adv.* 2018. V. 8. № 73. P. 41986–41993. <https://doi.org/10.1039/C8RA09012B>
 27. *Florence Ng., Naorem H.* Dimerization of methylene blue in aqueous and mixed aqueous organic solvent: a spectroscopic study // *J. Mol. Liq.* 2014. V. 198. P. 255–258. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2014.06.030>

SPHERICAL POLYMER GELS CONTAINING SULFONATE GROUPS: SYNTHESIS AND ADSORPTION PROPERTIES

S. G. Laishevskina, L. M. Druian, O. D. Iakobson, E. M. Ivankova, B. M. Shabsels,
N. N. Shevchenko

Porous cross-linked polyelectrolyte microspheres with diameter from 1 to 5 μm based on para-styrene sulfonate or copolymer of para-styrene sulfonate with vinyl acetate were synthesized. The content of sulfonate groups in the obtained polyelectrolyte microspheres is more than 2 mmol/g. It was shown that introduction of hydrophobic comonomer significantly increased the degree of swelling of polyelectrolyte microspheres. It was found that the value of adsorption of model compounds (fuchsin, methylene blue) significantly exceed the concentration of sulfonate groups. Morphology, structure of the surface layer of polyelectrolyte matrices were studied by optical and scanning electron microscopy, FTIR spectroscopy, specific surface by the BET method.

Keywords: polyelectrolyte microspheres, hydrogels, adsorption of drugs

СТАБИЛЬНОСТЬ ОБЪЕМНЫХ НАНОПУЗЫРЕЙ С ГИДРАТНЫМ СЛОЕМ

© 2025 г. Ю. К. Левин*

*Институт прикладной механики РАН (ИПРИМ РАН),
Ленинградский просп., д. 7, стр. 1, Москва, 125040, Россия*

**e-mail: iam-ras@mail.ru*

Поступила в редакцию 24.09.2024 г.

После доработки 05.11.2024 г.

Принята к публикации 17.11.2024 г.

Рассмотрена стабилизация объемных нанопузырей при балансе на их границе давления Лапласа за счет поверхностного натяжения и электростатического давления за счет кулоновских сил. Учтено наличие гидратного слоя толщиной ~ 1 нм с касательной ориентацией диполей воды вокруг него, низкая диэлектрическая проницаемость которого, примерно равная 3, повышает давление на границе нанопузыря. Определены размеры и заряд стабильного нанопузыря. Показано, что в соленой воде гидратный слой независимо от заряда нанопузыря повышает давление на его границе почти в 30 раз, а в пресной — от 10 до 4 раз.

Ключевые слова: диэлектрическая жидкая среда, кулоновское и лапласовское давление, аномальная диэлектрическая проницаемость, размер и заряд нанопузырей

DOI: 10.31857/S0023291225010042, **EDN:** USTTDY

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к объемным нанопузырям (ОНП) в воде связан с перспективами их применения в различных областях [1–30]. Различают поверхностные нанопузыри (ПНП) и объемные (ОНП). Основное различие между ними в том, что первый неподвижен, а второй подвижен. Нанопузырьковые технологии широко востребованы для решения проблем изменения климата, охраны окружающей среды, снижения затрат и энергопотребления в таких промышленных процессах, как флотация, аэрация и озонирование, которые способны устранять загрязняющие вещества и цвет, дезинфекцию воды и окисление органических загрязняющих веществ. Также с помощью ОНП решаются проблемы экологии, сельского хозяйства, в медицине/биомедицинские, при оптимизации терапевтических и диагностических методов и других областей благодаря их малому размеру, большой удельной площади поверхности, длительному времени пребывания в воде, высокой мощности массопереноса, высокому дзета-потенциалу [3]. Применение ОНП при очистке коммерческих и бытовых сточных вод вместо ранее использовавшихся биологических подходов снижает затраты энергии, повышает эффективность, исключает дорогие химикаты и многоступенчатую обработку [6]. Поэтому исследование свойств ОНП, в том числе их стабильности,

актуально, чем объясняется широкое обсуждение этого вопроса в литературе.

Эксперименты по обнаружению ПНП с помощью атомно-силовой микроскопии можно считать уже доказанными, но существование ОНП, которое пытаются доказать методами Dynamic light scattering [1], все еще открыто для обсуждения; однако есть веские указания на их существование [19]. ОНП генерируют с использованием замены растворителя, изменения температуры, гидродинамической кавитации и электролиза [4].

Для практического применения ОНП должны быть стабильными, т.е. иметь большие времена жизни. Механизм обеспечения стабильности широко обсуждался в литературе [21–24]. При гидродинамическом подходе с учетом возможной коалесценции соседних ОНП найдено, что газы, растворенные в электролите, ингибируют коалесценцию ОНП с учетом уменьшения силы притяжения между ними. Так же, но в меньшей степени, влияет градиент поверхностного натяжения при слиянии пузырьков (эффект Гиббса-Марангони) [21,22]. Отмечалось влияние и гидратации ионов [23]. Более широко распространен электростатический подход [1, 2, 5, 7, 8, 10, 11, 13, 16, 17, 20, 24–31], при котором обычно полагают, что стабильность ОНП обеспечивается тем, что кулоновское P_0 и лапласовское P_L давления,

действующие на границу ОНП, уравнивают друг друга. Давление газа внутри ОНП не учитывается, т.к. оно на порядки меньше давлений P_C и P_L во всем диапазоне размеров ОНП. Понятно, что стабильность ОНП имеет термодинамический характер и ее нельзя рассматривать в отрыве от их гомогенной генерации, деления и коалесценции. В работе [28] определены области значений заряда и радиуса, где ОНП устойчивы, коалесцируют и делятся. В работе [29] проведен термодинамический анализ их гомогенной генерации ОНП в пересыщенном водном растворе, вычислены минимальная работа образования и радиус критических зародышей, выведены условия стабильности ОНП. В работе [30] показано, что гомогенная генерация ОНП обусловлена минимизацией энергии Гиббса газожидкостной дисперсной системы. Отметим, что обычно использовалась модель одиночного заряженного пузыря в однородном жидком диэлектрике, которая была уточнена в [31] гипотезой о наличии гидратной оболочки ОНП с толщиной $\Delta \sim 1$ нм, и относительной диэлектрической проницаемостью (ОДП) воды $\epsilon = 3$ с касательной ориентацией диполей. Это объяснялось экономией энергии водородных связей диполей воды в «касательной» структуре оболочки по сравнению с энергией их поляризационной ориентации в предполагаемой ранее «радиальной» структуре. Основанием для этой гипотезы послужили известные результаты метода молекулярной динамики [34], где сказано, что молекулы стремятся сохранять максимальное количество водородных связей, «силы упаковки» создают плотный слой в контакте с поверхностью. Направления дипольных моментов \mathbf{p} выравниваются в приповерхностном слое в касательном направлении. Кроме того, сканирующая диэлектрическая микроскопия локальной емкости воды между атомарно плоскими стенками [32] обнаружила вблизи заряженного электрода межфазный Δ -слой ($\Delta \sim 1$ нм, $\epsilon = 3$). Из работы [33] известно, что вблизи границы раздела сред вода упорядочена слоями, простирающимися на несколько молекулярных диаметров от этой границы. Причем ориентацию вектора поляризации диполя определяет водородная связь, а не электрическое поле. В работе [35] также показано, что вода проявляет четкую слоистую структуру вблизи всех поверхностей, независимо от их гидрофильности в пределах $\Delta \approx 1$ нм от электрода. Поскольку закон экономии энергии универсален, не зависит от формы поверхности, вблизи которой он реализуется, то его действие у протяженных заряженных поверхностей [32–35] справедливо применить и к сферической поверхности ОНП [31]. Возможно, косвенным экспериментальным подтверждением наличия у ОНП электрически «мертвой» оболочки можно считать их повышенную стабильность. Расчеты в [36] сил Ван-дер-Ваальса при зарегистрированных устойчивых пузырьках приводят к выводу об особенностях межфазных свойств на границе ОНП, что также

служит косвенным подкреплением вывода [31] о наличии гидратной оболочки ОНП. Уточненная модель использована в [37] при анализе характеристик стабильного ОНП, где найдены условия существования его слоя Штерна. В [38] сообщается о повышении стабильности за счет уменьшения емкости ОНП Δ -слоем.

Как отмечено выше, стабильность ОНП обычно считают обеспеченной балансом кулоновского давления на границе ОНП (далее – давление ОНП):

$$P_C(r_0) = \frac{q_0^2}{32\pi^2\epsilon_0\epsilon r_0^4} \quad (1)$$

и давления Лапласа:

$$P_L(r_0) = 2\alpha / r_0, \quad (2)$$

где r_0 и q_0 – радиус и заряд ОНП, соответственно; $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \frac{\Phi}{\text{м}}$ – диэлектрическая проницаемость вакуума; $\alpha = 0.072$ Н/м – коэффициент поверхностного натяжения воды.

1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Отметим, что формула (1) справедлива для однородной диэлектрической среды. Однако, как отмечено выше, на границе ОНП формируется гидратный Δ -слой ($\Delta \approx 1$ нм, $\epsilon_1 \approx 3$) полярных молекул воды с касательной ориентацией вектора поляризации. За пределами Δ -слоя ОДП воды возвращается к обычному значению $\epsilon_2 \approx 80$ (рис. 1). Поэтому уточним формулу (1) с учетом влияния гидратного Δ -слоя и концентрации растворенных солей c .

2. АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ НАНОПУЗЫРЕЙ В ВОДЕ

Сферическая система с двухслойным диэлектриком подобна двум последовательно соединенным

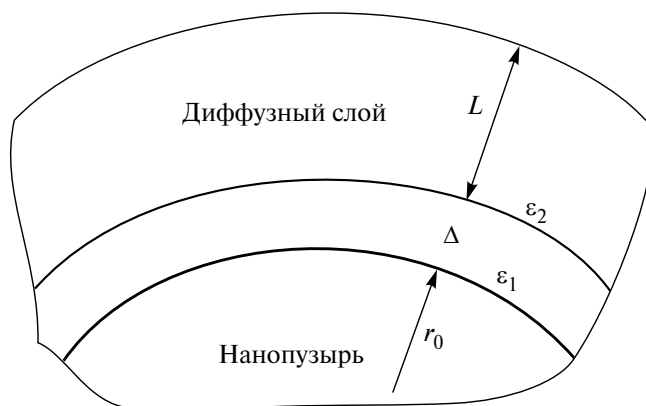


Рис. 1. Структура оболочки объемного нанопузыря.

конденсаторам емкостью C_1 и C_2 [39]. Для ОНП с радиусом r_0 у внутреннего конденсатора радиусы обкладок r_0 и $r_0 + \Delta$, ОДП $\varepsilon_1 \approx 3$, а у внешнего $(r_0 + \Delta)$ и $(r_0 + \Delta + L)$ и ОДП $\varepsilon_2 \approx 80$, где $L = \sqrt{\varepsilon_0 \varepsilon_2 k_B T / 2e^2 N_A c}$ – длина Дебая, м; $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана; $N_A = 6 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$ – число Авогадро; $T = 293$ К – температура, c – концентрация раствора солей, моль/м 3 ; $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл – элементарный заряд.

$$\begin{aligned} \text{Емкости конденсаторов } C_1 &= 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_1 \left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r_0 + \Delta} \right)^{-1}, \\ C_2 &= 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_2 \left(\frac{1}{r_0 + \Delta} - \frac{1}{r_0 + \Delta + L} \right)^{-1}, \text{ соответственно.} \end{aligned}$$

Общая емкость определяется известной формулой:

$$C(r_0) = 4\pi\varepsilon_0 \left[\frac{1}{\varepsilon_1} \left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r_0 + \Delta} \right) + \frac{1}{\varepsilon_2} \left(\frac{1}{r_0 + \Delta} - \frac{1}{r_0 + \Delta + L} \right) \right]^{-1}. \quad (3)$$

Определим электростатическое давление ОНП $P_C(r_0)$ в жидком диэлектрике ($\varepsilon_2 = 80$) без Δ -слоя и давление $P(r_0)$ для ОНП с Δ -слоем. Энергия каждого из вариантов ОНП имеет вид $U = q_0^2/2C$. Давление для ОНП при $\Delta = 0$ равно [40]:

$$\begin{aligned} P_C(r_0) &= -\frac{\partial U}{\partial r_0} \frac{1}{4\pi r_0^2} = -\frac{q_0^2}{8\pi r_0^2} \frac{\partial}{\partial r_0} \left(\frac{1}{C} \right) = \\ &= \frac{q_0^2 (L + 2r_0)L}{32\pi^2 \varepsilon_0 \varepsilon_2 r_0^4 (L + r_0)^2}, \end{aligned} \quad (4)$$

где емкость $C = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_2 r_0(1 + r_0/L)$. Аналогично, с учетом (3), для ОНП с Δ -слоем находим:

$$\begin{aligned} P(r_0) &= \frac{q_0^2}{32\pi^2 \varepsilon_0 r_0^2} \times \\ &\times \left[\frac{\Delta(2r_0 + \Delta)}{\varepsilon_1(r_0 + \Delta)^2 r_0^2} + \frac{L(2r_0 + 2\Delta + L)}{\varepsilon_2(r_0 + \Delta)^2 (r_0 + \Delta + L)^2} \right], \end{aligned} \quad (5)$$

которая уточняет (1) с учетом длины Дебая L и Δ -слоя. Как и следовало ожидать, формулы (4) и (5) при $\Delta = 0$, $L \rightarrow \infty$ приходят к виду (1). Отметим, что длина Дебая $L = 9.6$ нм в чистой и $L = 0.96$ нм в соленой воде.

На рис. 2 приведены зависимости давления $P_i(r_0)$ от радиуса ОНП по формулам (4) и (5) в чистой ($c = 1$ моль/м 3) и соленой ($c = 100$ моль/м 3) воде,

а также давление Лапласа $P_L(r_0)$, где индекс давления $P_i(r_0)$ соответствует номеру кривой на графике рис. 2. Видно увеличение кулоновского давления за счет Δ -слоя ОНП, что повышает его стабильность и особенно сильно проявляется в соленой воде. Отметим, что при $P_i(r_0) > P_L(r_0)$ именно заряд делает ОНП стабильным, особенно в области его меньших размеров. Это указывает на ошибочность вывода [41] о недостижимости стабильности ОНП за счет выполнения условия $P(r_0) = P_L(r_0)$.

Сравним эффективность влияния Δ -слоя в соленой и чистой воде, определив отношение давлений $k_0(r_0) = P_4(r_0)/P_2(r_0)$ в чистой и $k_c(r_0) = P_3(r_0)/P_1(r_0)$ в соленой воде для ОНП с Δ -слоем и без него, что показано на рис. 3.

Проведем анализ полученных результатов. Повышение давления $P(r_0)$ у ОНП с Δ -слоем связано с тем, что емкость $C(r_0)$ последовательно соединенных конденсаторов C_1 и C_2 определяется наименьшей из этих величин – емкостью C_1 Δ -слоя ОНП, с учетом $\varepsilon_1 \ll \varepsilon_2$. Это, в соответствии с (5), увеличивает $P(r_0)$. Также на рис. 2 видно, что с повышением радиуса ОНП его давление $P(r_0)$ становится ниже давления Лапласа $P_L(r_0)$, поскольку $P_L(r_0)/P(r_0) \sim r_0^{-3}$, с учетом (1), (2). Кроме того, размеры стабильного ОНП за счет Δ -слоя увеличиваются с увеличением его радиуса, но уменьшаются с повышением солёности раствора. Это можно объяснить уменьшением длины Дебая L и емкости ОНП с учетом (5). Также видно, что Δ -слой ослабляет влияние солёности на давление

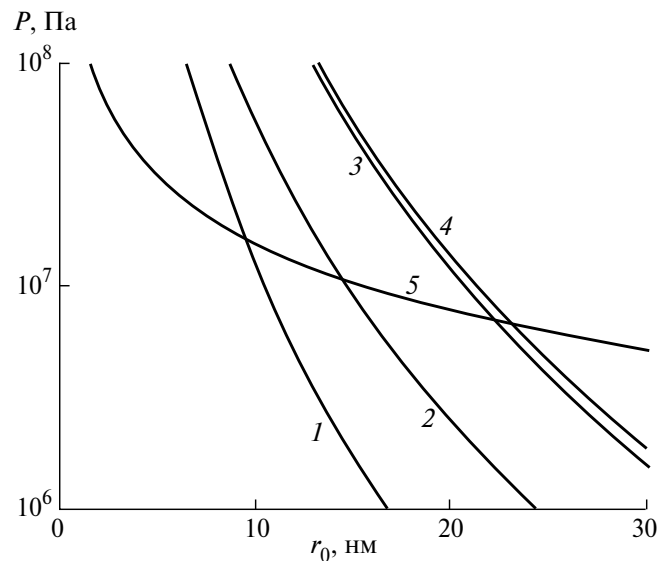


Рис. 2. Графики зависимости давлений $P_i(r_0)$ на границе нанопузыря ($q_0 = 4 \cdot 10^{-16}$ Кл) от его радиуса: кривые 1, 2 – давления $P_1(r_0)$ и $P_2(r_0)$ для ОНП без Δ -слоя в соленой ($c = 100$ моль/м 3) и чистой ($c = 1$ моль/м 3) воде, соответственно; кривые 3, 4 – давления $P_3(r_0)$ и $P_4(r_0)$, для ОНП с Δ -слоем в соленой ($c = 100$ моль/м 3) и чистой ($c = 1$ моль/м 3) воде, соответственно; кривая 5 – давление Лапласа $P_5(r_0) = P_L(r_0)$ по формуле (2).

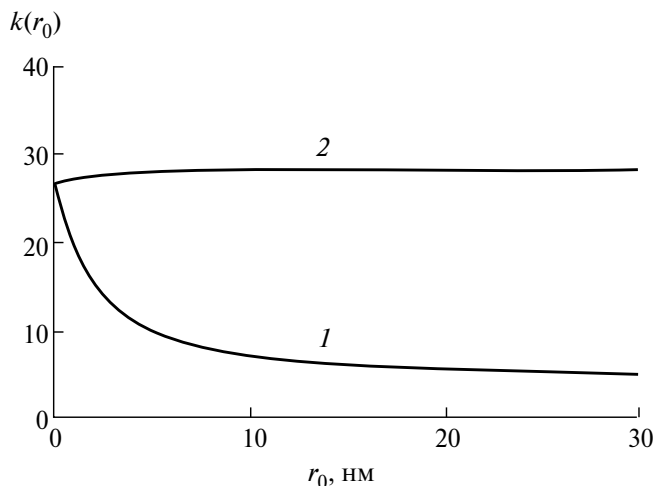


Рис. 3. График зависимости отношения $P(r_0)/P_c(r_0)$ от радиуса ОНП с Δ -слоем и без него: кривая 1 — отношение давлений $k_0(r_0) = P_4(r_0)/P_2(r_0)$ в чистой воде ($c = 1$ моль/м³); кривая 2 — отношение давлений $k_c(r_0) = P_3(r_0)/P_1(r_0)$ в соленой воде ($c = 100$ моль/м³).

и на стабильность ОНП. Это обусловлено тем, что влияние емкости C_2 подавлено первым слагаемым в квадратных скобках (5), которое сравнительно велико по указанной выше причине $\varepsilon_1 \ll \varepsilon_2$.

На рис. 3 видно, что в соленой воде Δ -слой повышает давление ОНП почти в 30 раз, а в пресной — от 10 до 4 раз в диапазоне размеров ОНП 5–100 нм. Это также поясняется конкуренцией отмеченных выше слагаемых формулы (5). Причем в соленой воде слагаемое, зависящее от L , настолько мало, что его изменение почти не влияет на величину $k_c(r_0)$, в отличие от зависимости $k_0(r_0)$ в чистой воде. Также важно отметить, что графики на рис. 2 зависят от величины заряда ОНП q_0 , а графики на рис. 3 не зависят, т.к. q_0 входит сомножителем в выражения (4) и (5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ:

- Стабильность ОНП обеспечивает Δ -слой с ОДП $\varepsilon_1 = 3$;
- кратность повышения давления ОНП за счет Δ -слоя не зависит от его заряда;
- давление ОНП за счет солёности заметно падает для ОНП без Δ -слоя и незначительно — для ОНП с Δ -слоем.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (госзадание № 121112200122-7).

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tan B.H., An H., Ohi C.-D. How bulk nanobubbles might survive // *Physical Review Letters*. 2020. V. 124. P. 134503. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.124.134503>
2. Бункин Н.Ф., Шкирин А.Ф. Исследование баб-стонно-кластерной структуры воды и водных растворов электролитов методами лазерной диагностики // *Труды ИОФАН им. А.М. Прохорова*. 2013. Т. 69. С. 3–57.
3. Favvas E.P., Kyzas G.Z., Efthimiadou E.K., Mitropoulos A.Ch. Bulk nanobubbles, generation methods and potential applications // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2020. Vol. 54. P. 101455. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2021.101455>
4. Nazary S., Hassanzadeh A., He Y., Khoshdast H., Kowalczyk P.B. Recent developments in generation, detection and application of nanobubbles in flotation // *Minerals*. 2022. V. 12. № 4. P. 462. <https://doi.org/10.3390/min12040462>
5. Wang H., Varghese J., Pilon L. Simulation of electric double layer capacitors with mesoporous electrodes: Effects of morphology and electrolyte permittivity // *Electrochim. Acta*. 2011. V. 56. № 17. P. 6189–6197. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.03.140>
6. Singh S. B., Shukla N., Cho C. H., Kim B.S., Park M.H., Kim K. Effect and application of micro- and nanobubbles in water purification // *Toxicology and Environmental Health Sciences*. 2021. V. 13. P. 9–16. <https://doi.org/10.1007/s13530-021-00081-x>
7. Meegoda J.N., Hewage S.A., and Batagoda J.H. Stability of nanobubbles // *Environmental Engineering Science*. 2018. V. 35. № 11. P. 1216–1227. <http://doi.org/10.1089/ees.2018.0203>
8. Meegoda J.N., Hewage S.A., and Batagoda J.H. Application of the diffused double layer theory to nanobubbles // *Langmuir* 2019. V. 35. № 37. P. 12100–12112. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b01443>
9. Kelsall G.H., Tang S., Yurdakult S., Smith A.L. Electrophoretic behaviour of bubbles in aqueous electrolytes // *J. Chem. SOC., Faraday Trans.* 1996. V. 92. № 20. P. 3887–3893. <https://doi.org/10.1039/FT9969203887>
10. Chan D.Y.C., Mitchell D.J. The free energy of an electrical double layer // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1983. V. 95. № 1. P. 193–197.
11. Бункин Н. Ф., Бункин Ф. В. Бабстонная структура воды и водных растворов электролитов // *Успехи физических наук*. 2016. Т. 186. № 9. С. 933–952. <https://doi.org/10.3367/UFNr.2016.05.037796>

12. *Hewage S.A., Kewalramani J. and Meegoda J.N.* Stability of nanobubbles in different salts solutions // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2021. V. 609. P. 125669. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125669>
13. *Lopez-Garsia J.J., Moya A.A., Horno J., Delgado A., and Lez-Caballero F.G.* A network model of the electrical double layer around a colloid particle // *Journal of colloid and interface science*. 1996. V. 183. № 1. P.124–130. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0525>
14. *Jadhav A.J., Barigou M.* On the clustering of bulk nanobubbles and their colloidal stability // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2021. V. 601. P. 816–824. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.05.154>
15. *Ma X., Li M., Pfeiffer P.* Ion adsorption stabilizes bulk nanobubbles // *J. Colloid Interfac. Sci.* 2022. V. 606. P. 1380–1394. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.08.101>
16. *Nirmalkar N., Pacek A.W., Barigou M.* On the existence and stability of bulk nanobubbles // *Langmuir*. 2018. V. 34. № 37. P. 10964–10973. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b01163>
17. *Zhang H., Guo Z., Zhang X.* Surface enrichment of ions leads to the stability of bulk nanobubbles // *Soft Matter*. 2020. V. 16. P. 5470–5477. <https://doi.org/10.1039/d0sm00116c>
18. *Temesgen T., Bui T.T., Han M., Kim T., Park H.* Micro and nanobubble technologies as a new horizon for watertreatment techniques: A review // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2017. V. 246. P. 40–51. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.06.011>
19. *Kyzas G.Z., Mitropoulos A.C.* From bubbles to nanobubbles // *Nanomaterials*. 2021. V. 11. № 10. P. 2592. <https://doi.org/10.3390/nano11102592>
20. *Левин Ю.К.* Механизм стабильности нанопузырей в воде // *Изв. вузов. Физика*. 2024. Т. 67. № 10. С. 58–61. <https://doi.org/10.17223/00213411/67/10/7>
21. *Weissenborn P.K., Pugh R.J.* Surface tension of aqueous solutions of electrolytes: Relationship with ion hydration. Oxygen solubility, and bubble coalescence// *J. Colloid Interface Science*. 1996. V. 184. № 2. P. 550–563. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0651>
22. *Craig V.S.J., Ninham B.W., and Pashley R.M.* The effect of electrolytes on bubble coalescence in water // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. №39. P. 10192–10197. <https://doi.org/10.1021/j100141a047>
23. *Tsao H.K., Koch D. L.* Collisions of slightly deformable, high Reynolds number bubbles with shortrange repulsive forces // *Physics of Fluids*. 1994. V. 6. № 8. P. 2591–2605. <https://doi.org/10.1063/1.868149>
24. *Koshoridze S.I. and Levin Yu.K.* Thermodynamic analysis of the stability of nanobubbles in water // *Nanoscience and Technology: An International Journal*. 2019. V. 10. № 1. P.21–27. <https://doi.org/10.1615/NanoSciTechnolIntJ.2018028801>
25. *Calgaroto S., Willberg K. Q. and Rubio J.* On the nanobubbles interfacial properties and future applications in flotation // *Minerals Engineering*. 2014. V. 60. P. 33–40. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.02.002>
26. *Koshoridze S.I. and Levin Yu.K.* Comment on “Can bulk nanobubbles be stabilized by electrostatic interaction?” by S. Wang, L. Zhou and Y. Gao, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021. 23. 16501 // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2022. V. 24. P. 10622–10625. <https://doi.org/10.1039/D1CP04406K>
27. *Joly L., Ybert C., Trizac E., Bocquet L.* Hydrodynamics within the electric double layer on slipping surfaces // *Phys. Rev. Lett.* 2004. V. 93. P. 257805. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.257805>
28. *Бошнятов Б.В., Кошоридзе С.И., Левин Ю.К.* Об устойчивости нанопузырей в воде // *Изв. вузов. Физика*. 2018. Т. 61. № 10. С. 149–155.
29. *Кошоридзе С.И., Левин Ю.К.* Условия зарождения и стабильности объемных нанопузырьков // *Изв. вузов. Физика*. 2022. № 1. С. 89–95. <https://doi.org/10.17223/00213411/65/1/89c>
30. *Кошоридзе С.И., Левин Ю.К.* Стабильность заряженных нанопузырьков в воде. Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. С.61–62. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2019.01.47161.17521>
31. *Левин Ю.К.* Условия стабильности слоя Штерна объемных нанопузырей в воде // *Изв. вузов. Физика* 2022. Т. 65. № 12. С. 55–59. <https://doi.org/10.17223/00213411/65/12/55>
32. *Fumagalli L., Esfandiar A., Fabregas R., Hu S., Ares P., Janardanan A., Yang Q., Radha B., Taniguchi T., Watanabe K., Gomila G., Novoselov K.S., Geim A.K.* Anomalous low dielectric constant of confined water // *Science*. 2018. V. 360. С. 1339–1342. <https://doi.org/10.1126/science.aat4191>
33. *Toney M.F., Howard J.N., Richer J., Gary L., Gordon J.G., Melroy O.R., Wiesler D.G.; Yee D., Sorensen L.B.* Voltage-dependent ordering of water molecules at an electrode-electrolyte interface // *Nature*. 1994. V. 368. P. 444–446. <https://doi.org/10.1038/368444a0>
34. *Lee C.Y., McCammon J.A., Rossky P.J.* The structure of liquid water at an extended hydrophobic surface // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 80. № 9. P. 4448–4455. <https://doi.org/10.1063/1.447226>
35. *Velasco-Velez J.-J., Wu C.H., Pascal T.A., Wan L.F., Guo J.A., Prendergast D., Salmeron M.* The structure of interfacial water on gold electrodes studied by x-ray absorption spectroscopy // *Science*. 2014. V. 346. P. 831–834. <https://doi.org/10.1126/science.1259437>
36. *Hewage S.A., Kewalramani J. and Meegoda J.N.* Stability of nanobubbles in different salts solutions //

- Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2021. V. 609. P. 125669.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125669>
37. *Левин Ю.К.* Характеристики двойного электрического слоя объемных нанопузырей в воде // Коллоид. журн. 2023. Т. 85. № 3. С. 350–354.
<https://doi.org/10.31857/S0023291223600220>
38. *Кошоридзе С.И.* Влияние строения двойного электрического слоя на стабильность объемных нанопузырей // Инженерная физика. 2023. № 7. С. 22–25.
<https://doi.org/10.25791/infizik.7.2023.1342>
39. *Меледин Г.В., Черкасский В.С.* Электродинамика в задачах. Ч.1 // НГУ. 2009.
40. *Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М.* Фейнмановские лекции по физике. Вып. 5. М.: Мир, 1966.
41. *Левин Ю.К.* Новая концепция стабильности нанопузырей в воде. // Сб. трудов 13-й Всерос. конф. «Механика композиционных материалов и конструкций, сложных и гетерогенных сред». 2023. (С. 208, гл. 1). М.: ИПРИМ РАН.
<https://doi.org/10.33113/conf.mkmk.ras.2023.28>

STABILIZATION OF BULK NANOBUBBLES WITH A HYDRATE LAYER

Yu. K. Levin

The stabilization of nanobubbles is considered with the balance of the Laplace pressure at their boundary due to surface tension and electrostatic pressure due to Coulomb forces. The presence of a hydrate layer of thickness ~ 1 nm with a tangential orientation of water dipoles around it is taken into account, the low permittivity of which, approximately equal to 3, increases the pressure at the nanobubble boundary. The sizes and charge of a stable nanobubble are determined. It is shown that in salt water, the hydration layer, regardless of the charge of the nanobubble, increases the pressure at its boundary by almost 30 times, and in fresh water - several times less.

Keywords: dielectric liquid medium, Coulomb and Laplace pressure, hydration layer, anomalous permittivity, size and charge of nanobubbles

РЕОЛОГИЯ СТРУКТУРИРОВАННЫХ ЖИДКОСТЕЙ. РЕЖИМЫ ТЕЧЕНИЯ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ

© 2025 г. В. Н. Матвеев^{1,*}, Е. А. Кирсанов²

¹ Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет,
Ленинские горы, д. 1, стр.3, ГСП-1, Москва, 119991, Россия

² Государственный социально-гуманитарный университет, ул. Зелёная, д. 30, Коломна, Московская обл., 140411,
Россия

*e-mail: 13121946VNM@gmail.com

Поступила в редакцию 03.09.2024 г.

После доработки 17.10.2024 г.

Принята к публикации 17.10.2024 г.

Представлена система реологических уравнений, полученная на основе структурно-кинетических представлений, которая описывает вязкие и упругие свойства структурированных жидкостей, а именно, концентрированных суспензий, эмульсий, мицеллярных растворов, растворов и расплавов полимеров. Уравнения структурной модели справедливы для равновесного стационарного течения и для равновесного осциллирующего течения. Уравнения пригодны для аппроксимации реологических кривых $\tau(\dot{\gamma})$, $N_1(\dot{\gamma})$, $G''(\omega)$, $G'(\omega)$ на отдельных интервалах скорости сдвига или частоты колебаний. Каждому такому интервалу соответствует определенное состояние структуры. В качестве примера приведены результаты аппроксимации кривых сдвиговой вязкости для полимерного раствора, мицеллярного раствора и эмульсии.

Ключевые слова: реологические уравнения, структурная реологическая модель, равновесное стационарное течение, равновесное осциллирующее течение

DOI: 10.31857/S0023291225010053, **EDN:** USRJOY

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время не существует общепринятых воззрений на проблему неньютоновского течения. Отдельно рассматриваются виды течения в суспензиях, эмульсиях, мицеллярных растворах, растворах и расплавах полимеров. Для каждого вида этих структурированных систем предложено множество локальных моделей и реологических уравнений [1–4].

Можно выделить два основных класса реологических моделей, которые рассматривают текущие среды либо как гомогенные, однородные, либо как гетерогенные, обладающие некоторой структурой. В первом случае используются методы теоретической реологии, основанной на механике сплошных сред. Некоторым физическим обоснованием таких реологических моделей служат механические модели, составленные из пружин, демпферов, элементов сухого трения (Максвелл, Кельвин-Фойхт и др.).

Во втором случае используют модели, описывающие агрегаты частиц или ассоциаты макромолекул, которые двигаются в вязкой среде. Гидродинамический подход основан на законах обтекания частиц

и агрегатов вязкой жидкостью и на учете гидродинамических сил, разрывающих агрегаты. Кинетический подход основан на кинетических уравнениях, описывающих процессы формирования и разрушения агрегатов частиц в сдвиговом течении.

Современное состояние проблемы неньютоновского течения описано в различных монографиях, например, [5–7]. Нами предложена структурная реологическая модель [8, 9], позволяющая описать реологическое поведение различных дисперсных и полимерных систем при стационарном и осциллирующем течении.

Модель получена в результате модификации и объединения известных моделей Кэссона [10] и Кросса [11] (см. Приложение 1).

В этой работе будут полностью приведены реологические уравнения, полученные в рамках единого структурного подхода, как для стационарного, так и для осциллирующего течения. Эти реологические уравнения пригодны для описания как вязких, так и упругих свойств. В качестве примера использования реологических уравнений структурной модели

нами проведена аппроксимация кривых течения некоторых дисперсных систем.

СТРУКТУРИРОВАННЫЕ ЖИДКОСТИ

Структурная реологическая модель описывает сдвиговое течение структурированных систем при равновесных условиях течения. Такое течение, характеристики которого не зависят от времени, называют установившимся или стационарным. Структура системы представляет собой организацию частиц с помощью физических или химических связей в некое единое целое. Концентрированные суспензии, эмульсии, мицеллярные растворы, полимерные растворы и расплавы, жидкие кристаллы можно назвать структурированными жидкостями, поскольку в них имеется некоторая структура и наблюдается сдвиговое течение.

В концентрированных суспензиях частицы при столкновениях объединяются в агрегаты. В процессе сдвигового течения отдельный агрегат некоторое время движется как единое целое, т.е. как самостоятельная единица течения. Агрегаты способны распадаться спонтанно, например, за счет теплового движения, или вынужденно, например, за счет гидродинамических разрывающих сил. При определенных условиях частицы образуют агрегаты при столкновениях в сдвиговом течении (структура, индуцированная сдвигом).

Агрегаты и индивидуальные частицы являются элементами структуры. Если в единице объема содержится \tilde{N} частиц, то количество агрегированных частиц (включенных во все агрегаты) обозначим как \tilde{N}_2 , а количество индивидуальных отдельных частиц — как \tilde{N}_1 . Таким способом можно ввести интегральную характеристику структурированной системы, допуская, что с увеличением \tilde{N}_2 увеличивается как количество агрегатов, так и их размеры.

В полимерных расплавах и растворах роль частиц играют макромолекулы, а роль контактов — зацепления между макромолекулами или непосредственное взаимодействие химических групп соседних макромолекул.

УРАВНЕНИЯ СТРУКТУРНОЙ РЕОЛОГИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Можно условно разбить полный интервал скоростей сдвига $\dot{\gamma}$ и полный интервал частот сдвиговых колебаний ω на четыре части. На каждом отдельном интервале существует особое структурное состояние, которому соответствует некоторый режим течения. Измеряемые реологические величины: напряжение сдвига $\tau(\dot{\gamma})$, первая разность нормальных напряжений $N_1(\dot{\gamma})$, модуль потерь $G''(\omega)$, модуль накопления $G'(\omega)$.

Здесь кратко рассмотрим существующие режимы течения, которые более подробно описаны в работах

[9, 12–16]. Реологические кривые $\tau(\dot{\gamma})$, $N_1(\dot{\gamma})$, $G''(\omega)$, $G'(\omega)$ можно условно разделить на следующие участки: низкие (II), высокие (III), очень низкие (I), очень высокие (IV) скорости сдвига или частоты колебаний.

Исходя из гидродинамических соображений для интервала высоких скоростей сдвига (III) было получено обобщенное уравнение течения [8, 9] в виде:

$$\tau^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi} + \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}. \quad (1)$$

Сдвиговую вязкость можно записать в следующем виде

$$\eta^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi} + \eta_c^{1/2}. \quad (2)$$

Физический смысл коэффициентов χ , $\tau_c^{1/2}$, $\eta_c^{1/2}$ описан в работах [8, 9], их значения, в соответствии с гидродинамическим подходом Кэссона, имеют следующий вид:

$$\tau_c^{1/2} = \tau_{0c}^{1/2} \left[\left(\frac{1}{1 - k_2 \Phi} \right)^{A_2} - 1 \right],$$

$$\eta_c^{1/2} = \eta_0^{1/2} \cdot \left[\frac{1}{1 - k\Phi} \right]^A.$$

Коэффициент χ отражает компактность или рыхлость агрегатов и равен нулю, если образуется сплошная сетка частиц.

Принимая во внимание наличие квадратных корней в уравнении (2), запишем уравнение для сдвиговой вязкости в соответствии с кинетическим подходом Кросса:

$$\eta^{1/2} = \eta_\infty^{1/2} + B \tilde{N}_2, \quad (3)$$

где коэффициент $\eta_\infty^{1/2}$ описывает вязкость всех индивидуальных одиночных частиц, B — некоторая положительная постоянная, не зависящая от скорости сдвига.

Используя кинетический подход, запишем кинетическое уравнение формирования и разрушения агрегатов частиц:

$$\frac{d\tilde{N}_2}{dt} = \tilde{k}_2 \tilde{N} - \tilde{k}_0 \tilde{N}_2 - \tilde{k}_1 \dot{\gamma}^{1/2} \tilde{N}_2 + \tilde{k}_3 \dot{\gamma}^{1/2} \tilde{N}_1. \quad (4)$$

Уравнение (4) содержит следующие коэффициенты: \tilde{k}_2 — константа скорости формирования агрегатов при столкновениях частиц; \tilde{k}_0 — константа скорости спонтанного разрушения агрегатов, например, в результате теплового движения; \tilde{k}_1 — константа скорости разрушения агрегата под действием растягивающих гидродинамических сил, \tilde{k}_3 — константа скорости формирования агрегатов частиц из одиночных частиц под действием

сдвига. В этом кинетическом уравнении не рассматривается взаимодействие агрегатов разного размера между собой, не вводится конкретная форма агрегата как дуплета как, например, в работе [17]. Для описания процесса разрушения/формирования агрегатов используются интегральные характеристики системы, а именно суммарное количество агрегированных частиц и полное число частиц в единице объема. Сравнение предложенного кинетического уравнения с другими сходными уравнениями, обзор которых дан в работе [18], вынесено в Приложение 1.

На интервале высоких скоростей сдвига (III) происходит разрушение контактов под действием сдвига, что приводит к уменьшению количества агрегированных частиц \tilde{N}_2 при условии ($\tilde{k}_1 > 0$, $\tilde{k}_3 = 0$). Уравнение состояния в условиях равновесия $d\tilde{N}_2/dt = 0$ приобретает вид:

$$\frac{\tilde{N}_2}{\tilde{N}} = \frac{\tilde{k}_2}{\tilde{k}_1 \dot{\gamma}^{1/2} + \tilde{k}_0}. \quad (5)$$

Подставляя (5) в (3) получим реологическое уравнение, сходное с обобщенным уравнением течения в форме (2):

$$\eta^{1/2} = \frac{B\tilde{N}\tilde{k}_2 / \tilde{k}_1}{\dot{\gamma}^{1/2} + \tilde{k}_0 / \tilde{k}_1} + \eta_\infty^{1/2}. \quad (6)$$

Таким образом, коэффициенты обобщенного уравнения течения (1) или (2) можно выразить через константы скоростей кинетического уравнения (4): $\tau_c^{1/2} = B\tilde{N}\tilde{k}_2 / \tilde{k}_1$, $\chi = \tilde{k}_0 / \tilde{k}_1$, $\eta_\infty^{1/2} = \eta_c^{1/2}$.

На интервале (III) сдвиговая вязкость закономерно уменьшается при увеличении скорости сдвига, причем величина структурной вязкости $\tau_c^{1/2} / \chi$ или величина коэффициента агрегации $\tau_c^{1/2}$ много больше величины коэффициента $\eta_c^{1/2}$.

Если в результате сдвига возникают прочные контакты между частицами при условии ($\tilde{k}_1 > 0$, $\tilde{k}_3 > 0$), то необходимо использовать уравнения (3) и (4), содержащие все четыре положительные коэффициента. Тогда можно получить [9] приближенное выражение для сдвиговой вязкости при условии

$$\dot{\gamma} > \left(\frac{\tilde{k}_0}{\tilde{k}_3 + \tilde{k}_1} \right)^2: \quad \eta^{1/2} \approx \left(\eta_\infty^{1/2} + B\tilde{N} \frac{\tilde{k}_3}{\tilde{k}_3 + \tilde{k}_1} \right) - B\tilde{N} \frac{(\tilde{k}_0 - \tilde{k}_2)}{(\tilde{k}_3 + \tilde{k}_1) \dot{\gamma}^{1/2}}. \quad (7)$$

Отсюда следует реологическое уравнение вида

$$\tau^{1/2} = \eta_{cv}^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2} - \tau_{cv}^{1/2}, \quad (8)$$

коэффициенты которого равны:

$$\eta_{cv}^{1/2} = \eta_\infty^{1/2} + B\tilde{N}\tilde{k}_3 / (\tilde{k}_3 + \tilde{k}_1);$$

$$\tau_{cv}^{1/2} = B\tilde{N}(\tilde{k}_0 - \tilde{k}_2) / (\tilde{k}_3 + \tilde{k}_1).$$

Коэффициент $\tau_{cv}^{1/2}$ является положительным, если $\tilde{k}_0 > \tilde{k}_2$, и отрицательным, если $\tilde{k}_0 < \tilde{k}_2$. Поэтому на интервале (II) возможны три вида реологического поведения. В первом случае вязкость увеличивается с ростом скорости сдвига (явление сдвигового затвердевания). Во втором случае вязкость уменьшается с ростом скорости сдвига, причем коэффициент $\tau_{cv}^{1/2}$ меньше или сравним по величине с коэффициентом $\eta_{cv}^{1/2}$. В третьем случае коэффициент $\tau_{cv}^{1/2}$ близок к нулю при условии $\tilde{k}_0 \approx \tilde{k}_2$, тогда реологическое поведение похоже на «ньютоновское» течение с практически постоянным значением сдвиговой вязкости η_{cv} .

На интервале (IV) очень высоких скоростей сдвига наблюдается значительное снижение напряжения сдвига τ по сравнению со значениями, рассчитанными по уравнению (1). Значение τ уменьшается с ростом $\dot{\gamma}$ или остается постоянным на большом участке скоростей сдвига. Это явление называют «срывом» течения; возможно, оно связано со сдвиговым расслоением образца или с изменением профиля скорости течения. В интервале (I) очень низких скоростей сдвига наблюдается течение с постоянной сдвиговой вязкостью, возможно потому, что величина сдвига недостаточно велика для разрушения существующих агрегатов частиц или для создания новых прочных контактов. Таким образом, структура системы остается постоянной. Такой «ньютоновский» режим течения наблюдается обычно при низких скоростях.

Разделение кривых течения на отдельные интервалы с разными режимами течения можно провести, используя корневые координаты $(\tau^{1/2} - \dot{\gamma}^{1/2})$, где хорошо видны прямолинейные зависимости $(\tau^{1/2} \sim \dot{\gamma}^{1/2})$. На каждом участке имеется отдельный режим течения со своими значениями коэффициентов реологического уравнения. Поэтому невозможно описать весь диапазон измерений одним реологическим уравнением.

Отметим, что в качестве индивидуальных частиц могут выступать твердые частицы, капли, мицеллы, макромолекулы. Роль агрегатов частиц могут играть группировки мицелл, ассоциаты макромолекул, связанных зацеплениями.

Представленные выше рассуждения могут быть применены для объяснения упругих свойств вещества при равновесном сдвиговом течении. Упругое поведение при стационарном течении описывается с помощью первой разности нормальных напряжений $N_1 = \tau_{11} - \tau_{22}$. Введем выражение для сдвиговой упругости вида $\eta_{ST} = N_1 / \dot{\gamma}$. Уравнение для сдвиговой упругости запишем в виде:

$$\eta_{ST}^{1/2} = \eta_\infty^{1/2} + B\tilde{N}_2. \quad (9)$$

Если агрегаты отсутствуют, то сдвиговая упругость обеспечивается только упругостью отдельных частиц, т.е. связана с коэффициентом n_∞ .

Допустим, что количество частиц, образующих «упругие» агрегаты, равно \tilde{N}_2 . Кинетическое уравнение разрушения и формирования «упругих» агрегатов запишем в виде, аналогичном (4):

$$\frac{d\tilde{N}_2}{dt} = k_2\tilde{N} - k_0\tilde{N}_2 - k_1\dot{\gamma}^{1/2}\tilde{N}_2 + k_3\dot{\gamma}^{1/2}\tilde{N}_1. \quad (10)$$

Смысл констант скорости остается прежним, но их величина изменяется. Аналогичные предыдущим рассуждения приводят к реологическому уравнению для интервала (III) высоких скоростей:

$$N_1^{1/2} = \frac{n_{ST}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi_{ST}} \dot{\gamma}^{1/2} + n_\infty \dot{\gamma}^{1/2}, \quad (11)$$

где $\chi_{ST} = k_0 / k_1$; $n_{ST} = B \tilde{N} k_2 / k_1$.

Для интервала (II) низких скоростей сдвига получим уравнение:

$$N_1^{1/2} = n_0 \dot{\gamma}^{1/2} - \Delta N_1^{1/2}, \quad (12)$$

где $n_0 = n_\infty + B \tilde{N} \frac{k_3}{k_3 + k_1}$; $\Delta N_1^{1/2} = B \tilde{N} (k_0 - k_2) / (k_3 + k_1)$.

Коэффициент $\Delta N_1^{1/2}$ является положительным, если $k_0 > k_2$, и отрицательным, если $k_0 < k_2$.

На интервале очень высоких скоростей сдвига на кривых $N_1(\dot{\gamma})$, рассмотренных нами [16], какие-либо аномалии, похожие на «срыв», не наблюдались.

На интервале (I) очень низких скоростей сдвига наблюдается степенная зависимость вида

$$N_1 \approx n_{00} \dot{\gamma}^n, \quad (13)$$

где $n \approx 2$. Такого рода зависимость не следует из механизма формирования/разрушения агрегатов частиц. Структуру системы, вероятно, следует считать неизменной на интервале (I), а упругий отклик относить к реакции всей системы связанных частиц. Важно отметить, что границы режимов течения, найденные для зависимости $\tau(\dot{\gamma})$ и для зависимости $N_1(\dot{\gamma})$ в одной и той же структурированной жидкости, совпадают не полностью.

Осциллирующее сдвиговое течение рассматривается нами [9] как вид сдвигового течения, величина и направление которого изменяются по гармоническому закону. Амплитуда скорости сдвига ($\gamma_0 \omega$) является некоторым аналогом скорости сдвига $\dot{\gamma}$: $\dot{\gamma} = k_{CM} \omega$, где k_{CM} — фактор смещения. Модель, описывающая динамические модули $G''(\omega)$ и $G'(\omega)$, полностью аналогична модели, разработанной для стационарного течения [9]. Реологическое

уравнение, описывающее вязкие свойства, для интервала высоких частот (III) имеет следующий вид:

$$G^{*1/2} = \frac{g' \omega^{1/2}}{\omega^{1/2} + \chi'} + \eta_\infty^{1/2} \omega^{1/2}. \quad (14)$$

Коэффициент агрегации g' показывает степень агрегации частиц или прочность зацеплений макромолекул, коэффициент компактности χ' указывает на тенденцию образования рыхлых агрегатов частиц или ассоциатов макромолекул, коэффициент предельной вязкости $\eta_\infty^{1/2}$ описывает вязкость, возникающую за счет обтекания отдельных частиц или макромолекул. Значения коэффициентов, присутствующих в уравнении (14), имеют вид: $\chi' = k'_0 / k'_1$; $g' = B \tilde{N} k'_2 / k'_1$.

Реологическое уравнение для интервала низких частот (II) имеет следующий вид:

$$G^{*1/2} = g'_0 \omega^{1/2} - \Delta G^{*1/2}, \quad (15)$$

где $g'_0 = \eta_\infty^{1/2} + B \tilde{N} k'_3 / (k'_3 + k'_1)$;

$\Delta G^{*1/2} = B \tilde{N} (k'_0 - k'_2) / (k'_3 + k'_1)$.

Коэффициент $\Delta G^{*1/2}$ является положительным, если $k'_0 > k'_2$, и отрицательным, если $k'_0 < k'_2$. Если $k'_0 \approx k'_2$, то реологическое поведение похоже на «ньютоновское» с практически постоянным значением динамической вязкости η' .

Совершенно аналогично получим уравнения, описывающие упругие свойства:

$$G^{*1/2} = \frac{g'' \omega^{1/2}}{\omega^{1/2} + \chi''} + \eta_\infty^{1/2} \omega^{1/2}, \quad (16)$$

где $\chi'' = k''_0 / k''_1$; $g'' = B \tilde{N} k''_2 / k''_1$ и

$$G^{*1/2} = g''_0 \omega^{1/2} - \Delta G^{*1/2}, \quad (17)$$

где $g''_0 = \eta_\infty^{1/2} + B \tilde{N} k''_3 / (k''_3 + k''_1)$;

$\Delta G^{*1/2} = B \tilde{N} (k''_0 - k''_2) / (k''_3 + k''_1)$.

Коэффициент $\Delta G^{*1/2}$ является положительным, если $k''_0 > k''_2$, и отрицательным, если $k''_0 < k''_2$. Физический смысл этих констант скорости тот же, что описан ранее в случае стационарного течения.

При очень низких частотах на интервале (I) наблюдается степенная зависимость

$$G^{*1/2} = g''_{00} \omega^{n/2}, \quad (18)$$

где $n \approx 2$. Можно допустить, что на этом интервале частот структура системы не изменяется при увеличении частоты. Тогда частотная зависимость (18) обусловлена реакцией всей упругой сетки зацеплений на действие осциллирующего сдвигового течения.

На интервале (IV) наблюдается аномальное снижение динамических модулей G'' и G' , причем

их величина может даже уменьшаться при увеличении частоты. Будем называть это явление «срывом» осциллирующего течения или «срывом» модулей G'' и G' .

Примеры анализа частотных зависимостей модуля потерь G'' и модуля накопления G' с точки зрения структурной модели приведены в работах [13–15]. Здесь будут показаны и интерпретированы некоторые реологические кривые, полученные для стационарного течения структурированных жидкостей различной природы.

ПРИМЕРЫ РЕЖИМОВ СТАЦИОНАРНОГО ТЕЧЕНИЯ. СВЯЗЬ ВЯЗКОСТИ СО СТРУКТУРОЙ

В работе [19] приведена кривая вязкости полимерного водного раствора полиэтиленоксида (РЕО), на которой имеется участок (II) сдвигового затвердевания при низких скоростях сдвига ($\dot{\gamma} \leq 0.1 \text{ с}^{-1}$). Экспериментальные данные показаны в табл. 2 (Приложение 2); кривая вязкости с результатами аппроксимации представлена на рис. 1. Сдвиговое затвердевание при низких скоростях авторы [19] пытались объяснить особым межмолекулярным взаимодействием. Однако незаряженные, гибкие и гидрофильные цепи РЕО вряд ли способны на сильное межмолекулярное взаимодействие, хотя вполне возможно образование димеров.

Участок (II) на рис. 1 соответствует равносному течению, в ходе которого происходят процессы формирования и разрушения зацеплений за счет сдвига, но процесс формирования преобладает ($\tilde{k}_1 > 0, \tilde{k}_3 > 0, \tilde{k}_0 > \tilde{k}_2$). Участок (III) соответствует равносному течению, в котором формирование зацеплений за счет сдвига не происходит

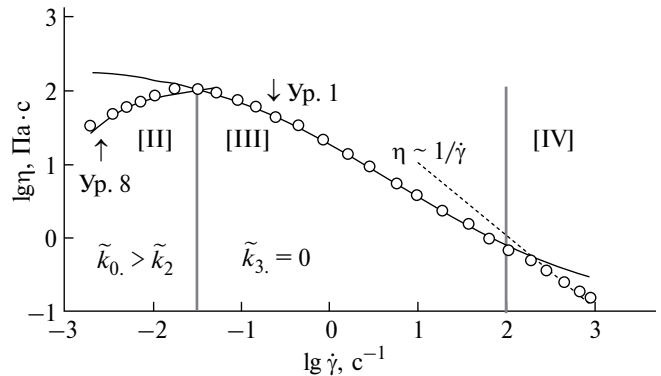


Рис. 1. Зависимость вязкости от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах для водного раствора полиэтиленоксида с массовой концентрацией 2.5%. Экспериментальные данные из работы [19].

($\tilde{k}_1 > 0, \tilde{k}_3 = 0$) и преобладает процесс разрушения зацеплений.

На участке (IV) происходит аномальное снижение вязкости, которое постепенно приближается к зависимости $\eta \sim 1/\dot{\gamma}$ (пунктирная прямая на рис. 1). Такое реологическое поведение называют срывом течения.

На рис. 2 показаны результаты аппроксимации уравнениями (1) и (8) на графиках в корневых координатах.

В соответствии со структурной реологической моделью [9] коэффициент $\eta_c^{1/2}$ является корнем из минимальной предельной вязкости, т.е. вязкости не агрегированной системы. Эта вязкость возникает при движении индивидуальных макромолекул в водном растворе и достаточно мала по сравнению с нулевой вязкостью полимерного раствора с зацеплениями, которая описывается коэффициентом $\eta^{1/2}(0)$.

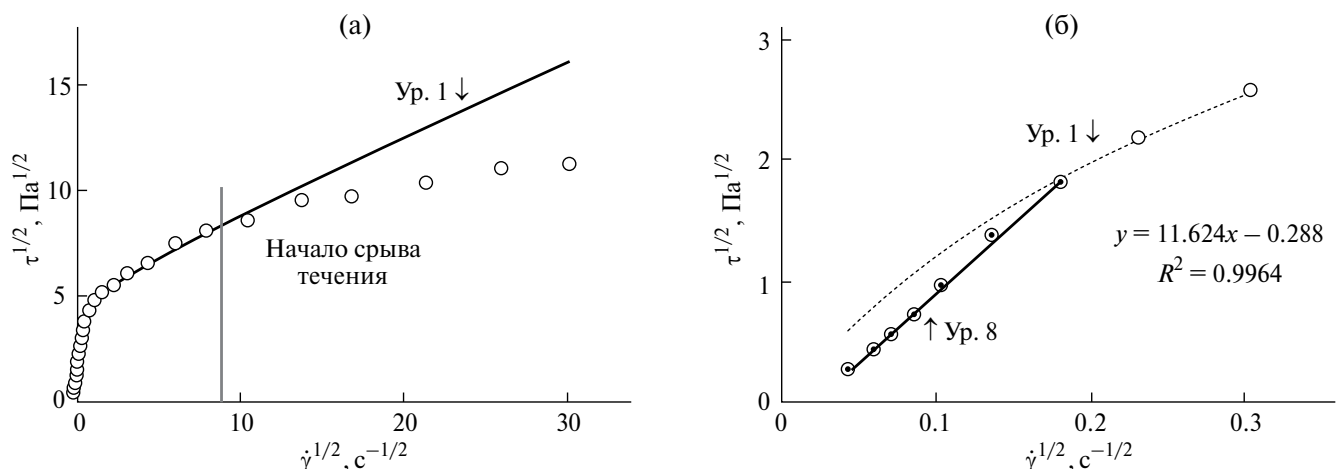


Рис. 2. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига в корневых координатах для водного раствора полиэтиленоксида с массовой концентрацией 2.5%. а — на полном интервале скоростей сдвига; б — на интервале низких скоростей сдвига.

Коэффициенты уравнения (8) равны:

$$\eta_{cv}^{1/2} = \eta_{\infty}^{1/2} + B\tilde{N}\tilde{k}_3 / (\tilde{k}_3 + \tilde{k}_1), \quad (19)$$

$$\tau_{cv}^{1/2} = B\tilde{N}(\tilde{k}_0 - \tilde{k}_2) / (\tilde{k}_3 + \tilde{k}_1). \quad (20)$$

Из уравнения (19) следует, что $\eta_{cv}^{1/2} > \eta_{\infty}^{1/2}$; коэффициент $\eta_{cv}^{1/2}$ может быть сравним по величине с коэффициентом $\eta^{1/2}(0)$. Из уравнения (20) следует, что величина $\tau_{cv}^{1/2}$ может быть отрицательной, положительной и близкой к нулю в зависимости от соотношения между константами скоростей \tilde{k}_0 и \tilde{k}_2 . Эти выводы подтверждаются при сравнении величины коэффициентов в табл. 1.

В работе [20] рассмотрено реологическое поведение водных мицеллярных растворов. В качестве поверхностно активного вещества использовалось катионное соединение цетилтриметиламмонийбромид (СТАВ), в качестве добавки применялась органическая соль салицилат натрия (NaSal). В таких системах образуются цилиндрические или червеобразные мицеллы. Сдвиговое затвердевание в мицеллярных растворах объясняют формированием структуры, индуцированной сдвигом (SIS).

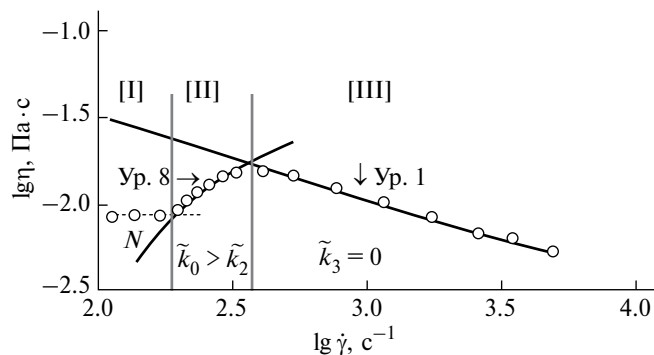


Рис. 3. Зависимость вязкости от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах для мицеллярного раствора СТАВ/NaSal с концентрацией сурфактанта $C_D(M) = 0.08$. Экспериментальные данные из работы [20].

Экспериментальные данные показаны в табл. 3 (Приложение 2), кривая вязкости с результатами аппроксимации представлена на рис. 3.

На графике (рис. 3) представлены три участка кривой вязкости с тремя различными режимами течения. При очень низких скоростях сдвига наблюдается ньютоновский режим течения (участок I). Поскольку вязкость не изменяется, то можно предположить, что структура системы также остается постоянной. Поскольку ньютоновская вязкость η_N меньше максимальной вязкости, но больше минимальной, присутствующих на графике, то можно предположить, что в постоянной структуре при очень низких скоростях имеются как отдельные мицеллы, так и небольшие ассоциаты мицелл.

На рис. 4 показаны результаты аппроксимации уравнениями (1) и (8) на графиках в корневых координатах.

Коэффициенты реологических уравнений представлены в табл. 2. Можно видеть, что величина $\eta_{cv}^{1/2}$ много меньше $\eta^{1/2}(0)$; величина $\eta^{1/2}(0)$ сравнима с величиной $\eta_{cv}^{1/2}$. Величина $\tau_{cv}^{1/2}$ является положительной, что указывает на преобладание процесса формирования над процессом разрушения контактов между мицеллами.

На рис. 5 показана кривая вязкости для эмульсии ньютоновского масла в водном растворе, приведенная в книге [7]. Экспериментальные данные представлены в табл. 4 (Приложение 2). Масло представляет собой смесь: тритолилфосфат (24 масс. %) и диоктилфталат (76 масс. %). Водный раствор имеет вязкость 0.00265 Па·с и содержит 20 масс. % анионного ПАВ. Отношение вязкости масла к вязкости водного раствора равно 24.7.

На рис. 6 показаны результаты аппроксимации уравнениями (1) и (8) на графиках в корневых координатах.

На рис. 5 имеются два режима течения. Режим (II) соответствует равновесному течению, в ходе которого происходят процессы формирования и разрушения контактов между каплями за счет сдвига, но процесс разрушения преобладает ($\tilde{k}_1 > 0$, $\tilde{k}_3 > 0$, $\tilde{k}_0 < \tilde{k}_2$). Поэтому величина $\tau_{cv}^{1/2}$ меньше нуля. Участок (III)

Таблица 1. Реологические характеристики полимерного раствора, мицеллярного раствора и эмульсии: коэффициенты реологических уравнений 1 и 8 (система СИ)

Структурированная жидкость	$\tau_c^{1/2}$	$\eta_c^{1/2}$	χ	$\eta^{1/2}(0)$	$\eta_{cv}^{1/2}$	$\tau_{cv}^{1/2}$
Раствор полиэтиленоксида	5.29	0.364	0.362	14.98	11.62	0.288
Мицеллярный раствор СТАВ/NaSal	2.36	0.042	7.32	0.364	0.232	1.924
Эмульсия масла в водном растворе	5.35	0.306	0.676	8.211	2.30	−1.04

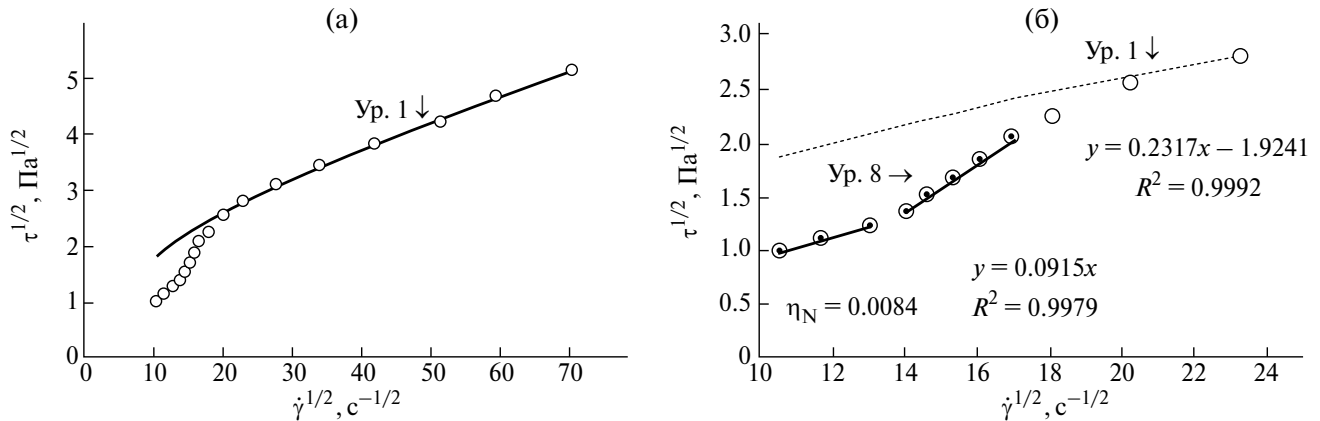


Рис. 4. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига в корневых координатах для мицеллярного раствора СТАВ/NaSal с концентрацией сурфактанта $C_D(M) = 0.08$. а – на полном интервале скоростей сдвига; б – на интервале низких скоростей сдвига.

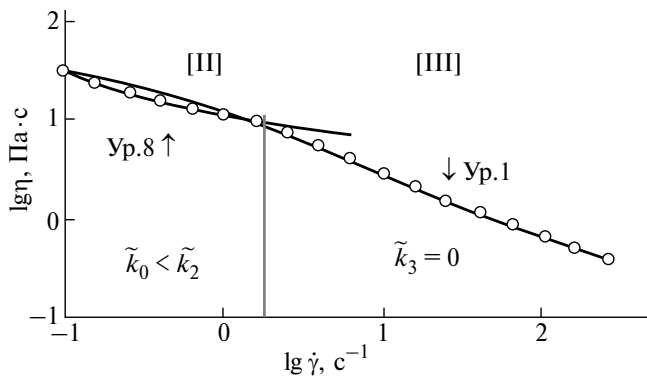


Рис. 5. Зависимость вязкости от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах для водной эмульсии масла с объемной концентрацией $\varphi = 0.8$.

Экспериментальные данные из работы [7].

соответствует равновесному течению, в котором не формируются контакты за счет сдвига, а происходит только разрушение контактов ($\tilde{k}_1 > 0$, $\tilde{k}_3 = 0$).

Коэффициенты реологических уравнений представлены в табл. 2. Величина $\eta_c^{1/2}$ много меньше $\eta^{1/2}(0)$; величина $\eta^{1/2}(0)$ сравнима с величиной $\eta_{cv}^{1/2}$. Величина $\tau_{cv}^{1/2}$ является отрицательной, что указывает на преобладание процесса разрушения над процессом формирования контактов между каплями.

Рассмотренные примеры показывают, что «экспериментальные окна» демонстрируют разные режимы течения при исследовании разных структурированных жидкостей. Трудности при интерпретации данных могут возникнуть, если режимы течения представлены на графиках только частично. Поэтому важно проводить измерения на максимально большем интервале скоростей сдвига, а также выбирать время измерения, достаточное для достижения равновесного состояния течения при каждом измерении.

Следует добавить, что существует другой структурный подход к описанию вязкости структурированной жидкости. Реологическая модель [21] описывает зависимость сдвиговой вязкости от объемной концентрации $\eta(\Phi)$, причем каждая кривая вязкости получена для постоянной скорости сдвига [22]. В модели, предложенной нами, коэффициенты (параметры)

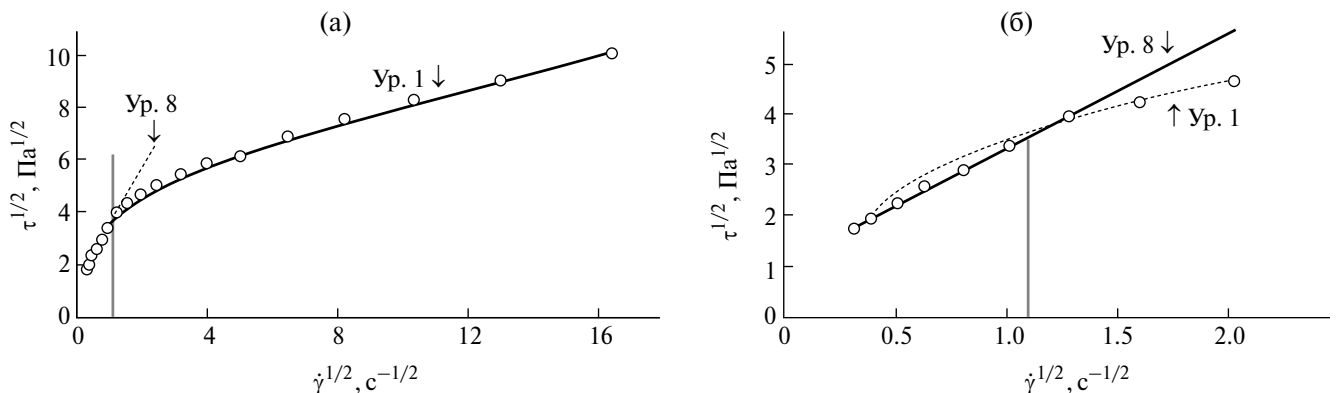


Рис. 6. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига в корневых координатах для водной эмульсии масла с объемной концентрацией $\varphi = 0.8$: а – на полном интервале скоростей сдвига; б – на интервале низких скоростей сдвига.

реологического уравнения вида $\eta(\dot{\gamma})$ зависят от концентрации дисперсной фазы. Обобщенное уравнение течения способно аппроксимировать кривые течения, которые ранее описывались уравнениями Гершеля-Балкли или Кросса, для разнообразных дисперсных систем, в том числе полимерных композитных материалов [23].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе представлены уравнения структурной реологической модели, которые с единой точки зрения описывают равновесное стационарное и равновесное осциллирующее течение. Эти уравнения необходимы и достаточны для анализа реологических кривых $\tau(\dot{\gamma})$, $N_1(\dot{\gamma})$, $G''(\omega)$, $G'(\omega)$. Уравнения представляют собой альтернативу уравнениям, использующим степенной закон (Гершеля-Балкли и т.п.), и уравнениям, основанным на механических моделях (пружина, демпфер, элемент сухого трения).

На полном интервале скоростей сдвига (или частоты колебаний) выделены четыре режима течения. На интервале (I) структура системы практически постоянна, что соответствует «ньютоновскому» поведению. На интервале (II) происходит одновременное формирование и разрушение контактов между частицами (зацеплений между макромолекулами), что описывается реологическим уравнением с двумя коэффициентами. Если преобладает процесс формирования, то сдвиговая вязкость η увеличивается, если преобладает процесс разрушения, то вязкость η уменьшается с ростом скорости сдвига $\dot{\gamma}$. То же относится к сдвиговой упругости η_{ST} ($= N_1 / \dot{\gamma}$), динамической вязкости η' и динамической упругости η'' . На интервале (III) происходит только разрушение контактов (разрыв зацеплений) под действием сдвига, что описывается реологическим уравнением с тремя коэффициентами. При увеличении скорости сдвига (или частоты) уменьшаются реологические величины η , η_{ST} , η' , η'' .

На интервале (IV) происходит аномальное снижение реологических величин τ , G'' и G' , что, возможно, связано со сдвиговым расслоением и изменением профиля скорости течения.

Приведены примеры использования уравнений на выделенных интервалах скоростей сдвига при описании кривых течения некоторых дисперсных систем (полимерный раствор, мицеллярный раствор, эмульсия).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках бюджетного финансирования МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, № ЦИТИС: 121031300084-1.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Виноградов Г.В., Малкин А.Я.* Реология полимеров. М.: Химия, 1977. 440 С.
2. *Hunter R.J.* Rheology of colloidal dispersions. Oxford University Press. 1989. P. 993–1052.
3. *Barnes H.A., Hutton J.F., Walters K.* An introduction to rheology. Amsterdam: Elsevier. 1989. 199 P.
4. *Barnes H.A.* A Handbook of elementary rheology. Aberystwyth: University of Wales. 2000. 201 P.
5. *Шрамм Г.* Основы практической реологии и реометрии / пер. с англ. под ред. В. Г. Куличихина. Москва: КолосС. 2003. 312 С.
6. *Малкин А.Я., Исаев А.И.* Реология: концепции, методы, приложения / пер. с англ. Санкт-Петербург: Профессия. 2007. 560 С.
7. *Larson R. G.* The structure and rheology of complex fluids. New York, Oxford: Oxford University Press. 1999. 668 P.
8. *Кирсанов Е.А.* Течение дисперсных и жидкокристаллических систем. Иваново: Изд.-во «Ивановский государственный университет». 2006. 232 С.
9. *Кирсанов Е. А., Матвеев В. Н.* Неньютоновское течение дисперсных, полимерных и жидкокристаллических систем. Структурный подход. Москва: Техносфера. 2016. 384 С.
10. *Casson N.* A flow equation for pigment-oil suspensions of the printing ink type // Rheology of disperse systems / ed. Mill C.C. London: Pergamon Press. 1959. P. 84–104.
11. *Cross M.* Rheology of non-newtonian fluids: a new flow equation for pseudoplastic systems // J. Colloid Sci. 1965. V. 20. P. 417–437.
12. *Матвеев В.Н., Кирсанов Е.А.* Структурное обоснование неньютоновского течения // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. 2017. Т. 58. № 2. С. 59–82.
13. *Матвеев В. Н., Кирсанов Е. А.* Структурная вязкость и структурная упругость полимерных расплавов // Журн. прикл. химии. 2018. Т. 91. № 5. С. 72–748.
14. *Матвеев В. Н., Кирсанов Е. А.* Структурная модель вязкоупругости полимеров // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. 2019. Т. 60. № 4. С. 207–225.
15. *Матвеев В.Н., Кирсанов Е.А.* Реология расплава полидиметилсилоксана. Структурный подход //

- Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. 2022. Т. 63. № 2. С.55–68.
16. *Матвеев В.Н., Кирсанов Е.А.* Нормальные напряжения в реологии структурированных систем // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. 2022. Т. 63. № 3. С. 187–204.
 17. *Левинский А.И.* К реологии тиксотропных и реопексных суспензий // Колл. Журнал. 2023. Т. 85. № 6. С. 762–767.
<https://doi.org/10.31857/S0023291223600591>
 18. *Yufei Wei.* Investigating and modeling the rheology and flow instabilities of thixotropic yield stress fluids. A dissertation submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy (Chemical Engineering). University of Michigan. 2019. 139 P.
 19. *Ebagninin K. W., Benchabane A., Bekkour K.* Rheological characterization of poly(ethylene oxide) solutions of different molecular weights // J. Colloid Interface Sci. 2009. V. 336. № 1. P. 360–367.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.03.01>
 20. *Cressely R., Hartmann V.* Rheological behaviour and shear thickening exhibited by aqueous CTAB micellar solutions // Eur. Phys. J. B. 1998. V. 6. P. 57–62.
<https://doi.org/10.1007/s100510050526>
 21. *Rajinder Pal.* New generalized viscosity model for non-colloidal suspensions and emulsions // Fluids. 2020. V. 5. № 3. 150. P. 1–28.
<https://doi.org/10.3390/fluids5030150>
 22. *Mehdi Maleki, Clément de Loubens, Hugues Bodiguel.* Viscous resuspension of droplets // Phys. Rev. Fluid. 2022. V. 7. № 1. P. L011602.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevFluids.7.L011602>
 23. *Федоров Ю. И., Михайлов А. С.* Применение обобщенного уравнения течения для высоконаполненных полимерных систем // Вестник технологического университета. 2020. Т. 23. № 8. С. 90–93.

RHEOLOGY OF STRUCTURED LIQUIDS. FLOW REGIMES AND RHEOLOGICAL EQUATIONS

V. N. Matveenko, E. A. Kirsanov

A system of rheological equations is presented, obtained on the basis of structural-kinetic representations, which describes viscous and elastic properties of structured liquids, namely concentrated suspensions, emulsions, micellar solutions, solutions and polymer melts. The structural model equations hold for equilibrium steady-state flow and for equilibrium oscillating flow. The equations are suitable for approximating rheological curves $\tau(\dot{\gamma})$, $N_1(\dot{\gamma})$, $G''(\omega)$, $G'(\omega)$, at individual intervals of shear rate or oscillation frequency. Each such interval corresponds to a certain state of the structure. As an example, the results of approximation of shear viscosity curves for polymer solution, micellar solution and emulsion are given.

Keywords: rheological equations, structural rheological model, equilibrium stationary flow, equilibrium oscillating flow

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Реологическая модель Кессона [10]. Модель рассматривает текучие системы, обладающие предельным динамическим напряжением сдвига. Пластичное поведение таких систем хорошо описывается уравнением $\tau^{1/2} = \tau_c^{1/2} + \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}$, где коэффициенты Кессона $\tau_c^{1/2}$ и $\eta_c^{1/2}$ соответствуют предельному динамическому напряжению сдвига и коэффициенту вязкости при бесконечно большой скорости сдвига. Экспериментальные точки в корневых координатах $\tau^{1/2} - \dot{\gamma}^{1/2}$ в этом случае располагаются на одной прямой, что хорошо подтверждается опытными данными для дисперсий красителей, крови и многих структурированных жидкостей.

Кессон получил это уравнение на основе микро-реологической теории, в которой под действием некоторых сил сцепления F_s возникают агрегаты-цепочки из двух и более частиц. Поскольку гидродинамические расчёты для описания разрыва цепочки и диссипации энергии при обтекании цепочки оказались слишком сложными, Кессон заменил цепочки длинными модельными цилиндрами, полагая, что их гидродинамическое поведение в простом сдвиговом течении идентично поведению жёстких цепочек частиц. При обтекании противоположных частей цилиндра возникает гидродинамическая сила F_n вдоль оси, которая при определённой ориентации цилиндра способствует его разрыву. Разрыв цилиндра на две части происходит, если растягивающая гидродинамическая сила F_n превышает силу сцепления F_s , которая препятствует разрыву цилиндра. Длинные цилиндры разрываются в сдвиговом течении, а короткие цилиндры самопроизвольно объединяются при столкновении в более длинные цилиндры. Такая замена цепочек на цилиндры дала возможность использовать модель Куна для расчёта гидродинамической разрывающей силы и величины диссипации энергии.

Опуская расчеты Кессона, приведенные нами в опубликованных монографиях [8, 9], запишем выражение для вязкости «разбавленной» суспензии модельных цилиндров:

$$\eta = \eta_0 (1 - \Phi) + \eta_0 \bar{a} \Phi (\alpha + \beta / (\eta_0 \dot{\gamma}))^{1/2},$$

где η_0 — вязкость дисперсионной (жидкой) среды, коэффициент $\bar{a} \approx 0,7$ в предположении случайной исходной ориентации модельных цилиндров. Параметр α можно интерпретировать как предельно низкое осевое отношение при бесконечной скорости сдвига. В уравнении появляется корень скорости сдвига. Для учета гидродинамического взаимодействия частиц использован метод среднего поля (аппроксимация Бринкмана и Роско, 1952). В результате расчета

в уравнении появляется корень значения вязкости:

$$\eta^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}}{\dot{\gamma}^{1/2}} + \eta_c^{1/2}.$$

В результате модификации модели Кессона нами получено обобщённое уравнение течения

$$\tau^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi} \dot{\gamma}^{1/2} + \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}, \text{ причем рассчитанные}$$

значения коэффициентов несколько отличаются от полученных в модели Кессона.

Реологическая модель Кросса [11]. Процессы разрушения и восстановления агрегатов в ходе сдвигового течения можно описать с помощью кинетических уравнений. Такой подход использовал Кросс, который заменил концентрацию вещества, используемую в химической кинетике, на число связей между частицами (L). Кросс допустил, что суспензия состоит из цепочек частиц со средним числом L связей между частицами, ввел константу скорости формирования связей (\tilde{k}_2), константу скорости спонтанного разрыва связей (\tilde{k}_0) и константу скорости разрыва связей в результате сдвигового течения ($\tilde{k}_1 \dot{\gamma}^n$). Скорость изменения числа связей между частицами принята равной $\frac{dL}{dt} = \tilde{k}_2 N - (\tilde{k}_0 + \tilde{k}_1 \dot{\gamma}^n) L$, где N — полное число исходных частиц в единице объема, L — число связей между частицами.

Кросс использовал эмпирическое выражение из теории полимеров: $\eta = \eta_\infty + BL$, где η_∞ — вязкость системы при $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$, когда все связи разорваны, B — некоторый коэффициент. Опуская здесь расчеты Кросса, запишем итоговое уравнение Кросса в виде: $\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta(0) - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + (\tilde{k}_1 / \tilde{k}_0) \dot{\gamma}^n}$.

Комментируя вывод уравнения Кросса, Хантер отметил, что отсутствует теоретическое обоснование для выбора константы в виде $\tilde{k}_1 \dot{\gamma}^n$. Уравнение Кросса широко используется для описания дисперсных и полимерных систем.

В результате модификации модели Кросса нами получено уравнение, аналогичное обобщенному уравнению течения, где коэффициенты выражены через константы скоростей разрушения/формирования агрегатов, количество связей заменено количеством агрегированных частиц, вводятся корень вязкости и корень скорости сдвига по аналогии с моделью Кессона.

Коагуляция и агрегация частиц. Рассмотрим связь между уравнениями структурной модели и классической теорией коагуляции. Допустим, что спонтанный отрыв частиц от агрегатов отсутствует ($\tilde{k}_0 = 0$) и нет течения ($\tilde{k}_1 \dot{\gamma}^{1/2} = 0$). Тогда процесс объединения частиц формально происходит вплоть до

образования сплошной сетки ($N_2 = N$): $\frac{dN_2}{dt} = \tilde{k}_2 N$;
 $\int_0^N dN_2 = \int_0^{t_g} \tilde{k}_2 N dt$; $N = \tilde{k}_2 N t_g$; т.е. время образования
 сплошной сетки равно $t_g = 1 / \tilde{k}_2$.

В теории коагуляции исходное уравнение содержит некоторое количество «условных» частиц v , которые представляют собой как отдельные частицы, так и агрегаты частиц: $\frac{dv}{dt} = -k v^2$. Решение имеет вид: $v(t) = \frac{v_0}{1 + k v_0 t}$. Образование сплошной

сетки частиц формально эквивалентно образованию одной большой «частицы» т.е. $\frac{v_0}{1 + k v_0 t_g} = 1$. От-

сюда время «полной» коагуляции формально равно $t_g = \frac{1}{k} (1 - \frac{1}{v_0}) \approx \frac{1}{k}$. Таким образом, нет прямого про-

тиворечия между описанием процесса агрегирования (в уравнении Кросса) и описанием процесса коагуляции, хотя оба кинетические уравнения фактически уже не работают при возникновении больших агрегатов частиц.

Кинетические уравнения для процессов формирования/разрушения агрегатов

Нами предложено выражение

$$\frac{d\tilde{N}_2}{dt} = \tilde{k}_2 \tilde{N} - \tilde{k}_0 \tilde{N}_2 - \tilde{k}_1 \dot{\gamma}^{1/2} \tilde{N}_2 + \tilde{k}_3 \dot{\gamma}^{1/2} \tilde{N}_1.$$

В работе [17] представлено кинетическое уравнение, которое здесь приведем в виде, необходимом для сравнения, заменяя объемную концентрацию количеством синглетов \tilde{N}_1 или дуплетов \tilde{N}_2 в единице объема и заменяя индексы констант скорости:

$$\frac{d\tilde{N}_1}{dt} = -\tilde{k}_2 \tilde{N}_1^2 + \tilde{k}_0 \tilde{N}_2 + \tilde{k}_1 \dot{\gamma} \tilde{N}_2 \text{ или}$$

$$\frac{d\tilde{N}_2}{dt} = \tilde{k}_2 \tilde{N}_1^2 - \tilde{k}_0 \tilde{N}_2 - \tilde{k}_1 \dot{\gamma} \tilde{N}_2.$$

Различие заключается в отсутствии квадратного корня, изменении системы до синглетов и дуплетов и использовании классической теории коагуляции для процесса агрегации частиц.

В работе [18] используется кинетическое уравнение для тиксотропной дисперсии вида $d\Lambda / dt = -k_1 \Lambda \dot{\gamma}^\beta + k_3 (1 - \Lambda) \dot{\gamma}^{1/2} + k_0 (1 - \Lambda)$, где Λ является неким структурным параметром, который описывает изменение внутренней структуры при изменении скорости сдвига. Если записать структурный параметр как относительное число агрегированных частиц ($\Lambda = \tilde{N}_2 / \tilde{N}$), то получим уравнение вида $d\tilde{N}_2 / dt = k_0 \tilde{N} - k_0 \tilde{N}_2 - k_1 \dot{\gamma}^\beta \tilde{N}_2 + k_3 \dot{\gamma}^{1/2} \tilde{N}_1$.

Различие заключается в том, что приравняются константы скорости $\tilde{k}_0 = k_0$ и показатель степени β имеет произвольную величину. Важно отметить, что полностью совпадают члены уравнений, описывающие формирование агрегатов под действием сдвига.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Таблица 2. Зависимость вязкости от скорости сдвига водного раствора полиэтиленоксида с массовой концентрацией 2.5%

$\lg \dot{\gamma}, \text{c}^{-1}$	−2.686	−2.425	−2.273	−2.116	−1.954	−1.724	−1.473
$\lg \eta, \text{Па}\cdot\text{с}$	1.479	1.661	1.739	1.818	1.909	2.000	1.987
$\lg \dot{\gamma}, \text{c}^{-1}$	−1.028	−0.824	−0.594	−0.343	−0.061	0.211	0.462
$\lg \eta, \text{Па}\cdot\text{с}$	1.844	1.739	1.609	1.479	1.297	1.115	0.945
$\lg \dot{\gamma}, \text{c}^{-1}$	0.755	1.001	1.283	1.582	1.822	2.042	2.293
$\lg \eta, \text{Па}\cdot\text{с}$	0.698	0.548	0.333	0.151	−0.018	−0.188	−0.344
$\lg \dot{\gamma}, \text{c}^{-1}$	2.460	2.669	2.837	2.962	—	—	—
$\lg \eta, \text{Па}\cdot\text{с}$	−0.487	−0.643	−0.760	−0.865	—	—	—

Таблица 3. Зависимость вязкости от скорости сдвига мицеллярного раствора СТАВ/NaSal с концентрацией поверхностно активного вещества $C_D (M) = 0.08$ при соотношении $C_D / C_{\text{NaSal}} = 4.21$

$\lg \dot{\gamma}, \text{c}^{-1}$	2.050	2.142	2.233	2.300	2.333	2.375
$\lg \eta, \text{Па}\cdot\text{с}$	−2.082	−2.078	−2.074	−2.047	−1.990	−1.941
$\lg \dot{\gamma}, \text{c}^{-1}$	2.417	2.463	2.517	2.617	2.733	2.892
$\lg \eta, \text{Па}\cdot\text{с}$	−1.897	−1.853	−1.826	−1.818	−1.849	−1.924
$\lg \dot{\gamma}, \text{c}^{-1}$	3.067	3.250	3.425	3.550	3.700	—
$\lg \eta, \text{Па}\cdot\text{с}$	−2.003	−2.091	−2.179	−2.215	−2.281	—

Таблица 4. Зависимость вязкости от скорости сдвига эмульсии масла в водном растворе с объемной концентрацией $\varphi = 0.8$ и средним радиусом капель 7.7 мкм

$\lg \dot{\gamma}, \text{c}^{-1}$	−1.000	−0.795	−0.577	−0.385	−0.179	0.013
$\lg \eta, \text{Па}\cdot\text{с}$	1.484	1.369	1.280	1.204	1.102	1.038
$\lg \dot{\gamma}, \text{c}^{-1}$	0.218	0.410	0.615	0.808	1.026	1.218
$\lg \eta, \text{Па}\cdot\text{с}$	0.975	0.847	0.720	0.579	0.439	0.312
$\lg \dot{\gamma}, \text{c}^{-1}$	1.410	1.628	1.833	2.038	2.230	2.436
$\lg \eta, \text{Па}\cdot\text{с}$	0.166	0.045	−0.076	−0.197	−0.312	−0.427

УДК 544.77.051.1

ГЕНЕРАЦИЯ ЛАТЕКСНЫХ ЧАСТИЦ И ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В ГЕТЕРОГЕННОЙ СТАТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ МОНОМЕР–ВОДА

© 2025 г. А. А. Оганесян¹, *, Г. К. Григорян¹, А. Г. Надарян¹, Н. Г. Григорян¹

¹ Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии НАН РА, пр. Азатутян, 26, 0014, Ереван, Армения

*e-mail: hovarnos@gmail.com

Поступила в редакцию 19.09.2024 г.

После доработки 16.10.2024 г.

Принята к публикации 16.10.2024 г.

Целью данной работы является поиск новых путей синтеза латексов (полимерных суспензий) с заданным размером и структурой поверхности частиц. Потребность в таких латексах не является масштабной, но их разработка и производство крайне важны для развития высоких технологий. Монодисперсные латексы особенно ценны в иммунологической диагностике широкого спектра заболеваний. В статье представлены результаты исследований зарождения латексных частиц в гетерогенной системе мономер–вода. Результаты этих исследований позволили найти условия воспроизводимого синтеза монодисперсных полистирольных латексов. С целью изменения поверхностной структуры латексных частиц в исходной мономерной фазе (стироле) растворяли цетиловый спирт. В статье представлены результаты электронно-микроскопических исследований синтезированных латексов. На поверхности латексных частиц отчетливо видны нанокристаллы этого спирта. Сделано предположение, что при глубоких конверсиях мономера в полимерно-мономерных частицах начинается процесс кристаллизации цетилового спирта.

Ключевые слова: полимеризация, латекс, цетиловый спирт, стирол, фазообразование, кристаллизация, интерфейс

DOI: 10.31857/S0023291225010064, **EDN:** USKNNX

ВВЕДЕНИЕ

Механизм зарождения и образования латексных частиц при эмульсионной полимеризации изучался многими авторами. Согласно теории Харкинса [1], в мицеллярных эмульсиях частицы латекса образуются из мицелл в виде полимерно-мономерных частиц (ПМЧ). В [2, 3] предполагается, что ПМЧ образуются также в результате гомогенной ассоциации олигомеров в водной фазе.

Латексы синтезируются и без эмульгаторов, в дисперсиях мономер–вода. Целью таких работ является синтез монодисперсных латексов с определенным химическим строением поверхности дисперсных частиц. Такой синтез возможен зачастую путем подбора мономеров и сомономеров [4–6]. В работе [7] представлены результаты систематического изучения процессов полимеризации и образования полимерной дисперсной фазы в безэмульгаторных системах мономер–вода. Авторы показали, что выбор условий проведения гетерофазной полимеризации во многом определяет коллоидные параметры конечной суспензии. В этой работе также показаны пути модификации

поверхностной структуры полимерных суспензий без эмульгатора.

Механизм образования латексных частиц без эмульгатора (в отсутствие мицелл) изучен в работах [8, 9, 10]. В работе [8] измерения оптической плотности в различных зонах водной фазы в процессе полимеризации привели автора к выводу, что в результате полимеризации в интерфейсе мономер–вода мономер диспергируется на мелкие капли, содержащие полимерные молекулы. Стабильность таких полимерно-мономерных частиц, по мнению автора, обусловлена ионными концевыми группами полимерных молекул. К такому же выводу пришли и авторы [9, 10] после использования нетипичных экспериментальных методов (измерение проводимости, оптическая микроскопия и полимеризация без перемешивания) для изучения эмульсионной полимеризации стирола.

В работе [11] принимается, что в безэмульгаторных системах ПМЧ образуются также по механизму гомогенной ассоциации олигомеров в водной фазе. В работе [12] рассматривается также возможность генерации ПМЧ при проникновении растущего радикала в объем капель мономера.

В мицеллярных эмульсиях генерация латексных частиц может происходить одновременно по разным механизмам [12]. Очевидно, что по этой причине в отсутствие мицелл распределение латексных частиц по размерам сужается.

Становится очевидным, что одним из путей синтеза монодисперсных латексов может быть нахождение метода полимеризации, при котором действует только один механизм образования латексных частиц. Именно на это и направлена экспериментальная часть данной работы.

Массоперенос, протекающий в ходе реакции полимеризации на границе раздела мономер-вода, был подтвержден экспериментально при полимеризации стирола в микрофлюидике, что позволило использовать инфракрасную термоспектроскопию для одновременных измерений ИК-пропускания и термоэмиссионных изображений [13]. В этом эксперименте, в контактном слое ламинарных потоков стирола и толуола, содержащего инициатор, были зарегистрированы интенсивные тепловые и концентрационные потоки в зоне соприкосновения этих двух жидкостей. Стирол и толуол неограниченно растворимы друг в друге, и массоперенос не изменяет однородность системы, а в двухфазной системе стирол-водный раствор инициатора массоперенос из мономерной фазы в водную фазу может привести к насыщению водной фазы мономером [14–15]. В воде неполярные молекулы углеводородов склонны к ассоциации [16], и небольшого пересыщения достаточно для зарождения микрокапель стирола в водной фазе.

Диффузия в жидкостях — медленный процесс, и можно предположить, что микрокапли мономеров могут существовать в статической системе до тех пор, пока не превратятся в ПМЧ, стабильность которых обеспечивается ионными концевыми группами растущих радикалов и полимеров.

Образование микрокапель мономера следует также из сильной зависимости межфазного поверхностного натяжения жидкостей от температуры. Можно предположить, что смешивание жидкостей и диспергирование системы происходят в результате локального повышения температуры межфазного слоя мономер-вода при протекании там реакций полимеризации.

Пересыщение и фазообразование могут происходить и в ПМЧ, если в состав мономерной фазы входят вещества, не участвующие в реакциях полимеризации. В зависимости от природы веществ и условий полимеризации зародыши новой фазы могут появляться как в процессе полимеризации, так и при эвакуации остаточного мономера из латекса. Фазообразование в ПМЧ может происходить и при изменении температуры хранения латекса. В зависимости от строения молекул примеси, кристаллы могут расти на поверхности латексных частиц. Очевидно, что кристаллы должны быть нерастворимы в воде. В экспериментальной части статьи представлены первые результаты

изучения фаз формирования в ПМЧ. Исследования проводились при полимеризации стирола в статической гетерогенной системе мономер-вода в присутствии цетилового спирта (ЦС).

Выбор ЦС был обусловлен тем, что этот спирт нерастворим в воде, не является эмульгатором и кристаллизуется из растворов органических растворителей. Также были учтены низкая плотность и температура плавления этого спирта. Все эти качества ЦС позволили нам надеяться обнаружить наноразмерные кристаллы ЦС на поверхности латексных частиц стирола.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. Исходные вещества и методы исследования

Исходные материалы: стирол (Aldrich) очищали от стабилизатора перегонкой под вакуумом, персульфат калия (Sigma Aldrich), цетиловый спирт, динитрил азоизомасляной кислоты — продукты «Ч.д.а», вода — двойной дистиллят.

Электронно-микроскопические фотографии получали на сканирующем электронном микроскопе Prism3 (Чехия), спектр ЯМР — на спектрометре Mercury 300 (фирма Varian). Размеры и Z-потенциал частиц латекса определяли с помощью прибора Liteizer 500.

2. Полимеризация и фазообразование в статической и полустатической системах мономер-вода

Полимеризацию проводили в пробирках с контролируемой температурой, в которых мономерную фазу (стирол или раствор ЦС в стироле) осторожно наносили на поверхность водного раствора персульфата калия (ПК). Температура эксперимента составляла 50°C, объем мономерной фазы — 2 мл, объем водной фазы — 30 мл, концентрация персульфата калия в воде — 0.4%. Сухой остаток водной фазы определялся методом гравиметрии, вязкость мономерной фазы — методом вискозиметрии.

В статической системе полимеризация сопровождается помутнением (изменением оптической плотности) водной фазы, что свидетельствует об образовании дисперсной фазы в системе. Мутность водной фазы определяли с помощью спектрофотометра СФ-24 на волне 540 нм. Эксперименты проводились одновременно в шести пробирках. Для анализа из каждой пробирки отбирали по одной пробе.

Как отметили выше, в статической системе полимеризация сопровождается помутнением водной фазы, которое фиксируется спектрометром после истечения определенного периода времени от начала полимеризации. В наших экспериментах этот период длился 90 минут и не зависел от концентрации ЦС (от 0 до 6%). Этот результат свидетельствует об инертности ЦС в процессе “эмульгирования” системы.

Фотография начальной стадии помутнения водной фазы представлена на рис. 1.

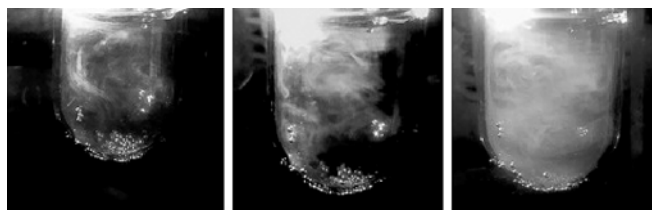


Рис. 1. Картина изменения мутности водной фазы на начальной стадии полимеризации.

Как видно на рис. 1, помутнение начинается на границе раздела мономер-вода и постепенно углубляется в водную фазу. Такая картина особенно отчётливо наблюдается при растворении инертной соли (сульфата калия) в воде [8], или этанола в стироле [17]. Сульфат калия увеличивает плотность водной фазы, а этанол уменьшает плотность дисперсных частиц. В обоих случаях повышается продолжительность пребывания дисперсных частиц в зоне их образования.

Концентрация латексов, синтезированных в статической системе, не превышает 2%. Время достижения этой концентрации составляет примерно 24 часа. Вязкость мономерной фазы за это время не меняется.

Динамика помутнения водной фазы резко изменилась, когда полимеризацию проводили в полустатической системе, в которой перемешивалась только водная фаза. Фотография этого эксперимента представлена на рис. 2. В первой пробирке полимеризация проводилась в полустатических условиях, а во второй — статическое состояние сохранялось. В полустатической системе водная фаза оставалась прозрачной в течение всего времени перемешивания (более 240 мин). По всей вероятности, именно столько времени требуется для достижения пересыщения во всем объеме водной фазы в данном эксперименте. Помутнение в этой пробирке стало наблюдаться только после приостановки механической мешалки. В контрольной пробирке были воспроизведены результаты предыдущего эксперимента (рис. 1).

В полустатической системе локальное пересыщение водной фазы невозможно, и результаты этого простого эксперимента можно считать подтверждением предположения о том, что в статической системе движущей силой зарождения микрокапель мономера является пересыщение межфазного пограничного слоя мономер-вода молекулами стирола.

Электронно-микроскопическая фотография латекса, синтезированного в полустатической системе, представлена на рис. 3. Проба отбиралась после полного помутнения водной фазы. Как видно из рисунка, латекс, синтезированный в полустатической системе, имеет довольно узкое распределение частиц по диаметру. Этот результат хорошо воспроизводится.



Рис. 2. Фотографии пробирок, в которых проводилась полимеризация в полустатическом (пробирка 1) и в статическом (пробирка 2) режиме.

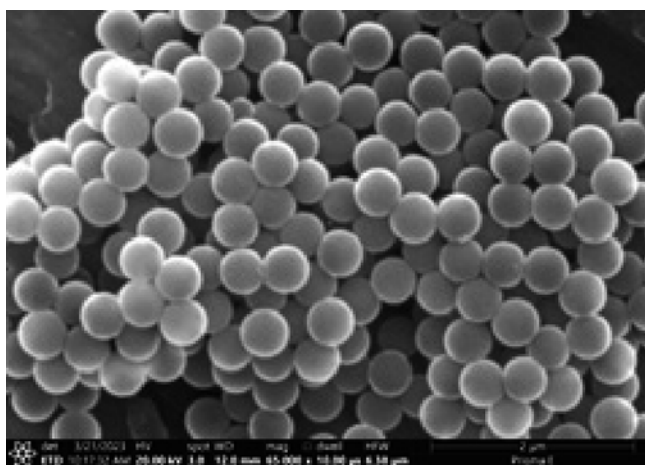


Рис. 3. Электронно-микроскопическая фотография полистирольного латекса, синтезированного в полустатической системе мономер-вода.

Синтезированные латексы стабильны (Z -потенциал частиц равен -67.3 мВ), имеют достаточно узкое распределение частиц по диаметру, что позволяет использовать их в иммунодиагностике, а также для других прикладных целей. Распределение частиц по диаметру показано на рис. 4.

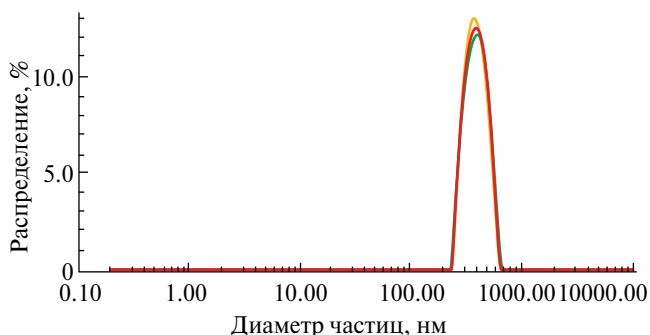


Рис. 4. Распределение частиц по диаметру латекса, синтезированного в полустатической системе стирол-водный раствор персульфата калия.

3. Фазообразование в полимер-мономерной частице

Первоначально фазообразование в ПМЧ исследовали путем полимеризации стирола в блоке. Содержание ЦС в стироле составило 6%. Полимеризацию инициировали динитрилом азоизомасляной кислоты. Кристаллизация стала наблюдаться в вязкой полимерно-мономерной смеси при медленном понижении температуры системы до 5°C. (рис. 5). Спектр ЯМР ^1H кристаллических частиц был идентичен спектру ЦС. Зарождение и рост кристалла ЦС наблюдаются также при понижении температуры раствора этого спирта в стироле (рис. 6).



Рис. 5. Появление кристаллов ЦС в блок-полимере стирола при понижении температуры до 5°C.



Рис. 6. Кристаллизация ЦС в стироле при понижении температуры раствора до 5°C. Концентрация ЦС в стироле 6%.

Электронно-микроскопические фотографии частиц латекса, синтезированных в статической гетерогенной системе стирол–водный раствор ПК в присутствии ЦС, представлены на рис. 7. На этих фотографиях хорошо видны игольчатые кристаллы и «конус роста» на поверхности ПМЧ. На этих фотографиях также видны очень мелкие сферические частицы, состав которых пока не очень ясен.

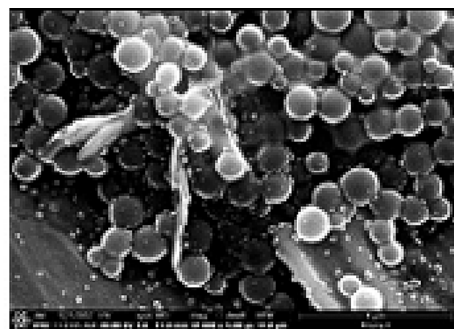
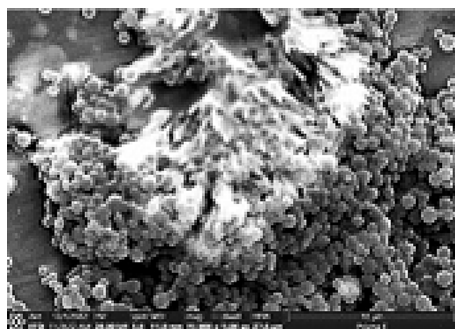


Рис. 7. Электронно-микроскопические фотографии полистирольного латекса, синтезированного в присутствии 6% ЦС в стироле.

Структурные образования на поверхности частиц латекса обнаруживаются и при низких концентрациях ЦС в стироле. На рис. 8 представлена электронно-микроскопическая фотография полистирольного латекса, синтезированного при содержании 2% ЦС в стироле.

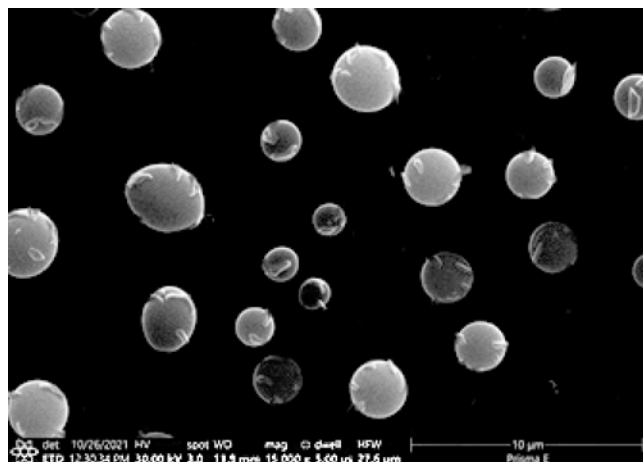


Рис. 8. Электронно-микроскопическая фотография разбавленного полистирольного латекса, синтезированного в присутствии 2% ЦС в стироле.

ВЫВОДЫ

Результаты данной работы позволили сделать окончательный вывод о том, что в статической гетерогенной системе мономер–вода интерфейс является одной из зон генераций латексных частиц, что позволило найти условия воспроизводимого синтеза монодисперсных полистирольных латексов.

В статье выявлены условия синтеза латексных частиц в гетерогенной системе мономер–вода, не имеющих на своей поверхности наноразмерные кристаллы органических веществ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета организации. 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. *Harkins W.D.* General theory of mechanism of emulsion polymerization. II // *J. Polym. Sci.* 1950. V. 5. P. 217–251.
<https://doi.org/10.1002/pol.1950.120050208>
2. *Fitch R.M., Tsai C.H.* Homogeneous nucleation of polymer colloids: the role of soluble oligomeric radicals // *Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.* 1970. V. II. P. 811–816.
3. *Hansen F.K., Ugelstad J.* Particle nucleation in emulsion polymerization. I. Theory for homogeneous nucleation // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1978. V. 16. № 8. P. 1953–1979.
<https://doi.org/10.1002/pol.1978.170160814>
4. *Grant T.D. Shouldice, Gerald A. Vandezande, Alfred Rudin.* Practical aspects of the emulsifier-free emulsion polymerization of styrene // *Eur. Polym. J.* 1994. V. 30. № 2. P. 179–183.
[https://doi.org/10.1016/0014-3057\(94\)90157-0](https://doi.org/10.1016/0014-3057(94)90157-0)
5. *Ali Safinejad, Saeed Pourmahdian, Behzad Shirkavand Hadavand.* Emulsifier-free emulsion polymerization of acrylonitrile-butadiene-carboxylic acid monomers: a kinetic study based on polymerization pressure profile // *J. Dispers. Sci. Technol.* 2020. V. 41. № 2. P. 157–167.
<https://doi.org/10.1080/01932691.2018.1496835>
6. *Chad E. Reese, Sanford A. Asher.* Emulsifier-free emulsion polymerization produces highly charged, monodisperse particles for near infrared photonic crystals // *J. Colloid Interface Sci.* 2002. V. 248. № 1. P. 41–46.
<https://doi.org/10.1006/jcis.2001.8193>
7. *Прокопов Н.И., Грицкова И.А., Черкасов В.Р., Чалых А.Е.* Синтез монодисперсных функциональных полимерных микросфер для иммунологических исследований // *Успехи химии*, 1996. Т. 65. № 2. С. 178.
8. *Oganesyan A.* Free radical polymerization and phase formation in heterogeneous monomer/water systems // *Doctoral (Chem.) Dissertation*, Moscow, Inst. of Fine Chemical Technology, 1986. (in Russ)
9. *Tauer K., Hernandez H., Kozempel S., Lazarev O., Nazaran P.* Towards a consistent mechanism of emulsion polymerization – new experimental details // *Colloid Polym. Sci.* 2008. V. 286. P. 499–515.
<https://doi.org/10.1007/s00396-007-1797-3>
10. *Прокопов Н.И., Грицкова И.А., Кирюткина О.П., Хаддаж М., Тауер К., Коземпел С.* Изучение механизма безэмульгаторной полимеризации стирола // *Высокомолек. Соед. Б.* 2010 Т. 52. № 6. С. 1043–1049.
11. *Goodall A.R., Wilkinson M.C., Hern J.* Mechanism of emulsion polymerization of styrene in soap-free systems // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1977. V. 15. P. 2193–2218.
<https://doi.org/10.1002/pol.1977.170150912>
12. *Peter A. Lovell, F. Joseph Schork.* Fundamentals of emulsion polymerization // *Biomacromolecules*. 2020. V. 21. № 11. P. 4396–4441.
<https://doi.org/10.1021/acs.biomac.0c00769>
13. *Ryu M., Kimber J.A., Sato T., Nakatani R., Hayakawa T., Romano M., Pradere C., Hovhannisyan A.A., Kazarian S.G., Morikawa J.* Infrared thermo-spectroscopic imaging of styrene radical polymerization in microfluidics // *Chem. Eng. J.* 2017. V. 324. № 15. P. 259–265.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.001>
14. *Kuzmin A.O., Parmon V.N., Pravdina M.Kh., Yavorskii A.I., Yavorskii N.I.* Mass transfer in a medium with a rapidly renewed interface // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2006. V. 40. P. 225–232.
<https://doi.org/10.1134/S0040579506030018>
15. *Hovhannisyan A. A., Grigoryan G.K., Khaddazh M., Grigoryan N.G.* On the mechanism of latex particles formation in polymerization in heterogeneous monomer-water system // *J. Chem. Chem. Eng.* 2015. V. 9. P. 363–368.
<https://doi.org/10.17265/1934-7375/2015.05.009>
16. *Morawetz H.* Macromolecules in solutions. M.: Mir. 1967. P. 398. (in Russ)
17. *Oganesyan A.A., Grigoryan, G.K., Khaddazhb M., Gritskova I.A., Nadaryan A.G.* Polymerization in the static heterogeneous system styrene-water in the presence of methanol // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2013. V. 47. P. 600–603.
<https://doi.org/10.1134/S0040579513050230>

GENERATION OF LATEX PARTICLES AND PHASE FORMATION IN A HETEROGENEOUS STATIC MONOMER–WATER SYSTEM

A. A. Hovhannisyan, G. K. Grigoryan, A. G. Nadaryan, N. H. Grigoryan

The aim of this work is to find new ways to synthesize latexes (polymer suspensions) with a given size and surface structure of particles. The need for such latexes is not large-scale, but their development and production are extremely important for the development of high technologies. Monodisperse latexes are especially valuable in immunological diagnostics of a wide range of diseases. The article presents the results of studies of the nucleation of latex particles in a heterogeneous monomer–water system. The results of these studies made it possible to find conditions for the reproducible synthesis of monodisperse polystyrene latexes. In order to change the surface structure of latex particles, cetyl alcohol was dissolved in the initial monomer phase (styrene). The article presents the results of electron microscopic studies of the synthesized latexes. Nano crystals of this alcohol are clearly visible on the surface of the latex particles. It is suggested that, in deep monomer conversions, the process of crystallization of cetyl alcohol begins in polymer-monomer particles.

Keywords: polymerization, latex, cetyl alcohol, styrene, phase formation, crystallization, interface

МОДИФИКАТОРЫ ПОВЕРХНОСТЕЙ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ОБСЕМЕНЕННОСТИ В МЕДИЦИНЕ И ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

© 2025 г. Ю. В. Чередниченко*, И. Р. Ишмухаметов, Г. И. Фахруллина

Институт фундаментальной медицины и биологии,

Казанского (Приволжского) федерального университета, ул. Кремлевская, д. 18,

г. Казань, РТ, 420008, Россия

**e-mail: serova.yuliya87@gmail.com*

Поступила в редакцию 08.09.2024 г.

После доработки 11.11.2024 г.

Принята к публикации 11.11.2024 г.

Антибактериальные покрытия находят применение в пищевой и текстильной промышленности, в строительной отрасли, биотехнологии и медицине. В обзоре рассмотрены основные виды покрытий, которые предотвращают обрастание биомакромолекулами и микроорганизмами: антиадгезивные, контактные, на основе релиза, многофункциональные и интеллектуальные («умные») покрытия. Для каждого вида покрытия описаны наиболее актуальные и эффективные действующие вещества и механизм их действия. Несмотря на широкое распространение антиадгезионных поверхностей и покрытий контактного типа, они имеют множество недостатков, которые ограничивают сферы их применения и снижают активность и долговечность. Многочисленные исследования показывают, что многофункциональные и интеллектуальные покрытия имеют высокий потенциал для практического применения и дальнейших исследований по их модификации для получения универсальных и экономически выгодных покрытий. Основной проблемой практического применения таких поверхностей является несовершенство методов оценки стабильности и антибактериальных свойств покрытия в лабораторных условиях.

Ключевые слова: антибактериальные покрытия, контактные, на основе релиза, антиадгезивные, многофункциональные, интеллектуальные

DOI: 10.31857/S0023291225010075, **EDN:** USCCCX

ВВЕДЕНИЕ

Первоначальная роль поверхностных покрытий в промышленном применении заключалась в обеспечении защиты от коррозии и механической стойкости материалов [1]. В последнее время большой интерес представляет разработка поверхностей, которые снижают адгезию микробов и обеспечивают биоцидную активность или проявляют комбинированные эффекты [2–5]. Антимикробные покрытия представляют собой материалы и вещества, которые модифицируют поверхность другого материала, и придают им функции, ограничивающие или предотвращающие рост и размножение микроорганизмов без изменения характеристик самого материала [6, 7]. Для создания таких покрытий используют различные физические и химические методы, обеспечивающие формирование однородных слоев. Чтобы покрытия были эффективными, они должны включать

в себя активные соединения, обладающие широким спектром антимикробной активности, в том числе к антибиотикорезистентным микроорганизмам [8].

Устойчивость бактерий к антибиотикам является одной из важнейших проблем современной медицины. Бактериальные штаммы могут модифицировать мишени действия антибиотика, ингибировать проникновение и активное выведение антибиотика из микробной клетки (эффлюкс), формировать метаболические «шунты», вырабатывать ферменты, разрушающие противомикробные препараты [9, 10]. Особенно тревожным фактором является повсеместное распространение штаммов бактерий с множественной устойчивостью к противомикробным средствам, а также способность микроорганизмов к формированию биопленок [11]. Бактериальные биопленки представляют собой совокупность бактерий в самосекретируемой полимерной матрице. Они формируются как на биологических,

так и на небиологических поверхностях и являются важным этапом возникновения персистирующих инфекций. В составе биопленки микробы обладают повышенной устойчивостью к факторам иммунной системы, антибиотикам и дезинфектантам [12]. Матрикс бактериальных биопленок замедляет диффузию антибиотиков, а изменение химической микросреды внутри биопленки приводит к образованию персистирующих форм бактерий, которые обладают повышенной устойчивостью к противомикробным препаратам [13, 14]. Поэтому для борьбы с антибиотикорезистентностью необходим поиск новых антибактериальных средств, которые были бы эффективны в отношении изолированных бактериальных штаммов и бактериальных сообществ, формирующих биопленки.

Разработка и создание покрытий с антимикробными свойствами имеют большое практическое значение и находят применение в различных сферах [15–17]. Так, системы упаковки пищевых продуктов, содержащие противомикробные препараты, можно использовать не только для уменьшения количества патогенов, но и для борьбы с микроорганизмами, вызывающими порчу продуктов питания [18]. Такая упаковка изолирует пищу от окружающей среды и подавляет рост микроорганизмов, не влияя на ее состав [19]. Благодаря медленному и/или контролируемому высвобождению антибактериальных агентов, обеспечивается их ингибирование при транспортировке и хранении, что увеличивает срок годности продуктов [20, 21]. В медицинских учреждениях антимикробные покрытия применяют в качестве современного гигиенического метода борьбы с бактериальным загрязнением [22–24]. Существующие в настоящее время покрытия против бактериального обрастания и загрязнения способны: контролировать популяцию патогенов на поверхности и минимизировать риски возникновения резистентности к входящим в их состав противомикробным препаратам; быть стабильными и (эко)токсикологически безопасными; доступными и легко реализуемыми в больничных условиях [25–27]. Последние достижения в области архитектуры наноматериалов привели к появлению антибактериальных наночастиц, которые могут быть полезны в текстильной промышленности, с целью повышения антибактериальных свойств тканей, контроля распространения патогенных бактерий и связанных с ними инфекций среди людей, а также безопасных для здоровья человека и окружающей среды. Такие наночастицы внедряют на поверхность ткани при помощи плазменной техники, лазерной обработки, катионизации, а также путем их функционализации или модификации поверхности текстиля. Более того, в ткань внедряют биосенсорные наночастицы для мониторинга болезненных состояний человека [28–30]. Антимикробные свойства материалов применяются при строительстве учреждений, где требуются высокие

стандарты гигиены для предотвращения образования бактериальных биопленок, плесени и грибка, а также для защиты сооружений от биодеградации [31, 32]. Антибактериальные агенты вводятся путем нанесения краски или покрытия на готовую поверхность после строительства, путем смешивания неорганических добавок (металлические наночастицы, оксиды металлов) с бетоном или раствором во время строительства и путем смешивания антимикробных агентов при изготовлении строительных материалов [33]. Создание защитного слоя в виде краски или покрытия, который проявляет активность против широкого спектра микроорганизмов и стабилен в широком диапазоне pH, является более востребованным в строительной сфере [34–36].

Таким образом, современные антибактериальные покрытия в медицинской и пищевой промышленности должны соответствовать таким критериям, как эффективность, безопасность и долговечность. В обзоре рассмотрены основные виды существующих антибактериальных покрытий, механизмы действия покрытий и их составных компонентов. Проведена оценка преимуществ и недостатков для дальнейшего проектирования будущих противомикробных материалов.

ВИДЫ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ

За последние два десятилетия внимание ученых и производителей биомедицинской продукции было сосредоточено на разработке покрытий, способных противостоять бактериальной колонизации, которые можно было бы наносить на различные поверхности и устройства [37, 38]. Антибактериальные покрытия (рис. 1) в зависимости от механизма их действия подразделяются на противомикробные покрытия контактного типа [39–41] и покрытия на основе релиза, антиадгезивные противомикробные покрытия [42–45], многофункциональные покрытия [46–48] и интеллектуальные противомикробные покрытия [49–51].

Более ранние конструкции антибактериальных покрытий по стратегии предотвращения бактериальной адгезии и последующего образования биопленок были в основном монофункциональными. Они основывались на антибактериальном эффекте, инактивирующем микроорганизмы, при контакте с поверхностью или препятствовали их прикреплению [52, 53]. Первыми в этой области были покрытия с оксидом меди, мышьяком, оксидом ртути и производными органоолова, которые предотвращали биообрастание морских судов [54, 55]. С 1906 года начались разработки антикоррозионных и противообрастающих красок для морских судов на основе оксида цинка и ртути [56]. В 1954 г. G.J.M. Der Van Kerk и J.G.A. Luijten показали биоцидные свойства оловоорганических соединений [57], которые в дальнейшем получили широкое распространение

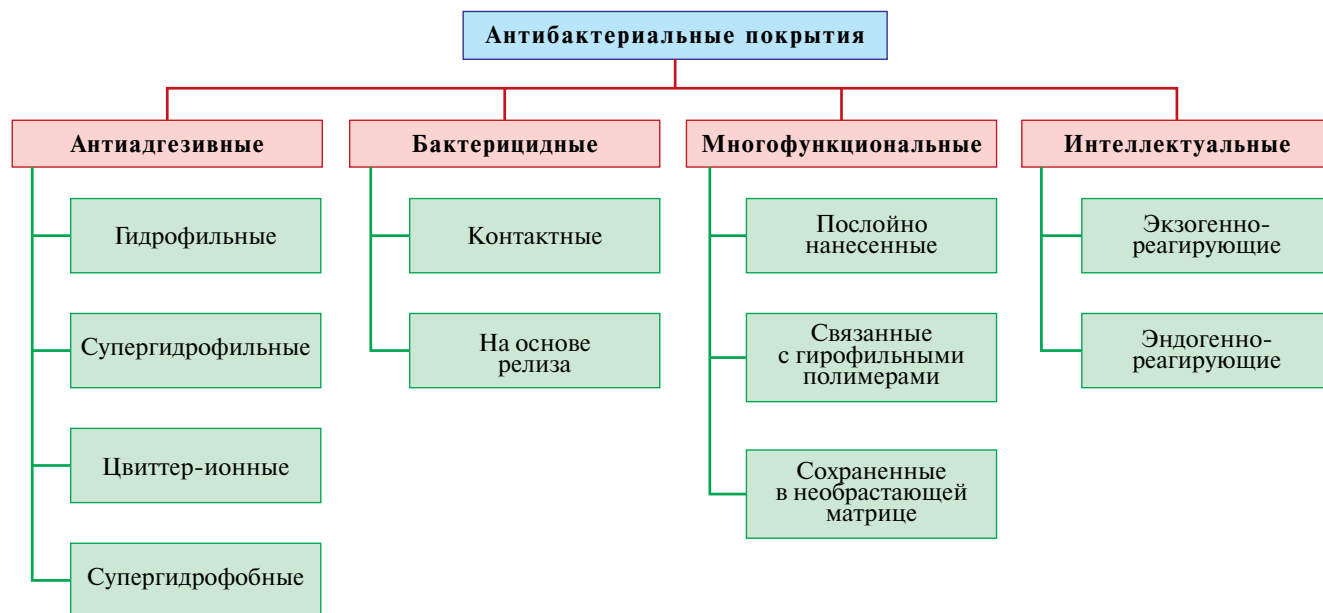


Рис. 1. Классификация основных видов антибактериальных покрытий.

в качестве эффективных противообрастающих покрытий. В 1995 г. были разработаны полиуретановые пленки, содержащие четвертичные аммониевые соединения, демонстрирующие высокую биоцидную активность против *Escherichia coli* [58], и полимерные покрытия, модифицированные нитратом серебра, которые проявляли антибактериальный эффект в отношении *Staphylococcus epidermidis* [59]. Lowe A.B. и др. в 2000 г. описали статистический сополимер бутилакрилата с сульфобетаинами, который при адсорбции на пластиковых дисках снижал адгезию *Pseudomonas aeruginosa*, макрофагов и фибробластов [60].

Современные покрытия против бактериального загрязнения и обрастания сосредоточены на синергическом сочетании антибактериального и антиадгезионного эффектов в форме многофункциональных, интеллектуальных покрытий или межфазных материалов [61]. Первый пример интеллектуального покрытия, состоящего из производных цвиттер-ионных полимеров, которые могут быстро переключать свои химические структуры и обладают антибактериальными, антиадгезивными свойствами и способностью к самоочищению, был описан Cheng G. и др., 2008 г. [62]. В дальнейшем методом интерферометрической литографии и поверхностной полимеризации были получены наноструктурированные покрытия, состоящие из термочувствительного поли-*N*-изопропилакриламида и четвертичной аммониевой соли, которые в ответ на изменения температуры обладают биоцидными свойствами и способностью к высвобождению инактивированных бактерий [63]. В 2018 г. методом последовательного осаждения слоя золотых наночастиц и пленки лизоцима с фазовым переходом была изготовлена гибридная пленка, которая под воздействием лазерного излучения в ближнем

инфракрасном диапазоне обладала бактерицидной активностью, а погружение ее в витамин С способствовало удалению убитых бактерий и регенерации поверхности [64]. В последние годы при разработке различных покрытий активно внедряются методы машинного обучения. В 2021 г. был разработан метод машинного обучения (с использованием модели искусственной нейронной сети и модели на основе регрессии опорных векторов), с помощью которого были синтезированы новые антиадгезивные полимерные щетки, которые продемонстрировали превосходную устойчивость к адсорбции белка при оптимальной толщине пленки [65].

Антибактериальные покрытия контактного типа и покрытия на основе релиза антибактериальных веществ

Бактерицидные покрытия обеспечивают надежный и простой способ предотвратить образование биопленки, оказывая биоцидное воздействие на бактерии, прикрепленные к поверхности или находящиеся во взвешенном состоянии вблизи поверхности [5]. Они основаны на введении антибактериальных агентов в материал или на его поверхность, которые посредством постепенного высвобождения агентов (рис. 2б) или контактного действия (рис. 2а) инактивируют, повреждают или препятствуют росту бактерий [66, 61]. Различные биоциды фиксируются на поверхности методом погружения покрытия в антимикробное вещество, распыления и центрифугирования, а также используя технику послойного нанесения или модификацию поверхности различными полимерами [52]. Контактные покрытия можно разделить на неорганические и органические.

Неорганические антимикробные покрытия представлены наночастицами металлов и их оксидов (Ag, Au, Zn, Mg и Cu) [67] и антибиотиками (аминогликозиды, хинолоны, пенициллины, гликопептиды, тетрациклины, рифамицины) [68]. Органические антимикробные покрытия, представлены четвертичными аммониевыми солями (ЧАС) [69] и природными органическими веществами (антимикробные пептиды (АМП), ферменты и полисахариды (хитозан)) [70–72]. Наночастицы металлов и их оксидов являются эффективным антибактериальным агентом, поскольку могут проникать в бактериальные клетки через ионные каналы и запускать реакцию Фентона с образованием избыточных активных форм кислорода, повышать проницаемость бактериальной клеточной стенки и окислительный стресс в организме бактериальной клетки; могут образовывать вторичные токсичные метаболиты, влияя на метаболическую активность бактерий; вызывать изменения в генетической информации бактерий (например, 16S рДНК) [73]. Покрытия, высвобождающие антибиотики, способны доставлять их непосредственно к месту действия, что обеспечивает более высокую эффективность и позволяет избежать введения антибиотиков в высокой дозе, системную токсичность и развитие лекарственной устойчивости [74]. Антибиотики способны ингибировать синтез белка бактериальной клетки, репликацию и транскрипцию ДНК, воздействуя на ДНК-топоизомеразы II и IV или путем связывания с РНК-полимеразой, нарушать синтез пептидогликана клеточной стенки посредством ферментативного ингибирования или связываясь с аминокислотами [75, 76]. Многообещающим кандидатом на замену обычным антибиотикам считают АМП (рис. 2в) из-за их широкого спектра и неспецифического антибактериального механизма действия [77]. Они прикрепляются к поверхности бактериальной клеточной мембраны, что приводит к образованию различных форм повреждения мембран; препятствуют синтезу ДНК и РНК и ингибируют активность ферментов, вызывая гибель бактерий. Кроме того, АМП проявляют превосходную антибиопленочную активность. Катионные молекулы (например, ЧАС) могут эффективно убивать бактерии благодаря контактному эффекту уничтожения [78]. Они могут сначала адсорбироваться на стенке бактериальной клетки посредством электростатического действия, а затем диффундировать внутрь, нарушая потенциал мембраны, что приводит к повреждению мембраны, утечке цитоплазмы и гибели бактерий [73]. Хитозан и его производные проявляют антибактериальную активность в отношении грибов, грамположительных и грамотрицательных бактерий. Антибактериальная активность этого полимера может быть связана с взаимодействием аминокислот хитозана с электроотрицательными зарядами поверхности бактериальной клетки, что приводит к утечке внутриклеточных компонентов [79]. Кроме того, он

обладает биоразлагаемостью, биосовместимостью, полиморфизмом и сорбционными свойствами [80]. Антибактериальные ферменты способны напрямую атаковать микроорганизм, препятствовать образованию биопленки, разрушать биопленку и/или катализировать реакции, которые приводят к выработке противомикробных соединений [81]. Поверхности на основе релиза проявляют свою антибактериальную активность при высвобождении антибактериальных агентов методом диффузии, эрозии, деградации или гидролиза ковалентных связей в окружающую среду [82]. Соединения высвобождаются с поверхности материала, и антибактериальная активность происходит локально, только там, где это необходимо. В зависимости от антибактериального агента, включенного в матрицу, покрытия на основе релиза способны высвобождать антибиотики (пенициллин, хлортетрациклин, стрептомицин, ванкомицин), ионы и оксиды металлов (Ag, Zn и Cu) и неметаллические материалы фтор (F) [83, 84, 27]. В качестве носителя в таких поверхностях используют полиметакриловую кислоту, полиакриловую кислоту, сополимеры на основе молочной и гликолевой кислот, гидроксиапатит, полиуретан, гиалуроновую кислоту, хитозан и керамические наночастицы. Поверхности на основе высвобождения антибактериальных веществ получают путем пропитывания пористого материала или покрытия желаемым антибактериальным соединением, методом послойного нанесения или плазменного напыления полиэлектрорлитов [85, 86, 52].

Основным недостатком таких покрытий являются ограниченные запасы антибактериальных агентов, которые делают покрытия непригодными после их истощения, а также токсичность некоторых антибактериальных веществ (ЧАС, наночастицы и ионы металлов). Наночастицы проникают в клетки и впоследствии оказывают токсическое воздействие на внутриклеточные структуры. Они вызывают повреждение митохондрий, окислительный стресс и аутофагию [87, 88], а в высоких концентрациях – некроз и апоптоз клеток [89]. Оксиды металлов (ZnO, MgO, CuO) также обладают цитотоксичностью и вызывают апоптоз, аутофагию, окислительный стресс и некроз [90]. Накопление инактивированных бактерий и внутриклеточных компонентов не только снижает эффективность покрытия, но и может способствовать образованию биопленок [61] и вызывать иммунные реакции или воспаление. Кроме того, большинство биоцидных агентов заряжены положительно и могут электростатически взаимодействовать с белками. Более того, в основе разных биоцидных методов лежат разные механизмы уничтожения, и каждый метод эффективен для определенного типа бактерий. С появлением бактериальных штаммов с множественной лекарственной устойчивостью, подходы, использующие единый механизм уничтожения, становятся менее эффективными [5]. Так, например, материалы на основе серебра обладают сильным

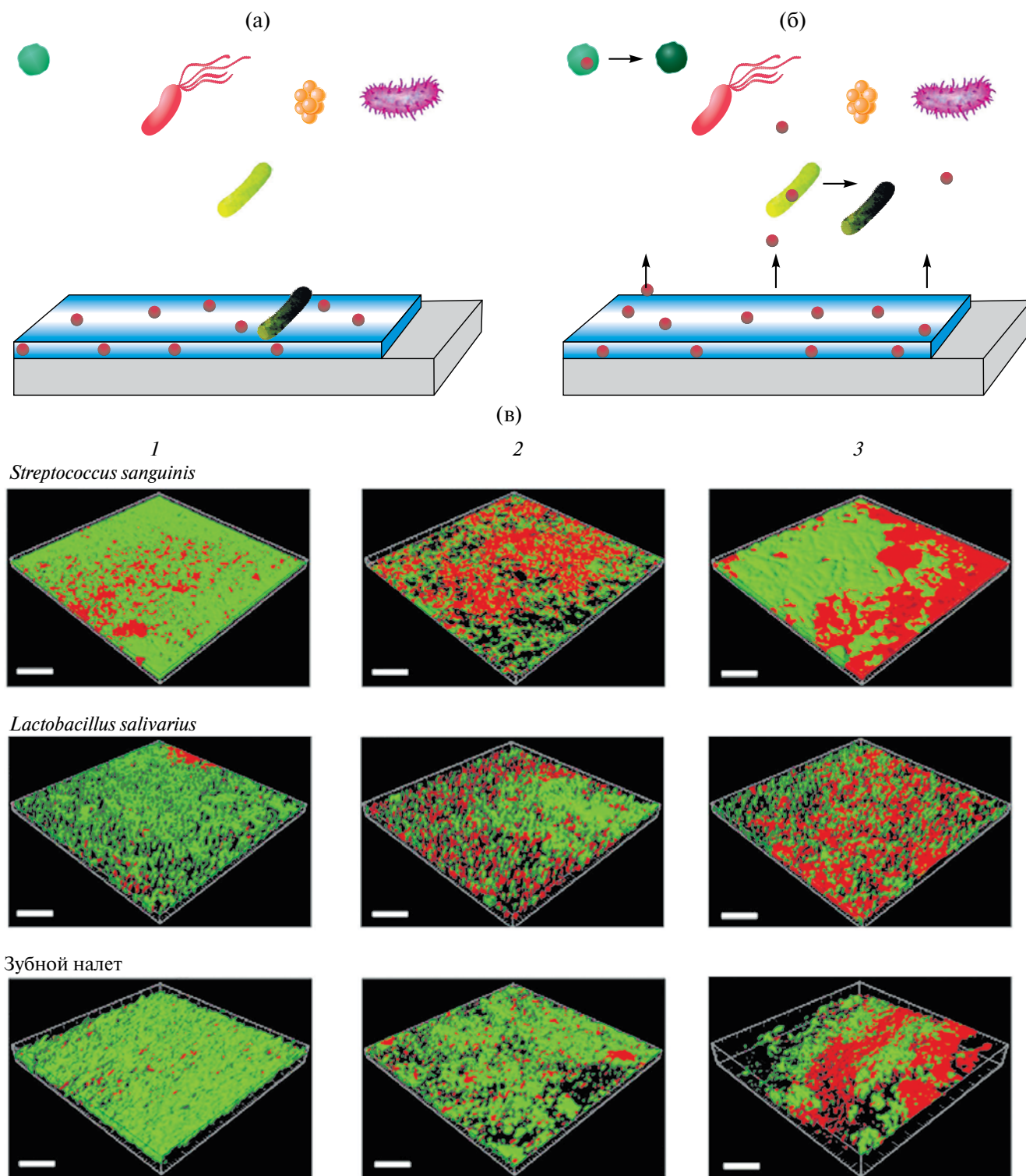


Рис. 2. а – Схематическое изображение механизма действия антибактериальных покрытий контактного типа; б – схематическое изображение механизма действия антибактериальных покрытий на основе релиза; в – изображения жизнеспособных клеток (зеленые) и мертвых бактерий (красные) *S. sanguinis*, *L. salivarius* и зубного налета, полученные с помощью конфокальной микроскопии с 20-кратным увеличением объектива через 4 недели инкубации при 37°C: 1 – на титановой поверхности, 2 – на титановой поверхности с электроосаждением серебра, 3 – на титановой поверхности, покрытой силаном триэтоксисилилпропилянтарным ангидридом, с иммобилизованным пептидом hLfl–11. Воспроизведено из работы [39], с разрешения Американского химического общества, 2015 г.

бактерицидным действием, однако их активность со временем снижается, поскольку покрытия постоянно выделяют биоцидный агент. В случае покрытий на основе поликатионных полимеров может потребоваться обработка поверхности катионным поверхностно-активным веществом для восстановления антимикробной активности. Низкомолекулярные бактерицидные средства часто вызывают резистентность и со временем постепенно теряют свою эффективность [91].

Антиадгезионные противомикробные покрытия

Поверхностные характеристики материалов, включая поверхностный заряд, свободную энергию, морфологию, смачиваемость и т.д., оказывают важное влияние на бактериальную адгезию [92]. Бактерии могут прикрепляться к различным поверхностям и образовывать биопленки посредством неспецифических взаимодействий, таких как водородные связи, электростатические силы, гидрофобные взаимодействия и силы Ван-дер-Ваальса (рис. 3а). Таким образом, бактериальная адгезия на поверхности имплантированных устройств способствует возникновению девайс-ассоциированных инфекций и является основной причиной разработки антиадгезионных покрытий [93]. Чтобы предотвратить развитие биопленок на поверхностях биоматериалов, поверхность должна быть способна предотвращать начальную адгезию бактерий [22]. Антиадгезионные покрытия – это функциональные покрытия, созданные посредством модификации поверхности материалов, с изменением их физико-химических свойств (шероховатость, степень смачиваемости, заряд и т.д.), что препятствует адгезии бактерий, грибов и белков (рис. 3б) [94]. Действие таких покрытий основано на стерическом, электростатическом и супергидрофобном эффектах, которые можно наблюдать на гидрофильных, супергидрофильных, заряженных и супергидрофобных поверхностях, соответственно (рис. 3в) [52]. Гидрофильные поверхности препятствуют прикреплению клеток и бактерий за счет того, что они покрыты слоем молекул воды, тесно связанного водородными связями с гидрофильным материалом, и играют роль физического и энергетического барьера, который необходимо преодолеть для адсорбции. Гидрофильные полимеры также могут в некоторой степени ингибировать прикрепление бактерий, однако высокие противообрастающие свойства приобретаются только тогда, когда стерическое отталкивание дополняет поверхностную гидратацию [95]. Так, высокогидратированные полимеры, такие как полиэтиленгликоль (ПЭГ), нейтральные и гидрофильные полимеры поли-2-алкил-2-оксазолин продемонстрировали способность снижать бактериальную и белковую адгезию за счет стерических препятствий [96, 97]. Гидрофильные покрытия получают методом физической, химической адсорбции,

прямым ковалентным присоединением и блочной или привитой сополимеризацией [98]. Лазерная обработка покрытий на основе металлов, обладающих антибактериальными свойствами, позволяет получать супергидрофильные покрытия. В зоне воздействия лазерного луча поверхность нагревается и происходит плавление, сублимация и взрывная абляция материала. При этом частицы металла удаляются с поверхности и впоследствии осаждаются, формируя микрорельеф вокруг зоны воздействия в виде микро- и наночастиц. Благодаря высокой смачиваемости супергидрофильных покрытий увеличивается площадь контакта и ионы металлов из образовавшихся наночастиц более эффективно переносятся в жидкость, вызывая окислительный стресс бактериальных клеток. Кроме того, формирование иерархической пористости поверхности приводит к гибели бактерий в результате перфорации и деформации мембраны элементами нанотекстуры и потери внутриклеточной жидкости [99–101]. По сравнению с гидрофильными полимерами, взаимодействие связанной воды посредством ионного сольватирования сильнее, чем слой воды с водородными связями, что усиливает противообрастающую природу цвиттер-ионных поверхностей [102]. Поверхности, функционализированные цвиттер-ионными полимерами, которые в своей структуре имеют равномерное распределение анионных и катионных групп вдоль их основной цепи, демонстрируют противообрастающие свойства. К ним относятся полиметакрилоилокси-этилфосфорилхолин, полисульфобетаинметакрилат и полисульфобетаинакриламид, поскольку они содержат, с одной стороны, катионную четвертичную аммониевую соль, а с другой стороны, анионные карбоксилатные, фосфатные и сульфатные группы соответственно [103]. Помимо эффекта стерического препятствия этого гидратационного слоя, катионные группы также могут убивать бактерии при контакте. Кроме того, функционализированные цвиттер-ионными полимерами поверхности более универсальны и стабильны независимо от температуры и концентрации соли, чем функционализация ПЭГ. В связи с чем эти полимеры широко используются в качестве антибактериальных покрытий [104]. Супергидрофобные поверхности привлекли большое внимание своими превосходными свойствами самоочистки и возможностью применения в различных отраслях промышленности [105]. Угол контакта с водой таких поверхностей превышает 150° , и, следовательно, их трудно смачивать. Супергидрофобность снижает силу адгезии между бактериями и поверхностью и облегчает удаление первоначально прилипших бактерий до образования биопленки [106, 52, 22]. Такое явление объясняется двумя физическими принципами: низкой поверхностной энергией и шероховатыми структурами в микроскопическом масштабе. Химия и топография поверхности являются основными факторами, которые мешают взаимодействию

на границе раздела жидкость-твёрдое тело. Поверхностная энергия влияет на адгезию веществ к границе раздела, включая жидкости и микроорганизмы. Низкая поверхностная энергия снижает работу адгезии и, следовательно, увеличивает гидрофобность [107]. Супергидрофобные поверхности достигаются путем подготовки микро/наноструктур и их последующей пассивации молекулами с низкой поверхностной энергией [7]. Методы получения супергидрофобных противообрастающих покрытий включают химическое и физическое травление, метод погружения, золь-гель метод, химическое осаждение из паровой фазы, фотолитографию, центрифугирование, электропрядение, послойное осаждение и/или их комбинацию [108].

Однако превосходную долговечность функциональных свойств для таких поверхностей демонстрирует метод лазерного текстурирования [109, 110].

Противообрастающие покрытия только предотвращают адгезию бактерий, а не устраняют их (рис. 3г). Поэтому со временем происходит увеличение концентрации планктонных бактерий в субстрате, что способствует бактериальной обсемененности и приводит к возникновению инфекций. Кроме того, гидрофильные полимеры могут постепенно нейтрализоваться, пассивироваться или разлагаться другими соединениями, такими как белки, соли и амфифилы. Любые локальные дефекты супергидрофобных покрытий могут

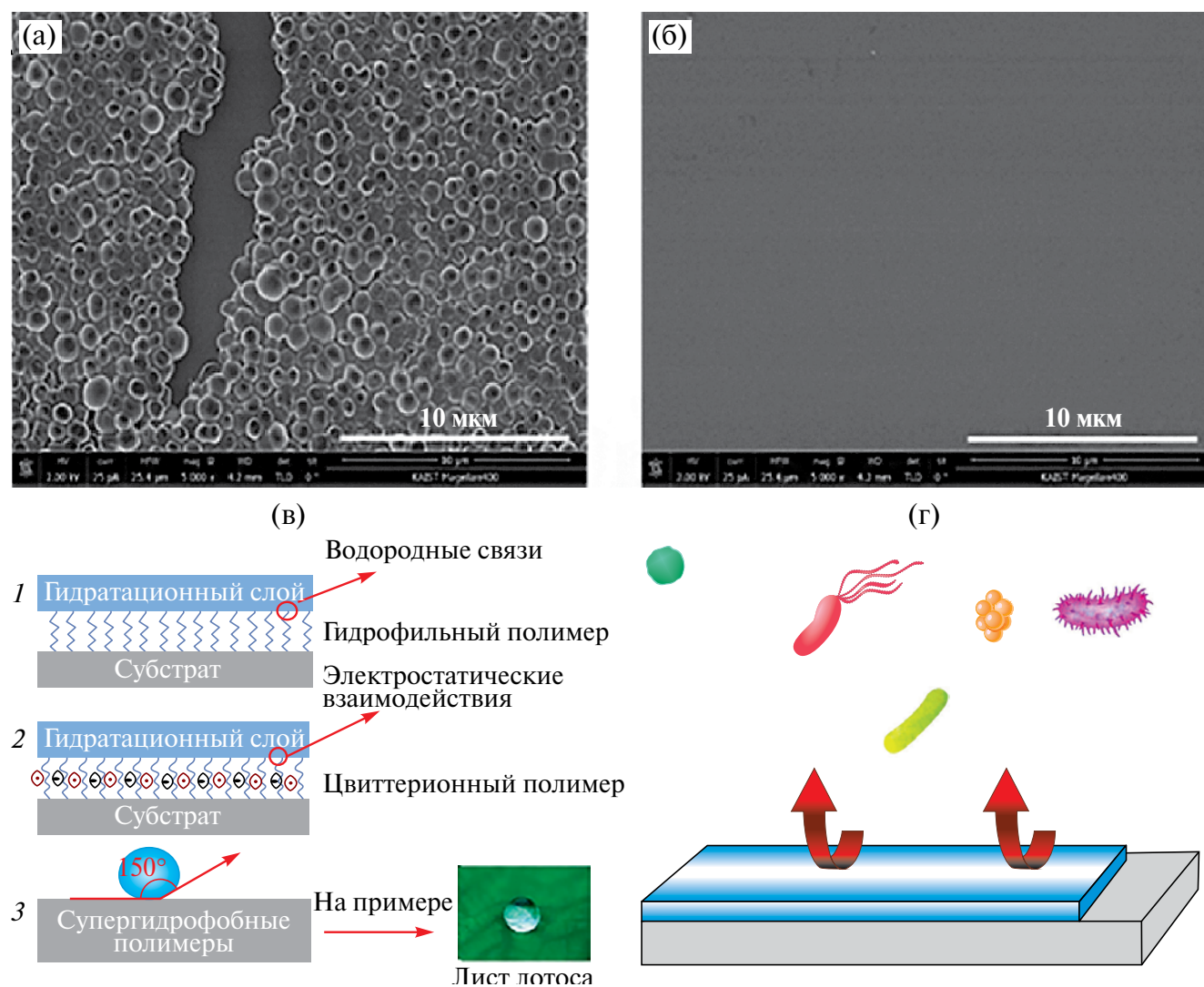


Рис. 3. а — электронная микрофотография 7-дневной биопленки *S. aureus* на поверхности без покрытия; б — электронная микрофотография покрытия из полидодецилметакрилат-полиэтиленгликоль метакрилат-акриловой кислоты, препятствующей образованию биопленки из *S. aureus* в течение 7 дней. Воспроизведено из работы [43], с разрешения Американского химического общества, 2017 г.; в — схематические изображения антиадгезионных покрытий. (1) — гидрофильные полимеры, (2) — цвиттерионные покрытия, (3) — супергидрофобные покрытия, угол контакта с водой более 150°, как у листа лотоса. Воспроизведено из работы [93], с разрешения 2020 John Wiley & Sons, Inc.; г — схематическое изображение механизма действия антиадгезионного покрытия.

выступать в качестве мест локальной адгезии для бактерий с последующим формированием биопленок.

Многофункциональные антимикробные покрытия

Достижения в области антибактериальных и противообрастающих покрытий обеспечили основу для разработки многофункциональных покрытий [111–113]. Они представляют собой класс противомикробных материалов, которые помимо инактивации бактерий обладают дополнительными возможностями, такими как долговременная активность, стабильность и возможность восстановления. Различные исследования показали, что такие покрытия могут уменьшить количество бактерий на поверхности более чем на 99% по сравнению с поверхностью без покрытия [114–116]. Механизм действия многофункциональных антибактериальных покрытий (рис. 4а) включает: антибиообращение, бактерицидность и удаление мертвых и/или живых прикрепленных бактерий. Таким образом, поверхность может противостоять или предотвращать первоначальную адгезию и распространение бактерий за счет стерического и электростатического отталкивания или за счет сниженной поверхностной энергии, а если бактерии вступают в контакт или частично прикрепляются к ней, бактерицидные добавки, содержащиеся в покрытиях, уничтожают их (рис. 4б, в) [117, 118]. В зависимости от метода, используемого для включения антибактериальных агентов в антиадгезионные материалы, такие поверхности можно разделить на три категории: связанные с гидрофильными полимерами, послойно нанесенные или сохраненные в необрастающей матрице и высвобождающиеся из нее. В качестве антибактериальных агентов могут

быть использованы природные и синтетические химические вещества, такие как соединения ЧАС, противомикробные ферменты, АМП, хитозан и бактериофаги [119]. Такие покрытия получают методом последовательного нанесения слоев, химической модификации, плазменным осаждением, ковалентным связыванием, методом конъюгации, иммобилизации и прививочной полимеризации [120].

Несмотря на высокую эффективность многофункциональных покрытий, остается много нерешенных проблем в практике их применения и изготовления. Бактерицидные агенты, входящие в состав таких покрытий, имеют недостатки, связанные со стабильностью при хранении, долгосрочной эффективностью, биосовместимостью, стоимостью и трудоемкостью внедрения их в состав покрытия. Кроме того, достаточно сложно подобрать материалы для разработки покрытия, которые проявляют хорошую биоцидную активность, свойства устойчивости к бактериям и удалению погибших бактерий. При применении многофункциональных покрытий на медицинских устройствах необходимо учитывать их состав, поскольку не всегда материалы, сочетающие в себе антибактериальные и антиадгезивные свойства, могут быть универсальным средством борьбы с бактериальными инфекциями. Например, использование антиадгезивных материалов недопустимо при изготовлении ортопедических и зубных имплантатов, поскольку поверхности должны подавлять бактериальную колонизацию и одновременно способствовать адгезии остеобластов [121]. При этом применение антиадгезивных материалов при изготовлении многофункциональных покрытий для мочевых и внутрисудистых катетеров усиливают бактерицидные свойства поверхности, т.к. не требуют особых условий

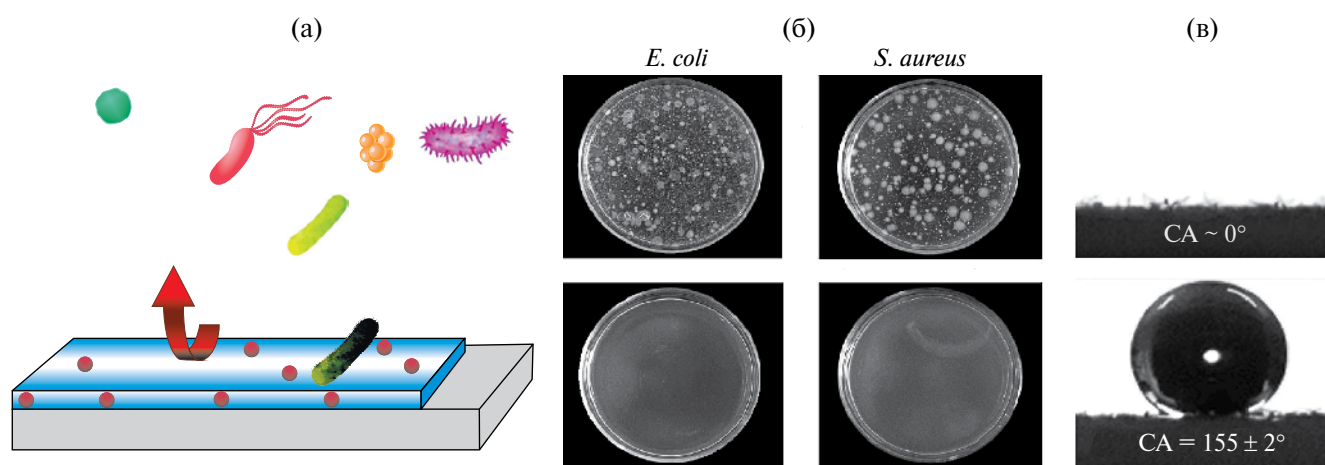


Рис. 4. а – схематическое изображение механизма действия многофункционального антибактериального покрытия; б – антибактериальная активность хлопчатобумажной ткани без покрытия и с покрытием, содержащим полиэтиленмин, фитиновую кислоту, ион железа (Fe^{3+}) и диметилотактадецил [3-триметоксисилил-пропил] хлорид аммония в отношении *E. coli* и *St. aureus* соответственно; в – оптические изображения капель воды, помещенных на хлопчатобумажные ткани без покрытия и с многофункциональным покрытием соответственно. Воспроизведено из работы [48], с разрешения Elsevier B.V., 2022 г.

помимо антибактериальных свойств [122]. Более того, для практического применения изготовление поверхностей должно быть простым, недорогим и воспроизводимым. Для объектов, контактирующих с морской водой, необходимо, чтобы поверхности демонстрировали повышенную коррозионную стойкость и долговечность, а также стойкость к обрастанию различными организмами, которые могут колонизировать любые подводные поверхности [123]. Следует отметить, что для биомедицинских применений необходимо в первую очередь определить

токсические эффекты антибактериальных поверхностей и улучшить их биосовместимость [124].

Интеллектуальные антимикробные покрытия

В последние годы были разработаны интеллектуальные антибактериальные покрытия, которые сочетают антиадгезационные, бактерицидные и самоочищающиеся функции и реализуют контролируемое высвобождение антибактериальных агентов с помощью физических и химических подходов, тем самым достигая длительного воздействия, уменьшая

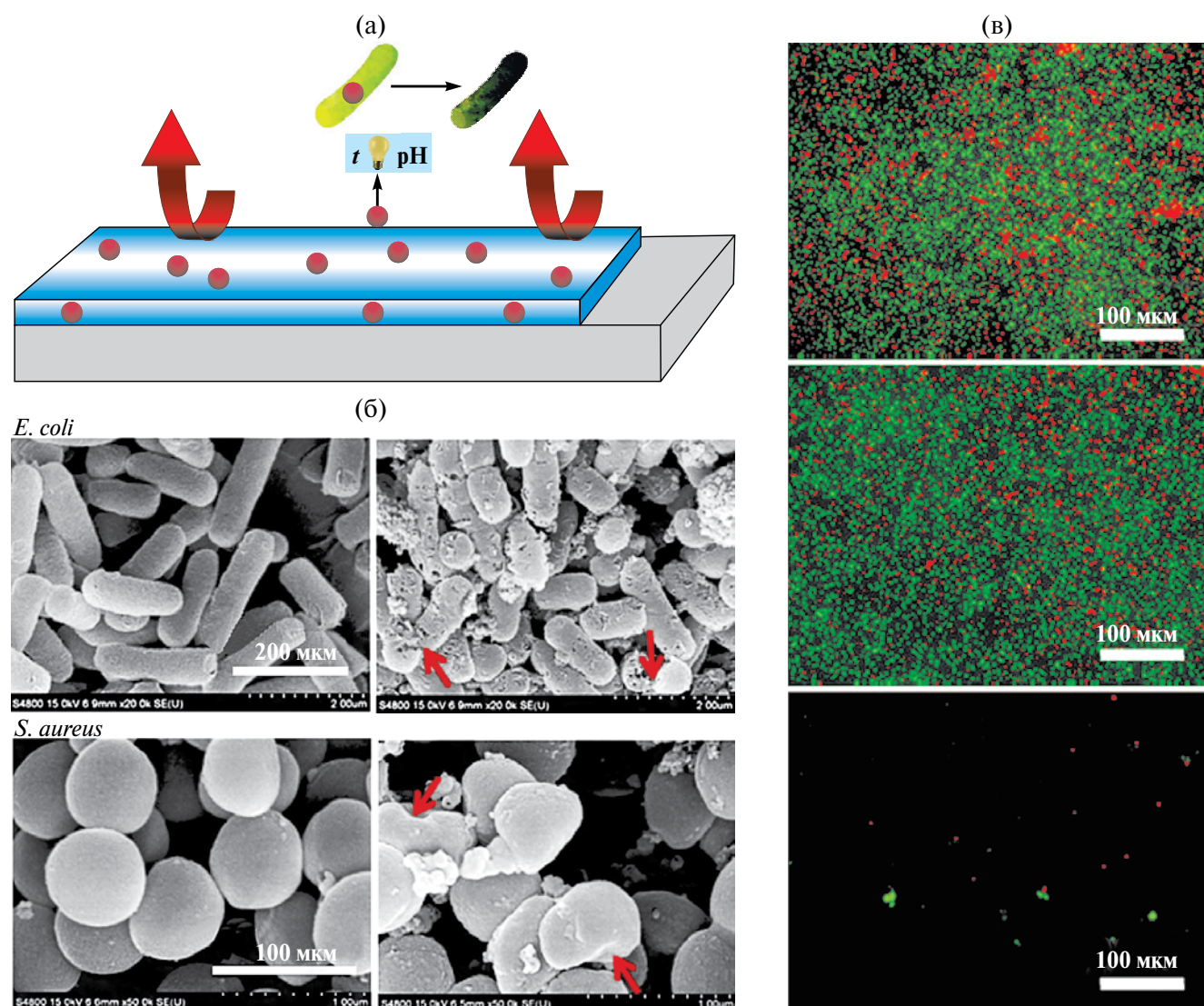


Рис. 5. а — схематическое изображение механизма действия интеллектуального антибактериального покрытия; б — электронные микрофотографии *E. coli* и *S. aureus*, культивируемых с углеродными капсулами, модифицированными полиэтиленгликолем и легированными азотом с облучением лазером 808 нм и без него. Воспроизведено из работы [138], с разрешения Американского химического общества, 2018 г.; в — изображения жизнеспособных клеток (зеленые) и мертвых бактерий (красные) *S. aureus*, полученные с помощью конфокальной микроскопии 3D-нанопористой поверхности без покрытия, 3D-нанопористой поверхности с покрытием дубильной кислотой, 3D-нанопористой поверхности с покрытием дубильной кислотой и гентамицина соответственно. Воспроизведено из работы [129], с разрешения Американского химического общества, 2015 г.

потенциальные побочные эффекты (рис. 5а). Таким образом, интеллектуальные антибактериальные покрытия считаются наиболее оптимальными из всех существующих покрытий. Их можно разделить на эндогенно- и экзогенно-реагирующие типы [125]. Эндогенно-чувствительные покрытия в первую очередь включают реакцию на pH и бактериальные секреты. Первое в основном стимулируется посредством подкисления среды бактериальной инфекцией [126], тогда как последнее относится к реакции на различные ферменты (такие как фосфолипаза, гиалуронидаза, холестеринэстераза и металлопротеаза) или токсины, секретируемые в ходе метаболического процесса [127, 128]. Обычные чувствительные к pH покрытия получают методом электростатических взаимодействий. Например, покрытия, содержащие отрицательно заряженные молекулы и положительно заряженные антибиотики, получают методом послойной самосборки [129–132], или для синтеза используют кислотнo-чувствительные основания Шиффа [133, 134], координационные связи металлов [135] и эфиры борной кислоты [136, 137]. Кроме того, покрытия, чувствительные к pH, могут быть получены на основе реактивного связывания между наночастицами и лекарственными средствами, а также чувствительных молекул, таких как полиметакриловая кислота [138]. Экзогенно-стимулированные покрытия проявляют антибактериальную активность при стимуляции внешних условий. Такие покрытия могут решить проблемы плохой стабильности, неконтролируемого высвобождения лекарств и появления бактериальной резистентности. К экзогенно-чувствительным покрытиям относятся поверхности, реагирующие на изменение температуры, светочувствительные поверхности, которые активируются под действием света, и биоэлектрические поверхности, активирующиеся под действием внешнего электрического поля [139–141]. Такие покрытия получают методом ковалентной связи, процессом осаждения из паровой фазы, нанесением многослойных пленок или гидрогелевых покрытий, содержащих чувствительные к ферментам компоненты, посредством фотополимеризации или сочетанием нескольких методов [127].

Анализ проведенных исследований указывает на большой потенциал интеллектуальных антибактериальных покрытий для практического применения, однако существует много возможностей для совершенствования текущих методов покрытия, чтобы сделать их более эффективными, универсальными и экономически выгодными. Перспективным в этом направлении будет создание интеллектуальных покрытий, которые обладают способностью активировать биоцидную активность в ответ на изменение определенных биологических сред, а также совершенствование их стабильности, долговечности и снижение цитотоксичности [142].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В последние десятилетия проводят активные исследования в области совершенствования антибактериальных покрытий и придания им новых свойств, таких как возможность регенерации и очищения от погибших бактерий. Кроме того, комбинация нескольких антибактериальных агентов или сочетание различных видов антибактериальных покрытий улучшают их эффективность и долговечность. Так, например, в многофункциональных материалах, где в покрытие включено более одной стратегии защиты (супергидрофобная и антиадгезивная), происходит более эффективное предотвращение бактериальной адгезии, а если в составе имеются высвобождаемые антимикробные вещества, то при контакте с ними микробные клетки будут инактивироваться. Кроме того, снижается потребность и использование антибактериального агента, и срок службы такого покрытия может быть значительно выше, чем у антибактериальных поверхностей контактного типа. Интеллектуальные покрытия, созданные на основе активизации антибактериальных агентов в ответ на изменение факторов окружающей среды, делают поверхности еще более эффективными долговечными, экологичными и востребованными. Таким образом, дальнейшие исследования антибактериальных покрытий следующего поколения должны быть посвящены поиску новых и расширению существующих механизмов действия против бактерий и разработке дополнительных путей их активации, а также получению поверхностей, обладающих множественными интегрированными функциями.

Область разработки антимикробных и противообрастающих поверхностей является многообещающей, и потенциал для большого и быстрого воздействия за счет внедрения разработанных технологий очевиден. Большое количество описанных в литературе разработок и исследований в области создания антибактериальных покрытий не доходят до практического применения и даже до клинических исследований. Это связано с тем, что в лабораторных условиях для тестирования антибактериальных материалов сложно создавать условия, происходящие в живых организмах. Использование искусственного интеллекта и цифровых инструментов могут помочь решить эти проблемы. Так, аналитические инструменты помогают быстро и точно обрабатывать, и анализировать огромные объемы данных, а искусственный интеллект, анализируя химическую структуру покрытий, помогает определять токсичность материалов и подбирать соединения для включения их в состав, экономя время, ресурсы и минимизируя риски неблагоприятных последствий при проведении клинических испытаний.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного Фонда и Академии наук Республики Татарстан по проекту № 24-26-20074.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jiang C.C., Cao Y.K., Xiao G.Y. et al. A review on the application of inorganic nanoparticles in chemical surface coatings on metallic substrates // RSC Advances. 2017. V. 7. № 13. P. 7531–7539. <https://doi.org/10.1039/C6RA25841G>
2. Kausar A. Polymer coating technology for high performance applications: Fundamentals and advances // Journal of Macromolecular Science, Part A. 2018. V. 55. № 5. P. 440–448. <https://doi.org/10.1080/10601325.2018.1453266>
3. Makvandi P., Wang C.Y., Zare E.N. et al. Metal-based nanomaterials in biomedical applications: Antimicrobial activity and cytotoxicity aspects // Advanced Functional Materials. 2020. V. 30. № 22. P. 1910021. <https://doi.org/10.1002/adfm.201910021>
4. Erkoç P., Ulucan-Karnak F. Nanotechnology-based antimicrobial and antiviral surface coating strategies // Prosthesis. 2021. V. 3. № 1. P. 25–52. <https://doi.org/10.3390/prosthesis3010005>
5. Wei T., Yu Q., Chen H. Responsive and synergistic antibacterial coatings: Fighting against bacteria in a smart and effective way // Advanced Healthcare Materials. 2019. V. 8. № 3. P. 18001381. <https://doi.org/10.1002/adhm.201801381>
6. DeFlorio W., Liu S., White A.R. et al. Recent developments in antimicrobial and antifouling coatings to reduce or prevent contamination and cross-contamination of food contact surfaces by bacteria // Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety. 2021. V. 20. № 3. P. 3093–3134. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12750>
7. Wang L., Guo X., Zhang H. et al. Recent advances in superhydrophobic and antibacterial coatings for biomedical materials // Coatings. 2022. V. 12. № 10. P. 1469. <https://doi.org/10.3390/coatings12101469>
8. Rezić I., Meštrović E. Characterization of nanoparticles in antimicrobial coatings for medical applications – A review // Coatings. 2023. V. 13. № 11. P. 1830. <https://doi.org/10.3390/coatings13111830>
9. Blair J.M., Webber M.A., Baylay A.J. et al. Molecular mechanisms of antibiotic resistance // Nature reviews microbiology. 2015. V. 13. № 1. P. 42–51. <https://doi.org/10.1038/nrmicro3380>
10. Давидович Н.В., Кукалевская Н.Н., Башилова Е.Н., Бажукова Т.А. Основные принципы эволюции антибиотикорезистентности у бактерий (обзор литературы) // Клиническая лабораторная диагностика. 2020. Т. 65. № 6. С. 387–393. <http://dx.doi.org/10.18821/0869-2084-2020-65-6-387-393>
11. Urban-Chmiel R., Marek A., Stępień-Pyśniak D. et al. Antibiotic resistance in bacteria – A review // Antibiotics. 2022. V. 11. № 8. P. 1079. <https://doi.org/10.3390/antibiotics11081079>
12. Cherednichenko Y., Batasheva S., Akhatova F. et al. Antibiofilm activity of silver nanoparticles-halloysite nanocomposite in *Serratia marcescens* // Journal of Nanoparticle Research. 2024. V. 26. № 4. P. 71. <https://doi.org/10.1007/s11051-024-05971-y>
13. Stewart P.S., Costerton J.W. Antibiotic resistance of bacteria in biofilms // The lancet. 2001. V. 358. № 9276. P. 135–138. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(01\)05321-1](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(01)05321-1)
14. Чеботарь И.В., Маянский А.Н., Кончакова Е.Д. и др. Антибиотикорезистентность биоплёночных бактерий // Клиническая микробиология и антимикробная химиотерапия. 2012. Т. 14. № 1. С. 51–58.
15. De Silva R.T., Pasbakhsh P., Lee S.M., Kit A.Y. ZnO deposited / Encapsulated halloysite–poly (lactic acid) (PLA) nanocomposites for high performance packaging films with improved mechanical and antimicrobial properties // Applied Clay Science. 2015. V. 111. P. 10–20. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.03.024>
16. Karthikeyan P., Mitu L., Pandian K. et al. Electrochemical deposition of a Zn-HNT / P (EDOT-co-EDOP) nanocomposite on LN SS for anti-bacterial and anti-corrosive applications // New Journal of Chemistry. 2017. V. 41. № 12. P. 4758–4762. <https://doi.org/10.1039/C6NJ03927H>
17. Stavitskaya A., Batasheva S., Vinokurov V. et al. Antimicrobial applications of clay nanotube-based composites // Nanomaterials. 2019. V. 9. № 5. P. 708. <https://doi.org/10.3390/nano9050708>
18. Mauriello G. Chapter 11 - Control of microbial activity using antimicrobial packaging // Barros-Velazquez J. (ed). Antimicrobial Food Packaging. London, San Diego, USA: Academic Press. 2016. P. 141–152. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800723-5.00011-5>
19. Valencia-Chamorro S.A., Palou L., Del Río M.A., Pérez-Gago M.B. Antimicrobial edible films and coatings for fresh and minimally processed fruits and vegetables: A review // Critical Reviews in Food Science and Nutrition. 2011. V. 51. № 9. P. 872–900. <https://doi.org/10.1080/10408398.2010.485705>

20. *Malhotra B., Keshwani A., Kharkwal H.* Antimicrobial food packaging: Potential and pitfalls // *Frontiers in microbiology*. 2015. V. 6. P. 611.
<https://doi.org/10.3389/fmicb.2015.00611>
21. *Fu Y., Dudley E.G.* Antimicrobial-coated films as food packaging: A review // *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 2021. V. 20. № 4. P. 3404–3437.
<https://doi.org/10.1111/1541-4337.12769>
22. *Pemmada R., Shrivastava A., Dash M. et al.* Science-based strategies of antibacterial coatings with bactericidal properties for biomedical and healthcare settings // *Current Opinion in Biomedical Engineering*. 2023. V. 25. P. 100442.
<https://doi.org/10.1016/j.cobme.2022.100442>
23. *Paladini F., Pollini M., Sannino A., Ambrosio L.* Metal-based antibacterial substrates for biomedical applications // *Biomacromolecules*. 2015. V. 16. № 7. P. 1873–1885.
<https://doi.org/10.1021/acs.biomac.5b00773>
24. *Jose A., Gizdavic-Nikolaidis M., Swift S.* Antimicrobial coatings: reviewing options for healthcare applications // *Applied Microbiology*. 2023. V. 3. № 1. P. 145–174.
<https://doi.org/10.3390/applmicrobiol3010012>
25. *Adlhart C., Verran J., Azevedo N.F. et al.* Surface modifications for antimicrobial effects in the healthcare setting: A critical overview // *Journal of Hospital Infection*. 2018. V. 99. № 3. P. 239–249.
<https://doi.org/10.1016/j.jhin.2018.01.018>
26. *Simchi A., Tamjid E., Pishbin F., Boccaccini A.R.* Recent progress in inorganic and composite coatings with bactericidal capability for orthopaedic applications // *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*. 2011. V. 7. № 1. P. 22–39.
<https://doi.org/10.1016/j.nano.2010.10.005>
27. *Chen X., Zhou J., Qian Y., Zhao L.* Antibacterial coatings on orthopedic implants // *Materials Today Bio*. 2023. V. 19. P. 100586.
<https://doi.org/10.1016/j.mtbio.2023.100586>
28. *Andra S., Balu S.K., Jeevanandam J., Muthalagu M.* Emerging nanomaterials for antibacterial textile fabrication // *Naunyn-Schmiedeberg's Archives of Pharmacology*. 2021. V. 394. P. 1355–1382.
<https://doi.org/10.1007/s00210-021-02064-8>
29. *Dastjerdi R., Montazer M.* A review on the application of inorganic nano-structured materials in the modification of textiles: Focus on anti-microbial properties // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2010. V. 79. № 1. P. 5–18.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2010.03.029>
30. *Aguda O.N., Lateef A.* Recent advances in functionalization of nanotextiles: A strategy to combat harmful microorganisms and emerging pathogens in the 21st century // *Heliyon*. 2022. V. 8. №. 6. P. e09761.
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e09761>
31. *Hochmannova L., Vytrasova J.* Photocatalytic and antimicrobial effects of interior paints // *Progress in Organic Coatings*. 2010. V. 67. № 1. P. 1–5.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2009.09.016>
32. *Kocer H. B., Cerkez I., Worley S.D. et al.* N-halamine copolymers for use in antimicrobial paints // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2011. V. 3. № 8. P. 3189–3194.
<https://doi.org/10.1021/am200684u>
33. *Kirthika S.K., Goel G., Matthews A., Goel S.* Review of the untapped potentials of antimicrobial materials in the construction sector // *Progress in Materials Science*. 2023. V. 133. P. 101065.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2022.101065>
34. *Gupta S., Puttaiahgowda Y.M., Nagaraja A., Jalageri M.D.* Antimicrobial polymeric paints: An up-to-date review // *Polymers for Advanced Technologies*. 2021. V. 32. № 12. P. 4642–4662.
<https://doi.org/10.1002/pat.5485>
35. *Tornero A.F., Blasco M.G., Azqueta M.C. et al.* Antimicrobial ecological waterborne paint based on novel hybrid nanoparticles of zinc oxide partially coated with silver // *Progress in Organic Coatings*. 2018. V. 121. P. 130–141.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.04.018>
36. *Bakina O., Pikuschak E., Prokopchuk A. et al.* Enhanced Biocidal Activity of Heterophase Zinc Oxide/Silver Nanoparticles Contained within Painted Surfaces // *Coatings*. 2024. V. 14. № 2. P. 241.
<https://doi.org/10.3390/coatings14020241>
37. *Vasilev K., Cook J., Griesser H.J.* Antibacterial surfaces for biomedical devices // *Expert Review of Medical Devices*. 2009. V. 6. № 5. P. 553–567.
<https://doi.org/10.1586/erd.09.36>
38. *Cavallaro A., Taheri S., Vasilev K.* Responsive and “smart” antibacterial surfaces: Common approaches and new developments // *Biointerphases*. 2014. V. 9. № 2. P. 029005.
<https://doi.org/10.1116/1.4866697>
39. *Godoy-Gallardo M., Wang Z., Shen Y. et al.* Antibacterial coatings on titanium surfaces: A comparison study between in vitro single-species and multispecies biofilm // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2015. V. 7. № 10. P. 5992–6001.
<https://doi.org/10.1021/acsami.5b00402>
40. *Bharadishettar N., Bhat K.U., Bhat Panemangalore D.* Coating technologies for copper based antimicrobial active surfaces: A perspective review // *Metals*. 2021. V. 11. № 5. P. 711.
<https://doi.org/10.3390/met11050711>
41. *Ferreira T.P.M., Nepomuceno N.C., Medeiros E.L. et al.* Antimicrobial coatings based on poly (dimethyl siloxane) and silver nanoparticles by solution blow spraying // *Progress in Organic Coatings*. 2019. V. 133. P. 19–26.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.04.032>
42. *Yu K., Lo J. C., Yan M. et al.* Anti-adhesive antimicrobial peptide coating prevents catheter associated

- infection in a mouse urinary infection model // *Bio-materials*. 2017. V. 116. P. 69–81.
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2016.11.047>
43. *Keum H., Kim J.Y., Yu B. et al.* Prevention of bacterial colonization on catheters by a one-step coating process involving an antibiofouling polymer in water // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2017. V. 9. № 23. P. 19736–19745.
<https://doi.org/10.1021/acsami.7b06899>
 44. *Li X., Li P., Saravanan R. et al.* Antimicrobial functionalization of silicone surfaces with engineered short peptides having broad spectrum antimicrobial and salt-resistant properties // *Acta Biomaterialia*. 2014. V. 10. № 1. P. 258–266.
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2013.09.009>
 45. *Banerjee I., Pangule R.C., Kane R.S.* Antifouling coatings: recent developments in the design of surfaces that prevent fouling by proteins, bacteria, and marine organisms // *Advanced Materials*. 2011. V. 23. № 6. P. 690–718.
<https://doi.org/10.1002/adma.201001215>
 46. *Raphel J., Holodniy M., Goodman S.B., Heilshorn S.C.* Multifunctional coatings to simultaneously promote osseointegration and prevent infection of orthopaedic implants // *Biomaterials*. 2016. V. 84. P. 301–314.
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2016.01.016>
 47. *Liao T.Y., Easton C.D., Thissen H., Tsai, W.B.* Aminomalnonitrile-assisted multifunctional antibacterial coatings // *ACS Biomaterials Science & Engineering*. 2020. V. 6. № 6. P. 3349–3360.
<https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.0c00148>
 48. *Li C. B., Wang F., Sun R. Y. et al.* A multifunctional coating towards superhydrophobicity, flame retardancy and antibacterial performances // *Chemical Engineering Journal*. 2022. V. 450. P. 138031.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138031>
 49. *Ni X., Li C., Lei Y. et al.* Design of a smart self-healing coating with multiple-responsive superhydrophobicity and its application in antibiofouling and antibacterial abilities // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2021. V. 13. № 48. P. 57864–57879.
<https://doi.org/10.1021/acsami.1c15239>
 50. *Li X., Wu B., Chen H. et al.* Recent developments in smart antibacterial surfaces to inhibit biofilm formation and bacterial infections // *Journal of Materials Chemistry B*. 2018. V. 6. № 26. P. 4274–4292.
<https://doi.org/10.1039/C8TB01245H>
 51. *Wei T., Yu Q., Zhan W., Chen H.* A smart antibacterial surface for the on-demand killing and releasing of bacteria // *Advanced Healthcare Materials*. 2016. V. 5. № 4. P. 449–456.
<https://doi.org/10.1002/adhm.201500700>
 52. *Olmo JA-D., Ruiz-Rubio L., Pérez-Alvarez L. et al.* Antibacterial coatings for improving the performance of biomaterials // *Coatings*. 2020. V. 10. № 2. P. 139.
<https://doi.org/10.3390/coatings10020139>
 53. *Jose A., Gizdavic-Nikolaidis M., Swift S.* Antimicrobial coatings: Reviewing options for healthcare applications // *Applied Microbiology*. 2023. V. 3. № 1. P. 145–174.
<https://doi.org/10.3390/applmicrobiol3010012>
 54. *Yebra D.M., Kiil S., Dam-Johansen K.* Antifouling technology – Past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings // *Progress in Organic Coatings*. 2004. V. 50. № 2. P. 75–104.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2003.06.001>
 55. *Li L., Hong H., Cao J., Yang Y.* Progress in marine antifouling coatings: Current status and prospects // *Coatings*. 2023. V. 13. № 11. P. 1893.
<https://doi.org/10.3390/coatings13111893>
 56. *Francis W.J.* Shipbottom paints. Past, present and future research and development on anticorrosive and antifouling shipbottom compositions // *Journal of the American Society for Naval Engineers*. 1954. V. 66. № 4. P. 857–866.
<https://doi.org/10.1111/j.1559-3584.1954.tb05931.x>
 57. *Van Kerk G.J.M.D., Luijten J.G.A.* Investigations on organo-tin compounds. III. The biocidal properties of organo-tin compounds // *Journal of Applied Chemistry*. 1954. V. 4. № 6. P. 314–319.
<https://doi.org/10.1002/jctb.5010040607>
 58. *Hazziza-Laskar J., Helary G., Sauvet G.* Biocidal polymers active by contact. IV. Polyurethanes based on polysiloxanes with pendant primary alcohols and quaternary ammonium groups // *Journal of Applied Polymer Science*. 1995. V. 58. № 1. P. 77–84.
<https://doi.org/10.1002/app.1995.070580108>
 59. *Jansen B., Kohnen W.* Prevention of biofilm formation by polymer modification // *Journal of Industrial Microbiology*. 1995. V. 15. № 4. P. 391–396.
<https://doi.org/10.1007/BF01569996>
 60. *Lowe A.B., Vamvakaki M., Wassall M.A. et al.* Well-defined sulfobetaine-based statistical copolymers as potential antibioadherent coatings // *Journal of Biomedical Materials Research*. 2000. V. 52. № 1. P. 88–94.
[https://doi.org/10.1002/1097-4636\(200010\)52:1%3C88::AID-JBM11%3E3.0.CO;2-%23](https://doi.org/10.1002/1097-4636(200010)52:1%3C88::AID-JBM11%3E3.0.CO;2-%23)
 61. *Mu M., Wang X., Taylor M. et al.* Multifunctional coatings for mitigating bacterial fouling and contamination // *Colloid and Interface Science Communications*. 2023. V. 55. P. 100717.
<https://doi.org/10.1016/j.colcom.2023.100717>
 62. *Cheng G., Xue H., Zhang Z. et al.* A switchable biocompatible polymer surface with self-sterilizing and nonfouling capabilities // *Angewandte Chemie International Edition*. 2008. V. 47. № 46. P. 8831–8834.
<https://doi.org/10.1002/anie.200803570>
 63. *Yu Q., Cho J., Shivapooja P. et al.* Nanopatterned smart polymer surfaces for controlled attachment, killing, and release of bacteria // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2013. V. 5. № 19. P. 9295–9304.
<https://doi.org/10.1021/am4022279>

64. *Qu Y., Wei T., Zhao J. et al.* Regenerable smart antibacterial surfaces: Full removal of killed bacteria via a sequential degradable layer // *Journal of Materials Chemistry B*. 2018. V. 6. № 23. P. 3946–3955. <https://doi.org/10.1039/C8TB01122B>
65. *Liu Y., Zhang D., Tang Y. et al.* Machine learning-enabled repurposing and design of antifouling polymer brushes // *Chemical Engineering Journal*. 2021. V. 420. P. 129872. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129872>
66. *Kaur R., Liu S.* Antibacterial surface design – Contact kill // *Progress in Surface Science*. 2016. V. 91. № 3. P. 136–153. <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2016.09.001>
67. *Nasri N., Rusli A., Teramoto N. et al.* Past and current progress in the development of antiviral / Antimicrobial polymer coating towards COVID-19 prevention: A Review // *Polymers*. 2021. V. 13. № 23. P. 4234. <https://doi.org/10.3390/polym13234234>
68. *Pan C., Zhou Z., Yu X.* Coatings as the useful drug delivery system for the prevention of implant-related infections // *Journal of Orthopaedic Surgery and Research*. 2018. V. 13. P. 220. <https://doi.org/10.1186/s13018-018-0930-y>
69. *Elena P., Miri K.* Formation of contact active antimicrobial surfaces by covalent grafting of quaternary ammonium compounds // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2018. V. 169. P. 195–205. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.04.065>
70. *Yu K., Alzahrani A., Khoddami S. et al.* Rapid assembly of infection-resistant coatings: Screening and identification of antimicrobial peptides works in cooperation with an antifouling background // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2021. V. 13. № 31. P. 36784–36799. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c07515>
71. *Alves D., Olívia Pereira M.* Mini-review: Antimicrobial peptides and enzymes as promising candidates to functionalize biomaterial surfaces // *Biofouling*. 2014. V. 30. № 4. P. 483–499. <https://doi.org/10.1080/08927014.2014.889120>
72. *Qu B., Luo Y.* A review on the preparation and characterization of chitosan-clay nanocomposite films and coatings for food packaging applications // *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*. 2021. V. 2. P. 100102. <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2021.100102>
73. *Li W., Thian E.S., Wang M. et al.* Surface design for antibacterial materials: From fundamentals to advanced strategies // *Advanced Science*. 2021. V. 8. № 19. P. 2100368. <https://doi.org/10.1002/advs.202100368>
74. *Shahid A., Aslam B., Muzammil S., et al.* The prospects of antimicrobial coated medical implants // *Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials*. 2021. V. 19. P. 22808000211040304. <https://doi.org/10.1177/22808000211040304>
75. *Campoccia D., Montanaro L., Arciola C.R.* A review of the biomaterials technologies for infection-resistant surfaces // *Biomaterials*. 2013. V. 34. № 34. P. 8533–8554. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2013.07.089>
76. *Zilberman M., Elsner J.J.* Antibiotic-eluting medical devices for various applications // *Journal of Controlled Release*. 2008. V. 130. № 3. P. 202–215. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2008.05.020>
77. *Batoni G., Maisetta G., Esin S.* Antimicrobial peptides and their interaction with biofilms of medically relevant bacteria // *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes*. 2016. V. 1858. № 5. P. 1044–1060. <https://doi.org/10.1016/j.bbamem.2015.10.013>
78. *Chen R., Shi C., Xi Y. et al.* Fabrication of cationic polymer surface through plasma polymerization and layer-by-layer assembly // *Materials and Manufacturing Processes*. 2020. V. 35. № 2. P. 221–229. <https://doi.org/10.1080/10426914.2019.1675892>
79. *Li J., Zhuang S.* Antibacterial activity of chitosan and its derivatives and their interaction mechanism with bacteria: Current state and perspectives // *European Polymer Journal*. 2020. V. 138. P. 109984. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109984>
80. *Wrońska N., Katir N., Miłowska K. et al.* Antimicrobial effect of chitosan films on food spoilage bacteria // *International Journal of Molecular Sciences*. 2021. V. 22. № 11. P. 5839. <https://doi.org/10.3390/ijms22115839>
81. *Thallinger B., Prasetyo E.N., Nyanhongo G.S., Guebitz G.M.* Antimicrobial enzymes: an emerging strategy to fight microbes and microbial biofilms // *Biotechnology Journal*. 2013. V. 8. № 1. P. 97–109. <https://doi.org/10.1002/biot.201200313>
82. *Campoccia D., Montanaro L., Arciola C.R.* A review of the biomaterials technologies for infection-resistant surfaces // *Biomaterials*. 2013. V. 34. № 34. P. 8533–8554. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2013.07.089>
83. *Hickok N.J., Shapiro I.M.* Immobilized antibiotics to prevent orthopaedic implant infections // *Advanced drug delivery reviews*. 2012. V. 64. № 12. P. 1165–1176. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2012.03.015>
84. *Cooper L.F., Zhou Y., Takebe J. et al.* Fluoride modification effects on osteoblast behavior and bone formation at TiO₂ grit-blasted cp titanium endosseous implants // *Biomaterials*. 2006. V. 27. № 6. P. 926–936. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.07.009>
85. *Valverde A., Pérez-Álvarez L., Ruiz-Rubio L. et al.* Antibacterial hyaluronic acid/chitosan multilayers onto smooth and micropatterned titanium surfaces // *Carbohydrate polymers*. 2019. V. 207. P. 824–833. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.12.039>
86. *Ly H., Chen Z., Yang X., et al.* Layer-by-layer self-assembly of minocycline-loaded chitosan/alginate multilayer on titanium substrates to inhibit biofilm formation // *Journal of dentistry*. 2014. V. 42. № 11. P. 1464–1472. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2014.06.003>

87. Li K., Zhao X.K., Hammer B.K., Du S., Chen Y. Nanoparticles inhibit DNA replication by binding to DNA: Modeling and experimental validation // *ACS Nano*. 2013. V. 7. № 11. P. 9664–9674. <https://doi.org/10.1021/nn402472k>
88. Gorbachevskii M.V., Stavitskaya A.V., Novikov A.A. et al. Fluorescent gold nanoclusters stabilized on halloysite nanotubes: in vitro study on cytotoxicity // *Applied Clay Science*. 2021. V. 207. P. 106106. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106106>
89. Iskuzhina L., Batasheva S., Kryuchkova M. et al. Advances in the Toxicity Assessment of Silver Nanoparticles derived from a Sphagnum fallax extract for Monolayers and Spheroids // *Biomolecules*. 2024. V. 14. № 6. P. 611. <https://doi.org/10.3390/biom14060611>
90. Mohammadinejad R., Moosavi M.A., Tavakol S. et al. Necrotic, apoptotic and autophagic cell fates triggered by nanoparticles // *Autophagy*. 2019. V. 15. № 1. P. 4–33. <https://doi.org/10.1080/15548627.2018.1509171>
91. Pangule R.C., Brooks S.J., Dinu C.Z. et al. Antistaphylococcal nanocomposite films based on enzyme – Nanotube conjugates // *ACS Nano*. 2010. V. 4. № 7. P. 3993–4000. <https://doi.org/10.1021/nn100932t>
92. Zhan Y., Yu S., Amirfazli A. et al. Recent advances in antibacterial superhydrophobic coatings // *Advanced Engineering Materials*. 2022. V. 24. № 4. P. 2101053. <https://doi.org/10.1002/adem.202101053>
93. Ghilini F., Pissinis D. E., Minan A. et al. How functionalized surfaces can inhibit bacterial adhesion and viability // *ACS Biomaterials Science & Engineering*. 2019. V. 5. № 10. P. 4920–4936. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.9b00849>
94. Sun X., Zhang S., Li H., Bandara N. Chapter 1 - Anti-adhesive coatings: A technique for prevention of bacterial surface fouling // Boddula R., Ahamed M.I., Asiri A.M. (ed.). *Green Adhesives: Preparation, Properties and Applications*. USA: Scrivener Publishing LLC. 2020. P. 1–23. <https://doi.org/10.1002/9781119655053.ch1>
95. Desrousseaux C., Sautou V., Descamps S., Traoré O. Modification of the surfaces of medical devices to prevent microbial adhesion and biofilm formation // *Journal of Hospital Infection*. 2013. V. 85. № 2. P. 87–93. <https://doi.org/10.1016/j.jhin.2013.06.015>
96. Hadjesfandiari N., Yu K., Mei Y., Kizhakkedathu J.N. Polymer brush-based approaches for the development of infection-resistant surfaces // *Journal of Materials Chemistry B*. 2014. V. 2. № 31. P. 4968–4978. <https://doi.org/10.1039/C4TB00550C>
97. Cloutier M., Mantovani D., Rosei F. Antibacterial coatings: Challenges, perspectives, and opportunities // *Trends in Biotechnology*. 2015. V. 33. № 11. P. 637–652. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2015.09.002>
98. Huang Z., Ghasemi H. Hydrophilic polymer-based anti-biofouling coatings: Preparation, mechanism, and durability // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2020 V. 284. P. 102264. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102264>
99. Boinovich L.B., Kaminsky V.V., Domantovsky A.G. et al. Bactericidal activity of superhydrophobic and superhydrophilic copper in bacterial dispersions // *Langmuir*. 2019. V. 35. № 7. P. 2832–2841. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b03817>
100. Emelyanenko A.M., Kaminskii V.V., Pytskii I.S. et al. Antibacterial properties of superhydrophilic textured copper in contact with bacterial suspensions // *Bulletin of Experimental Biology and Medicine*. 2020. V. 168. P. 488–491. <https://doi.org/10.1007/s10517-020-04737-5>
101. Омран Ф.Ш., Каминский В.В., Емельяненко К.А. и др. Влияние биологической загрязненности медных поверхностей с экстремальным смачиванием на их антибактериальные свойства // *Коллоидный журнал*. 2023. Т. 85. №. 5. С. 641–654. <https://doi.org/10.31857/S0023291223600499>
102. Chen S., Li L., Zhao C., Zheng J. Surface hydration: Principles and applications toward low-fouling / Non-fouling biomaterials // *Polymer*. 2010. V. 51. № 23. P. 5283–5293. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.08.022>
103. Schlenoff J.B. Zwitteration: Coating surfaces with zwitterionic functionality to reduce nonspecific adsorption // *Langmuir*. 2014. V. 30. №. 32. P. 9625–9636. <https://doi.org/10.1021/la500057j>
104. Estephan Z.G., Schlenoff P.S., Schlenoff J.B. Zwitteration as an alternative to PEGylation // *Langmuir*. 2011. V. 27. № 11. P. 6794–6800. <https://doi.org/10.1021/la200227b>
105. Hooda A., Goyat M.S., Pandey J.K. et al. A review on fundamentals, constraints and fabrication techniques of superhydrophobic coatings // *Progress in Organic Coatings*. 2020. V. 142. P. 105557. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105557>
106. Kang S.M., You I., Cho W.K. et al. One-step modification of superhydrophobic surfaces by a mussel-inspired polymer coating // *Angewandte Chemie International Edition*. 2010. V. 49. № 49. P. 9401–9404. <https://doi.org/10.1002/anie.201004693>
107. Packham D.E. Surface energy, surface topography and adhesion // *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2003. V. 23. № 6. P. 437–448. [https://doi.org/10.1016/S0143-7496\(03\)00068-X](https://doi.org/10.1016/S0143-7496(03)00068-X)
108. Xu L., Karunakaran R.G., Guo J., Yang S. Transparent, superhydrophobic surfaces from one-step spin coating of hydrophobic nanoparticles // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2012. V. 4. № 2. P. 1118–1125. <https://doi.org/10.1021/am201750h>
109. Serles P., Nikumb S., Bordatchev E. Superhydrophobic and superhydrophilic functionalized surfaces by

- picosecond laser texturing // *Journal of Laser Applications*. 2018. V. 30. № 3. P. 032505.
<https://doi.org/10.2351/1.5040641>
110. *Emelyanenko A.M., Shagieva F.M., Domantovsky A.G., Boinovich L.B.* Nanosecond laser micro- and nanotexturing for the design of a superhydrophobic coating robust against long-term contact with water, cavitation, and abrasion // *Applied Surface Science*. 2015. V. 332. P. 513–517.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.202>
 111. *Song B., Zhang E., Han X. et al.* Engineering and application perspectives on designing an antimicrobial surface // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2020. V. 12. № 19. P. 21330–21341.
<https://doi.org/10.1021/acsami.9b19992>
 112. *Cheng G., Li G., Xue H. et al.* Zwitterionic carboxybetaine polymer surfaces and their resistance to long-term biofilm formation // *Biomaterials*. 2009. V. 30. № 28. P. 5234–5240.
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.05.058>
 113. *Wang W., Lu Y., Zhu H., Cao Z.* Superdurable coating fabricated from a double-sided tape with long term “zero” bacterial adhesion // *Advanced Materials*. 2017. V. 29. № 34. P. 1606506.
<https://doi.org/10.1002/adma.201606506>
 114. *Feng Y., Wang Q., He M. et al.* Antibiofouling zwitterionic gradational membranes with moisture retention capability and sustained antimicrobial property for chronic wound infection and skin regeneration // *Biomacromolecules*. 2019. V. 20. № 8. P. 3057–3069.
<https://doi.org/10.1021/acs.biomac.9b00629>
 115. *Liang X., Chen X., Zhu J. et al.* A simple method to prepare superhydrophobic and regenerable antibacterial films // *Materials Research Express*. 2020. V. 7. № 5. P. 055307.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab903a>
 116. *Ma Y., Li J., Si Y. et al.* Rechargeable antibacterial N-halamine films with antifouling function for food packaging applications // *ACS Applied Materials & Interfaces*. V. 11. № 19. P. 17814–17822.
<https://doi.org/10.1021/acsami.9b03464>
 117. *Del Olmo J.A., Pérez-Álvarez L., Martínez V.S. et al.* Multifunctional antibacterial chitosan-based hydrogel coatings on Ti6Al4V biomaterial for biomedical implant applications // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2023. V. 231. P. 123328.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123328>
 118. *Chug M.K., Brisbois E.J.* Recent developments in multifunctional antimicrobial surfaces and applications toward advanced nitric oxide-based biomaterials // *ACS Materials Au*. 2022. V. 2. № 5. P. 525–551.
<https://doi.org/10.1021/acsmaterialsau.2c00040>
 119. *Kaminskii V.V., Aleshkin A.V., Zul'karneev E.R. et al.* Development of a bacteriophage complex with superhydrophilic and superhydrophobic nanotextured surfaces of metals preventing healthcare-associated infections (HAI) // *Bulletin of Experimental Biology and Medicine*. 2019. V. 167. P. 500–503.
<https://doi.org/10.1007/s10517-019-04559-0>
 120. *Yu Q., Wu Z., Chen H.* Dual-function antibacterial surfaces for biomedical applications // *Acta Biomaterialia*. 2015. V. 16. P. 1–13.
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2015.01.018>
 121. *Hu X., Neoh K.G., Shi Z. et al.* An in vitro assessment of titanium functionalized with polysaccharides conjugated with vascular endothelial growth factor for enhanced osseointegration and inhibition of bacterial adhesion // *Biomaterials*. 2010. V. 31. № 34. P. 8854–8863.
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2010.08.006>
 122. *Zhao J., Song L., Shi Q. et al.* Antibacterial and hemocompatibility switchable polypropylene nonwoven fabric membrane surface // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2013. V. 5. № 11. P. 5260–5268.
<https://doi.org/10.1021/am401098u>
 123. *Yuan S.J., Pehkonen S.O., Ting Y.P. et al.* Antibacterial inorganic-organic hybrid coatings on stainless steel via consecutive surface-initiated atom transfer radical polymerization for biocorrosion prevention // *Langmuir*. 2010. V. 26. № 9. P. 6728–6736.
<https://doi.org/10.1021/la904083r>
 124. *Zou Y., Zhang Y., Yu Q., Chen H.* Dual-function antibacterial surfaces to resist and kill bacteria: Painting a picture with two brushes simultaneously // *Journal of Materials Science & Technology*. 2021. V. 70. P. 24–38.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.07.028>
 125. *Blum A.P., Kammeyer J.K., Rush A.M. et al.* Stimuli-responsive nanomaterials for biomedical applications // *Journal of the American Chemical Society*. 2015. V. 137. № 6. P. 2140–2154.
<https://doi.org/10.1021/ja510147n>
 126. *Zhang J., Liu L., Wang L. et al.* pH responsive zwitterionic-to-cationic transition for safe self-defensive antibacterial application // *Journal of Materials Chemistry B*. 2020. V. 8. № 38. P. 8908–8913.
<https://doi.org/10.1039/D0TB01717E>
 127. *Wei T., Yu Q., Chen H.* Responsive and synergistic antibacterial coatings: Fighting against bacteria in a smart and effective way // *Advanced Healthcare Materials*. 2019. V. 8. № 3. P. 1801381.
<https://doi.org/10.1002/adhm.201801381>
 128. *Cado G., Aslam R., Séon L. et al.* Self-defensive biomaterial coating against bacteria and yeasts: Polysaccharide multilayer film with embedded antimicrobial peptide // *Advanced Functional Materials*. 2013. V. 23. № 38. P. 4801–4809.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201300416>
 129. *Ye J., Zhang X., Xie W. et al.* An enzyme-responsive prodrug with inflammation-triggered therapeutic drug release characteristics // *Macromolecular Bioscience*. 2020. V. 20. № 9. P. 2000116.
<https://doi.org/10.1002/mabi.202000116>

130. Fischer N.G., Chen X., Astleford-Hopper K. *et al.* Antimicrobial and enzyme-responsive multi-peptide surfaces for bone-anchored devices // *Materials Science and Engineering: C*. 2021. V. 125. P. 112108. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2021.112108>
131. Hizal F., Zhuk I., Sukhishvili S. *et al.* Impact of 3D hierarchical nanostructures on the antibacterial efficacy of a bacteria-triggered self-defensive antibiotic coating // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2015. V. 7. № 36. P. 20304–20313. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b05947>
132. Sutrisno L., Wang S., Li M. *et al.* Construction of three-dimensional net-like polyelectrolyte multilayered nanostructures onto titanium substrates for combined antibacterial and antioxidant applications // *Journal of Materials Chemistry B*. 2018. V. 6. № 32. P. 5290–5302. <https://doi.org/10.1039/C8TB00192H>
133. Bu Y., Zhang L., Liu J. *et al.* Synthesis and properties of hemostatic and bacteria-responsive in situ hydrogels for emergency treatment in critical situations // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2016. V. 8. № 20. P. 12674–12683. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b03235>
134. Hu Q., Du Y., Bai Y. *et al.* Smart zwitterionic coatings with precise pH-responsive antibacterial functions for bone implants to combat bacterial infections // *Biomaterials Science*. 2024. V. 12. № 17. P. 4471–4482. <https://doi.org/10.1039/D4BM00932K>
135. Wang T., Liu X., Zhu Y. *et al.* Metal ion coordination polymer-capped pH-triggered drug release system on titania nanotubes for enhancing self-antibacterial capability of Ti implants // *ACS Biomaterials Science & Engineering*. 2017. V. 3. № 5. P. 816–825. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.7b00103>
136. Liu T., Yan S., Zhou R. *et al.* Self-adaptive antibacterial coating for universal polymeric substrates based on a micrometer-scale hierarchical polymer brush system // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2020. V. 12. № 38. P. 42576–42585. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c13413>
137. Zou Y., Lu K., Lin Y. *et al.* Dual-functional surfaces based on an antifouling polymer and a natural antibiofilm molecule: Prevention of biofilm formation without using biocides // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2021. V. 13. № 38. P. 45191–45200. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c10747>
138. Wei H., Song X., Liu P. *et al.* Antimicrobial coating strategy to prevent orthopaedic device-related infections: Recent advances and future perspectives // *Biomaterials Advances*. 2022. V. 135. P. 212739. <https://doi.org/10.1016/j.bioadv.2022.212739>
139. Zhang L., Wang Y., Wang J. *et al.* Photon-responsive antibacterial nanoplatfor for synergistic photothermal-/pharmaco-therapy of skin infection // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2018. V. 11. № 1. P. 300–310. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b18146>
140. Wu Q., Wei G., Xu Z. *et al.* Mechanistic insight into the light-irradiated carbon capsules as an antibacterial agent // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2018. V. 10. № 30. P. 25026–25036. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b04932>
141. Chen X., Zhou J., Qian Y., Zhao L. Antibacterial coatings on orthopedic implants // *Materials Today Bio*. 2023. V. 19. P. 100586. <https://doi.org/10.1016/j.mtbio.2023.100586>
142. Wei T., Qu Y., Zou Y. *et al.* Exploration of smart antibacterial coatings for practical applications // *Current Opinion in Chemical Engineering*. 2021. V. 34. P. 100727. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2021.100727>

SURFACE MODIFIERS FOR REDUCING BACTERIAL CONTAMINATION IN MEDICINE AND FOOD INDUSTRY

Yu. V. Cherednichenko, I. R. Ishmukhametov, G. I. Fakhrullina

Antibacterial coatings are used in the food and textile industries, in the construction industry, in biotechnology and medicine. The review considers the main types of coatings that prevent fouling with biomacromolecules and microorganisms: anti-adhesive, contact, release-based, multifunctional and intelligent (“smart”) coatings. For each type of coating, the most relevant and effective active substances and their mechanism of action are described. Despite the widespread use of anti-adhesive surfaces and contact coatings, they have many disadvantages that limit the scope of their application and reduce activity and durability. Numerous studies show that multifunctional and intelligent coatings have high potential for practical application and further research on their modification to obtain universal and cost-effective coatings. The main problem of the practical application of such surfaces is the imperfection of methods for assessing the stability and antibacterial properties of the coating in laboratory conditions.

Keywords: antibacterial coatings, contact, release-based, anti-adhesive, multifunctional, intelligent

УДК 544.77.022.823

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РАСПЛАВОВ Co–Cu С ГРАФИТОМ И МИКРОСТРУКТУРА ОБРАЗУЮЩИХСЯ МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

© 2025 г. О. А. Чикова^{1, *}, И. Г. Ширинкина², В. С. Цепелев¹, Н. И. Синицин¹,
В. В. Вьюхин¹

¹ ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620062, Россия

² ФГБУН Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН,
ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620137, Россия

*e-mail: O.A.Chikova@urfu.ru

Поступила в редакцию 30.05.2024 г.

После доработки 12.08.2024 г.

Принята к публикации 13.08.2024 г.

Измерены временные зависимости контактного угла и диаметра пятна смоченной поверхности при взаимодействии расплавов Co–Cu с содержанием меди 20, 40 и 60 ат. % с графитом при температурах 1390, 1440, 1490, 1540 и 1590°С. Смачивания графита расплавами Co–Cu в этих условиях не происходит: конечный контактный угол для Co80–Cu20 – 95°, Co60Cu40 – 110°, Co40–Cu60 – 100°. Конечное значение диаметра пятна смоченной поверхности при этом незначительно увеличивается. Металлографический анализ микроструктуры композиционных материалов Co–Cu–C, полученных путем контактного легирования расплавов Co–Cu углеродом, показал зависимость морфологии структурных составляющих и фазового состава образцов от содержания меди. Композиционные материалы (Co–27%С–10%Cu) + (Co–32%С–62%Cu) + С и (Co–19%С–15%Cu) + (Co–25%С–72%Cu) + С, полученные при взаимодействии расплавов Co–Cu с содержанием меди 20, 40 ат. % с графитом, имеют макрооднородную структуру.

Ключевые слова: расплав Co–Cu, графит, контактное легирование, металл-углеродные материалы Co–Cu–C, микроструктура

DOI: 10.31857/S0023291225010086, **EDN:** USAHYQ

ВВЕДЕНИЕ

Изучение кинетики взаимодействия расплавов Co–Cu с графитом и микроструктуры закристаллизованных образцов композиционных материалов Co–Cu–C актуально как с фундаментальной точки зрения, так и с точки зрения практического применения. Особенностью фазовой диаграммы системы Cu–Co является наличие метастабильной зоны смешения: при достаточно глубоком переохлаждении расплав Co–Cu разделяется на две жидкости: богатую кобальтом и богатую медью [1]. Разделение фаз происходит за счет одновременного зарождения, коалесценции и диффузии [2] и определяет условия кристаллизации сплавов Cu–Co [3–7]. Микроструктура закристаллизованных образцов Co–Cu содержит сферолиты одной фазы, внедренные в матрицу другой; сферолиты в сплавах, содержащих более ~60 ат. % Cu,

затвердевают из расплава на основе Co, а в сплавах с содержанием менее ~40 ат. % Cu – из расплава на основе Cu [8]. Микроструктура закристаллизованных образцов определяется морфологией, характером сегрегации и распределением по размерам капель, богатых Co, при этом миграция капель контролируется силой Марангони и силой Стокса [9–10]. Присутствие углерода в расплаве, по предположению авторов, может изменить условия кристаллизации и привести к формированию специфической микроструктуры закристаллизованных образцов Co–Cu–C. Технология контактного легирования расплавов Co–Cu углеродом позволяет получить объемные образцы металл-углеродных материалов Co–Cu–C и достаточно проста в технической реализации [11]. Ранее способ контактного легирования расплава Fe–Cu углеродом позволил получить уникальный композиционный материал

Fe–60%Cu–C, где фаза на основе железа расслаивается на сплавы доэвтектического и эвтектического составов (серый и белый чугуны) [12–13].

Металл-углеродные композиции Co–Cu–C прежде всего вызывают интерес как материалы, поглощающие микроволновое излучение [14–15]. Разработан также тонкопленочный катализатор из биметаллического сплава Co–Cu, который позволяет выращивать однослойный высококачественный графен (SLG) [16]. Кобальтовые электроды, покрытые SLG, демонстрируют высокую магнитную анизотропию [17], остаются устойчивыми к окислению на воздухе и перспективны в качестве электродов для спиновой фильтрации [18]. Известные способы получения металл-углеродных композиций Co–Cu–C: метод электроосаждения [19]; методики, когда из карбидов металлов удаляют карбидообразующие металлы путем травления кислотой [20] или хлорирования [21], метод термического разложения двойного салицилатного комплекса Co–Cu в атмосфере аргона [22], не дают возможности получения объемных образцов. В данной работе применялся иной способ получения металл-углеродных композиций Co–Cu–C – контактное легирование углеродом расплавов Co–Cu с содержанием меди 20, 40 и 60 ат. %. Впервые измерены температурные и временные зависимости контактного угла, диаметра пятна смоченной поверхности, проведен металлографический анализ полученных образцов Co–Cu–C. В перспективе результаты исследования полезны для отработки технологии получения гранулированных композиций Co–Cu–C. Гранулированные сплавы Co–Cu интенсивно исследуются с момента открытия в этих материалах эффекта гигантского магнитосопротивления [23], которое и обуславливает способность композиций Co–Cu–C поглощать микроволновое излучение [14]. Известно, что сплавы Co–Cu парамагнитны при концентрациях Co менее 25 ат. % [24]. Поэтому в данной работе изучалось взаимодействие расплавов Co–Cu с содержанием меди 20, 40 и 60 ат. % с графитом. Получение металл-углеродных композиций Co–Cu–C способом контактного легирования сопряжено с рядом трудностей, так как богатая медью фаза при разделении вытесняется на поверхность [25] и препятствует смачиванию графитовой подложки расплавом. Медь в твердом и жидком состояниях находится в равновесии с графитом [26]. Жидкая медь не смачивает углеродные подложки [27–30], и графит пропитывают расплавами меди при высоких температурах ($>1200^{\circ}\text{C}$) и высоком избыточном давлении (10–100 МПа) [31]. Незначительного понижения избыточного давления удастся добиться легированием медных расплавов поверхностью-активными элементами (Ti, Mn, Cr, W, Nb, Mo, Co в количестве 1–2 масс. %) [31–33]. Co с углеродом взаимодействует эвтектически $\text{Ж} \leftrightarrow (\sigma\text{-Co}) + (\text{C})$ при температуре 1319°C и 11.9 ат. % C [26, 34]. Хотя

расплав кобальта смачивает графит – контактный угол уменьшается от 82° до 35° при нагреве от 1425°C до 1495°C , расплав Co–2,7%С при 1495°C не смачивает поверхность графита – контактный угол 130° , расплав Cu–5%Co также не смачивает графит при 1300°C – контактный угол 138° [28]. Измерение контактного угла при взаимодействии расплавов Co–Cu с содержанием меди 20, 40 и 60 ат. % с графитом ранее не проводилось.

В данной работе представлены актуальные данные о кинетике взаимодействия расплавов Co–Cu с графитом и описание микроструктуры закристаллизованных образцов композиционных материалов Co–Cu–C.

1. КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РАСПЛАВОВ Co–Cu С ГРАФИТОМ

Определение углов смачивания графита расплавами Co–Cu проводили по стандартной методике лежащей капли в условиях совместного нагрева образца и подложки. Образцы для опыта предварительно сплавляли из чистых компонентов в закрытой муфельной печи сопротивления при 1530°C в течение 60 мин. Исходными материалами служили металлы высокой степени чистоты: медь марки В-3 (99.98%) и кобальт марки K1Au (99.35%). Масса образца – 4 г. В качестве подложек использовали поликристаллический графит спектральной чистоты. Пористость графита (13.5%) определяли по методике измерения объема открытых пор [35]. Подложки из такого графита тщательно полировали и шлифовали, затем прокаливали в вакууме (при давлении ниже 1 Па) при температуре 1500°C в течение 1 ч. Шероховатость поверхности подложки имела порядок 10 мкм. Сплавление исходных образцов и измерение краевых углов проводили в атмосфере высокочистого гелия. Рабочую камеру предварительно вакуумировали до 0.001 Па. Затем запускали гелий до давления $\sim 10^5$ Па. Углы смачивания измеряли в режиме последовательного ступенчатого нагрева от 1420 до 1620°C с выдержкой при каждой температуре 20 мин. Достаточность такой выдержки подтверждается как выполненными ранее [28, 36], так и нашими исследованиями скорости растекания расплавов Fe–Cu по поверхности графита [13]. Профиль исследуемой капли регистрировали через каждую минуту с помощью цифровой фотокамеры. Изображения записывали в память компьютера и анализировали с помощью ПС SIAMS700. Угол смачивания определяли с точностью $0.3\text{--}0.6^{\circ}$. Признаков испарения расплава, уменьшения объема капли не наблюдали. Случайная погрешность определения краевого угла не превышала 3% при доверительной вероятности 0.95. Метод измерения угла смачивания металлическим расплавом поверхности графита (метод сидящей

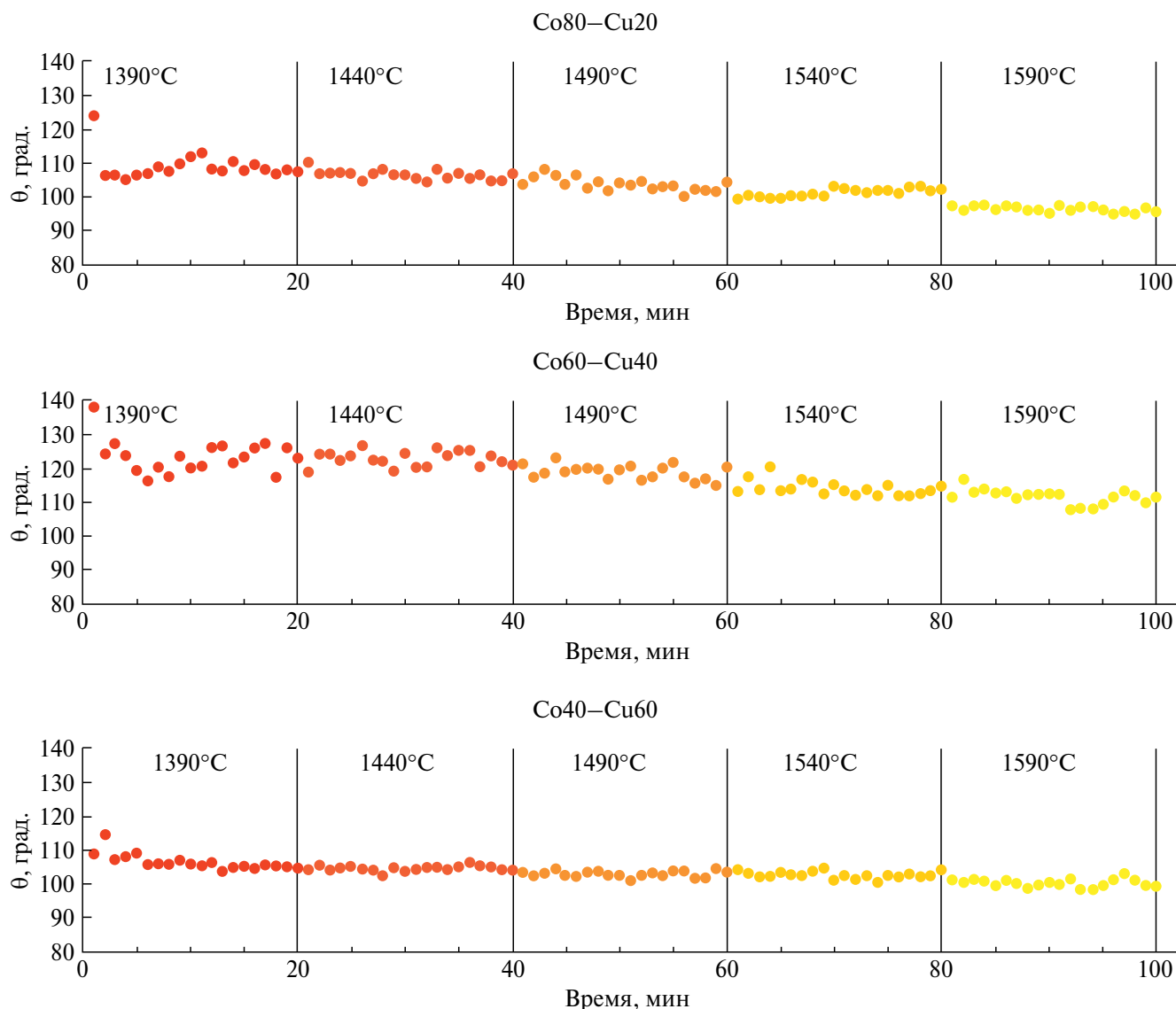


Рис. 1. Временные зависимости углов смачивания графита θ расплавами Co–Cu с содержанием меди 20, 40 и 60 ат. % при температуре 1390, 1440, 1490, 1540 и 1590°C. Способ измерения θ показан на рис. 2а.

капли) и установка для его реализации ранее описаны в работах [13, 28, 36–37].

Результаты измерения углов смачивания θ графита расплавами Co–Cu представлены на рис. 1. При нагревании от 1390 до 1590°C конечный контактный угол в опыте с расплавом Co80–Cu20 уменьшается от 125 до 95° (на 24%); в опыте с расплавом Co60–Cu40 от 138 до 110° (на 20%) и от 110 до 100° (на 9%) в опыте с расплавом Co40–Cu60. Таким образом, чем больше в расплаве меди, тем он хуже смачивает поверхность графита. Обращаем внимание, что величина контактного угла мало зависит от времени и слабо уменьшается с температурой: в опытах с расплавами Co80–Cu20 и Co40–Cu60 примерно

от 110 до 100°, в опыте с расплавом Co60–Cu40 – примерно от 130 до 110°.

Результаты измерения диаметра d пятна смоченной поверхности графита расплавами Co–Cu представлены на рис. 2. Диаметр пятна смоченной поверхности графита существенно увеличивается в начале взаимодействия при температуре 1390°C, причем в опытах с расплавами Co80–Cu20 (на 2%) и Co60–Cu40 (на 7%) – в течение первых 5 минут, в опыте с расплавом Co40–Cu60 (на 3%) в течение 15 минут (рис. 2). Скорость растекания расплавов Co–Cu при более высоких температурах слабо зависит от времени и не существенно увеличивается с температурой. Конечное значение диаметра

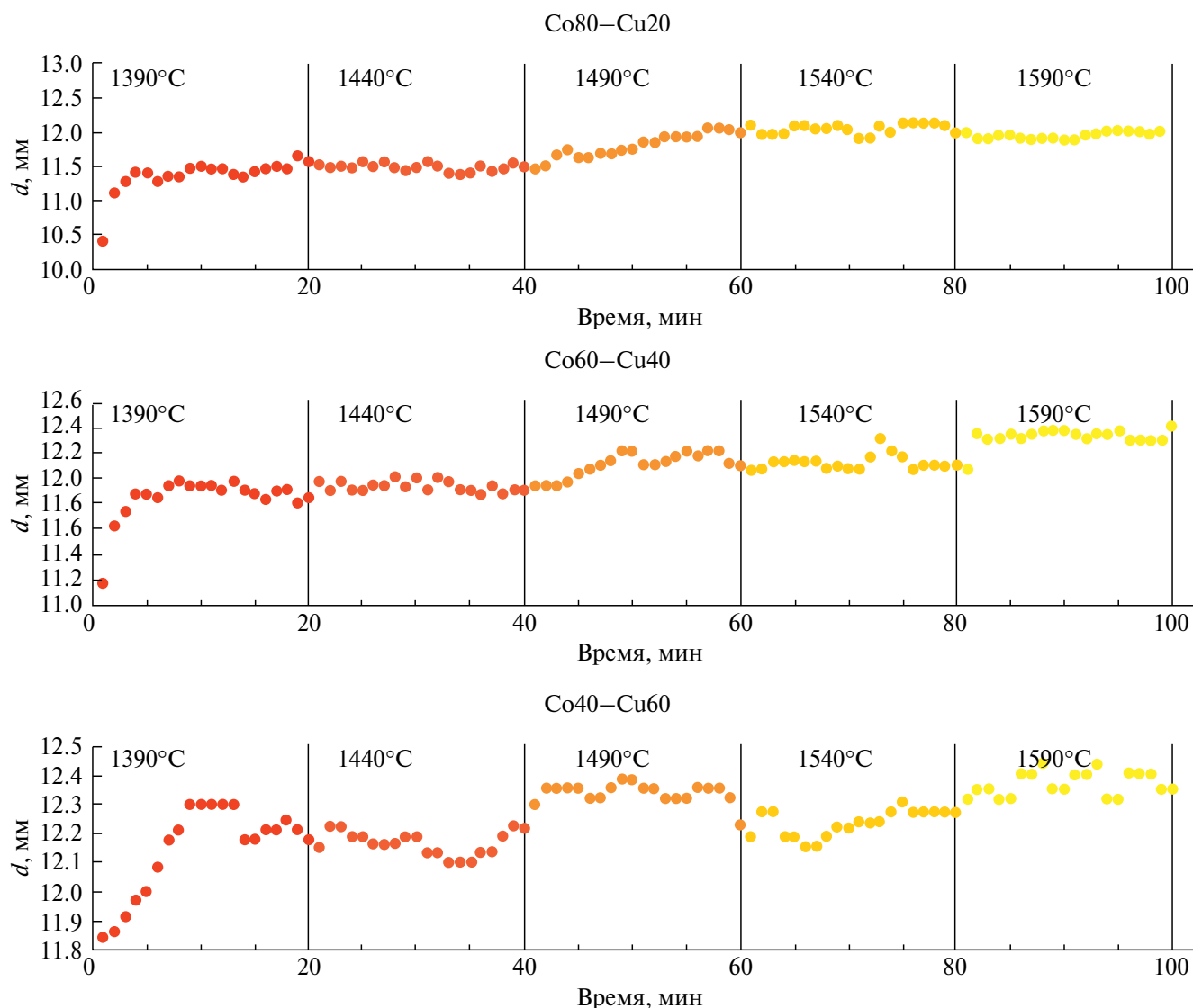


Рис. 2. Временные зависимости диаметра пятна смоченной расплавами Co—Cu с содержанием меди 20, 40 и 60 ат. % поверхности графита при температуре 1390, 1440, 1490, 1540 и 1590°C.

пятна смоченной расплавами Co—Cu поверхности графита при нагревании от 1390 до 1590°C увеличивается от 10.4 до 12.0 мм (на 15%) в опыте с расплавом Co80—Cu20; от 11.2 до 12.4 мм (на 11%) в опыте с расплавом Co60—Cu40 и от 11.8 до 12.4 мм (на 5%) и в опыте расплавом для Co40—Cu60 (рис. 2). Таким образом, чем больше в расплаве меди, тем он хуже растекается по поверхности графита.

Результаты измерения высоты h капли расплава Co—Cu с содержанием меди 20, 40 и 60 ат. % над поверхностью графита представлены на рис. 3. Изменение высоты h капли расплава Co—Cu над поверхностью графита отражает изменение ее геометрических размеров, в том числе за счет образования углубления на поверхности графита в результате его взаимодействия с расплавом. Высота капли расплава Co—Cu

над поверхностью графита существенно уменьшается в начале взаимодействия при температуре 1390°C в опытах с расплавом Co80—Cu20 (на 6%) и Co60—Cu40 (на 16%), в опыте с расплавом Co40—Cu60 (на 6%) в течение 15 минут (рис. 3). Высота h капли расплава Co—Cu над поверхностью графита при более высоких температурах слабо зависит от времени и существенно уменьшается с температурой. Конечное значение высоты h капли расплава Co—Cu над поверхностью графита при нагревании от 1390 до 1590°C увеличивается от 4.8 до 4.5 мм (на 7%) в опыте с расплавом Co80—Cu20; от 5.9 до 5.7 мм (на 4%) в опыте с расплавом Co60—Cu40 и от 5.1 до 4.9 мм (на 4%) и в опыте расплавом для Co40—Cu60 (рис. 3). Таким образом, чем больше в расплаве кобальта, тем он лучше растворяет поверхность графита.

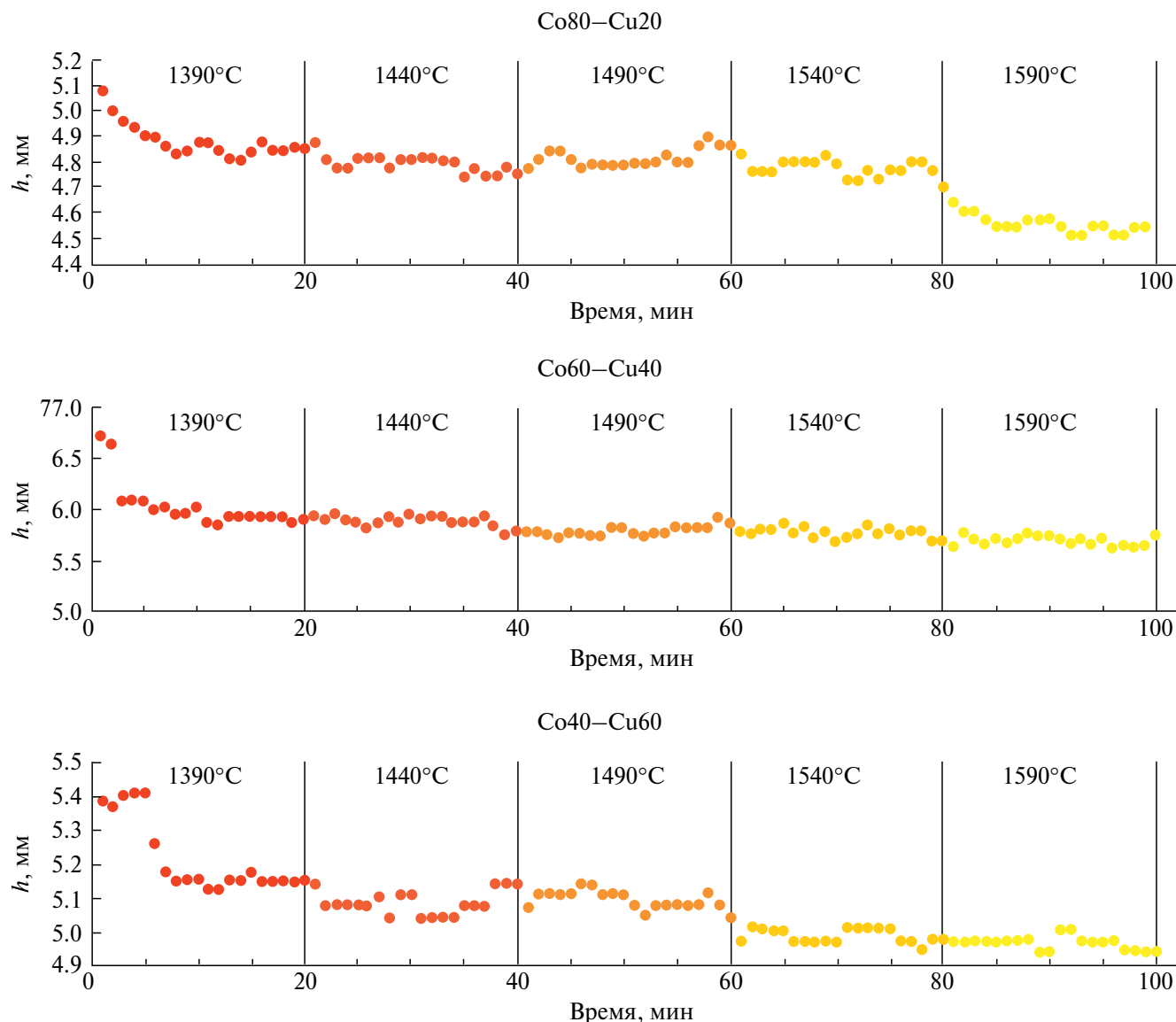


Рис. 3. Временные зависимости высоты h капли расплава Co–Cu с содержанием меди 20, 40 и 60 ат. % при температуре 1390, 1440, 1490, 1540 и 1590°C относительно поверхности графита.

Таким образом, удалось продолжить исследования кинетики взаимодействия расслаивающихся в жидком состоянии расплавов Fe–Cu с графитом [13] для системы Co–Cu с аналогичным типом фазовой диаграммы, особенностью которой является наличие метастабильной зоны смешения; при достаточно глубоком переохлаждении расплава Co–Cu разделяется на две жидкости: богатую кобальтом и богатую медью [1]. Установлено, что, как и для Fe–Cu [13], так и для Co–Cu контактный угол и диаметр пятна смоченной поверхности слабо зависят от температуры, но есть существенное отличие – смачивание графита расплавами Co–Cu с содержанием меди 20, 40 и 60 ат. % при температурах 1390, 1440, 1490,

1540 и 1590°C не происходит. Ранее отмечено, что предварительно науглерожженный расплав кобальта Co–2,7%С не смачивает графит при 1495°C, контактный угол 130° в отличие от расплавов Fe–Cu [28].

2. МИКРОСТРУКТУРА ОБРАЗЦОВ Co–Cu–C, ПОЛУЧЕННЫХ В РЕЗУЛЬТАТЕ КОНТАКТНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ РАСПЛАВОВ Co–Cu УГЛЕРОДОМ

Металлографическое изучение макро- и микроструктур образцов Co–Cu–C, полученных после опытов по смачиванию при скоростях охлаждения 1–10°C/с, выполнено с помощью светового

микроскопа «Neophot-32». Исследования тонкой структуры и локальный микроанализ проводили на сканирующем электронном микроскопе Tescan MIRA с приставкой для энергодисперсионного анализа (EDS). Вырезанные из сплава в продольном сечении образцы шлифовали на шлифовальной бумаге с различной зернистостью, от P80 до P2500. Далее проводили полировку на водном растворе окиси хрома и коллоидной кремниевой суспензии.

Общий вид образцов представлен на рис. 4. По внешнему виду их можно разделить на две группы богатые кобальтом (Co–20 ат. % Cu–C и Co–40 ат. % Cu–C) и медью (Co–60 ат. % Cu–C). Для обеих групп характерно расслоение расплава с вытеснением медной фазы на периферию образца. Для образцов первой группы происходит обособление медной фазы, а для образцов второй группы – фазы, богатой кобальтом. Ранее обращение фаз при переходе через эквиатомный состав было зафиксировано для расплавов Fe–Cu при смачивании графита [12–13]. Расслоение образца Co–60 ат. % Cu–C происходит во всем объеме (рис. 4в). Для сплавов Co–20 ат. % Cu–C и Co–40 ат. % Cu–C характерна достаточно

однородная структура. Ранее способом контактного легирования расплава Fe–Cu углеродом получен аналогичный результат: расслоение образца Fe–60%Cu–C происходило во всем объеме [12–13]. Следовательно, получение объемных макро однородных образцов металл-углеродных материалов Co–Cu–C по технологии контактного легирования расплавов Co–Cu углеродом при низких скоростях охлаждения (1–10 °C/с) возможно при избытке кобальта в расплаве.

Как следует из структурного анализа, повышение содержания меди от 20 до 60% приводит к существенным изменениям морфологии структурных составляющих и фазового состава образцов после опытов по смачиванию. Взаимодействие углерода с кобальтом и кобальта с медью, согласно диаграммам состояния, Co–C и Co–Cu [1, 26, 34], вызывает образование сложных многофазных структур.

Основной структурной составляющей в металл-углеродном материале Co–20%Cu–C является Co–C эвтектика и первичные кристаллы углерода, т.е. в процессе диффузии углерода из подложки в Co фазу его концентрация становится выше эвтектической,

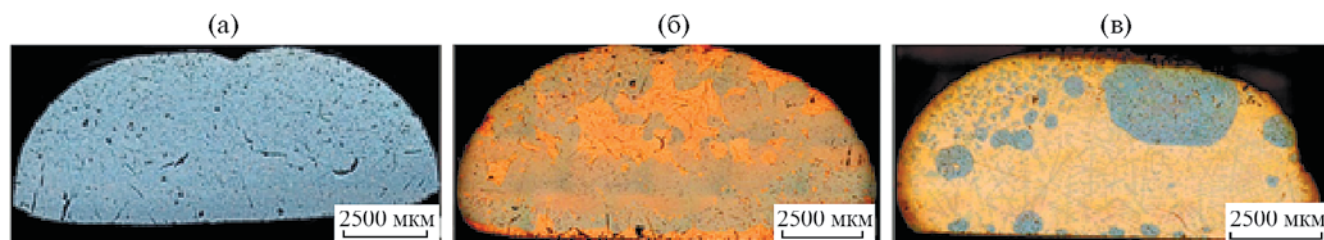


Рис. 4. Общий вид Co–Cu–C образцов: а) Co–20%Cu–C; б) Co–40%Cu–C; в) Co–60%Cu–C.

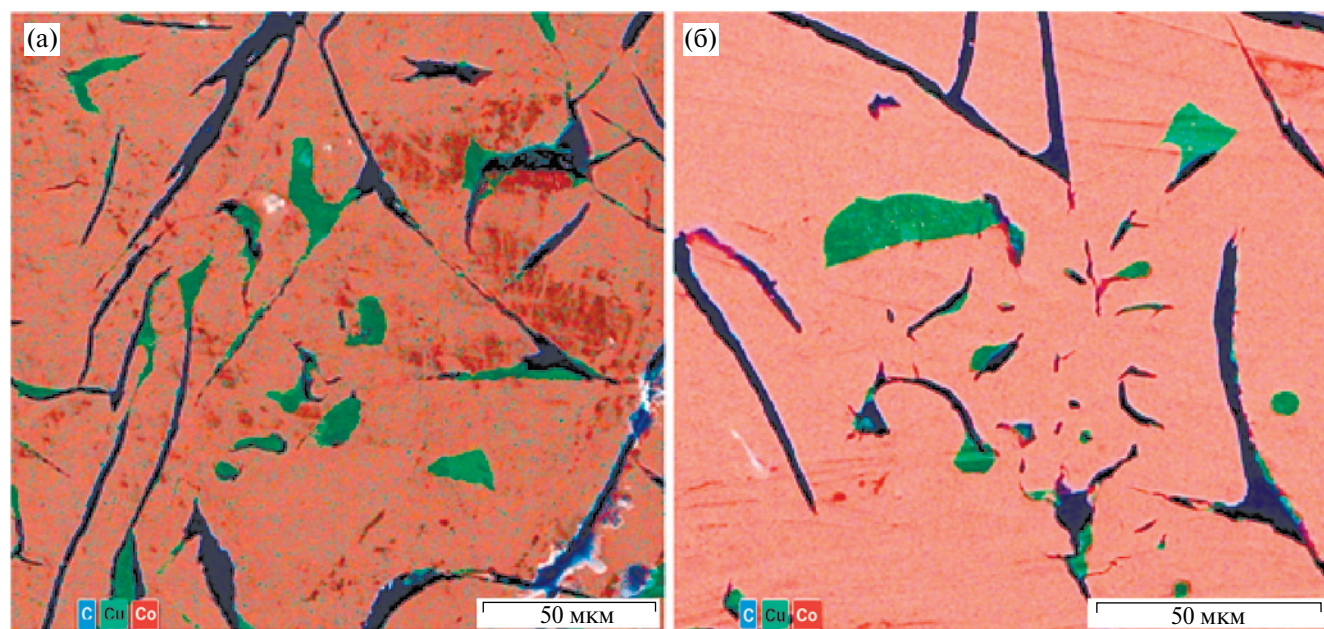


Рис. 5. Структура металл-углеродного материала Co–20%Cu–C: а) эвтектика Co–C; б) зоны меди в Co–C эвтектике и EDS-карта распределения элементов (СЭМ).

и сплав затвердевает по заэвтектическому типу. Co—C эвтектика по строению относится к разряду неупорядоченных эвтектик пластинчато-игольчатой морфологии. Первичные кристаллы углерода имеют форму тонких пластин, длина которых достигает 100–300 мкм (рис. 5а). По всему объему образца (в большей степени по периферии) образуются обособленные зоны меди округлой формы и размером

~10–50 мкм. Чаще всего они расположены вблизи пластин углерода (рис. 5а, б).

Образование Cu фазы происходит по перитектической реакции из твердого раствора на основе Co и расплава, обогащенного Cu. Наличие эвтектики Co—C приводит к тому, что зарождение медной фазы осуществляется гетерогенно на межфазной поверхности частиц углерода и Co твердого раствора, что создает эффект двухфазных композитных

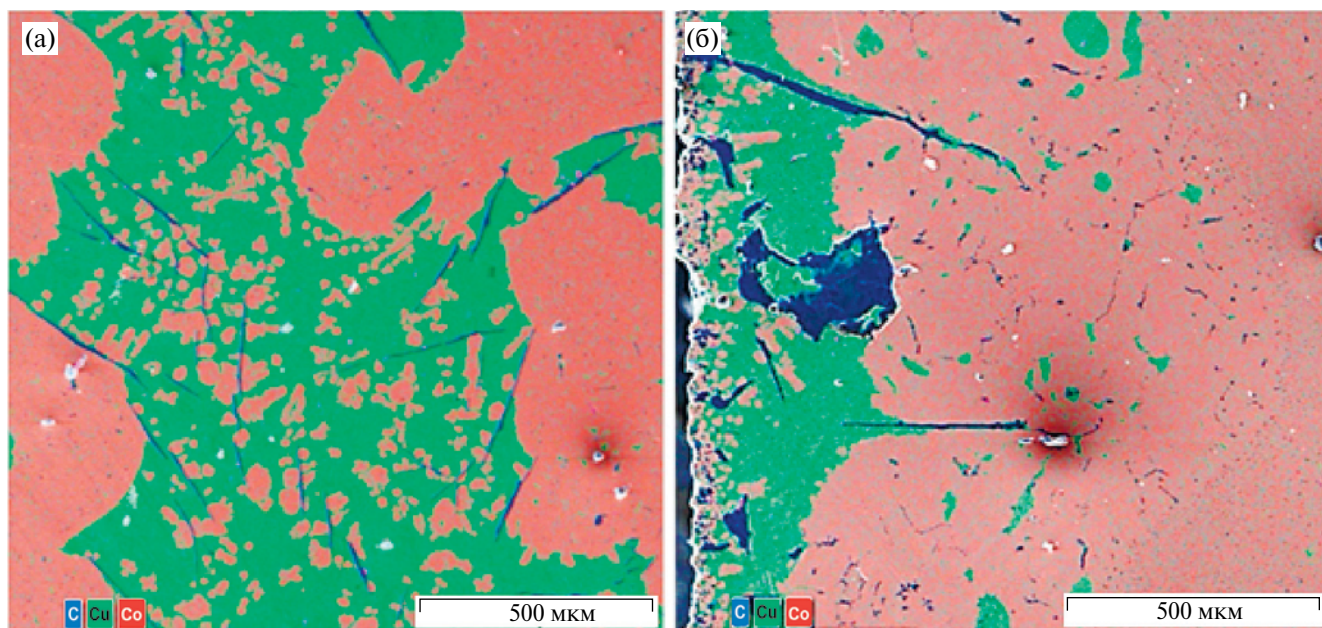


Рис. 6. Структура металл-углеродного материала Co—40%Cu—C: а) граница Co и Cu зон и дендриты Co в Cu зоне; б) область в месте контакта образца с графитовой подложкой; EDS-карты распределения элементов (СЭМ).

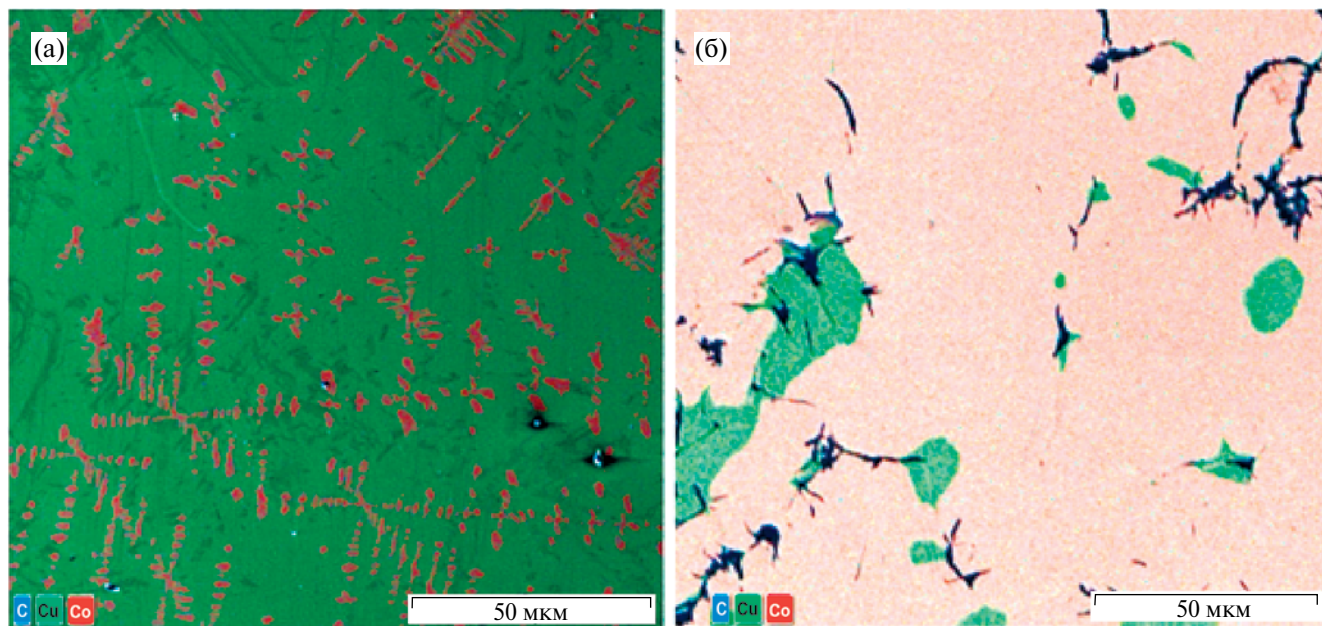


Рис. 7. Структура металл-углеродного материала Co—20%Cu—C: а) Cu зона с дендритами Co; б) обособленные зоны Co—C эвтектики с включениями медной фазы, EDS-карты распределения элементов (СЭМ).

частиц C/Cu. Структура образца металл-углеродного материала Co—40%Cu—C, в отличие от образца Co—20%Cu, очень неоднородна (рис. 6б). У подложки расположен слой меди толщиной ~300–350 мкм. Далее до середины образца и выше простирается обширная зона, обогащенная кобальтом, внутри которой в виде зон (зерен) неправильной формы расположена фаза на основе меди. Внутри этой фазы находятся кристаллы кобальта дендритной морфологии. На рис. 6а показана граница Co и Cu зон и дендриты Co в Cu зоне.

Слой меди, расположенный у подложки, также является двухфазным, дендриты сплава Co в нем растут перпендикулярно графитовой подложке (рис. 6б). Углерод в виде тонких иглообразных кристаллов присутствует по всему объему образца, однако, его количество в зоне на основе кобальта значительно меньше, чем в медной зоне (рис. 6а).

В образце Co—60%Cu—C наблюдается обратный набор структур, в котором меняется соотношение объемов кобальтовых и медных зон в пользу последней (рис. 4в). Большая часть образца имеет структуру эвтектидного типа, состоящую из медной основы и дендритов кобальта (рис. 7а).

У подложки (рис. 7а) и по периферии образца формируются обособленные зоны Co—C эвтектики с включениями медной фазы (рис. 7б). В этих зонах отчетливо проявляется тенденция совместного зарождения и роста Cu и C фаз.

Таким образом, на основании проведенных исследований показано, что при переходе через эквиатомный состав наблюдается изменение состава и объемной доли обособленных зон. В образцах металл-углеродных материалов Co—20%Cu—C и Co—40%Cu—C обособленные зоны обогащены медью, а в образце металл-углеродного материала Co—60%Cu—C — кобальтом. Ранее подобное обращение фаз при переходе через эквиатомный состав обнаружено для расплавов системы Fe—Cu [12–13].

Кинетика диффузионного растворения углерода зависит от состава исходного сплава. Из данных [28] известно, что углерод не диффундирует через медную фазу, поэтому в опытах по смачиванию графитовой подложки Co—Cu расплавами, его растворение осуществляется в фазе, богатой кобальтом. Установлено, как содержание углерода в металл-углеродных материалах Co—Cu—C меняется в зависимости от содержания кобальта в исходном сплаве. Согласно данным EDS-анализа, в результате контактного легирования расплавов Co—20%Cu углеродом получен композиционный материал (Co—27%С—10%Cu) + (Co—32%С—62%Cu) + C (рис. 5а), расплава Co—40%Cu — (Co—19%С—15%Cu) + (Co—25%С—72%Cu) + C (рис. 6а), расплава Co—60%Cu — (Co—20%С—15%Cu) + (Co—23%С—74%Cu) + C (рис. 7а).

Несмотря на отмеченные выше различия в структурообразовании металл-углеродных материалов

Co—Cu—C с разным содержанием меди, можно отметить общие для всех составов особенности. В частности, это изменение геометрии зоны контакта подложки с расплавом, что проявляется в разрушении графитовой подложки. Обнаружены изменения геометрии зоны контакта твердого и жидкого металла — образование кратера и диспергирование графита. Образование кратера является признаком интенсивного растворения углерода в расплаве. Диспергирование графита сопровождается процессом фазовой инфильтрации расплава по порам. Разрушение подложки из графита наиболее явно выражено для образцов, богатых кобальтом: Co—20%Cu—C и Co—40%Cu—C (рис. 6б), что согласуется с данными измерения высоты h капли расплава Co—Cu с содержанием меди 20, 40 и 60 ат. % над поверхностью графита (рис. 3). Конечное значение высоты h при нагревании от 1390 до 1590°C увеличивается на 7% в опыте с расплавом Co80—Cu20; на 4% в опыте с расплавом Co60—Cu40 и на 4% и в опыте расплавом для Co40—Cu60 (рис. 2). Таким образом, чем больше в расплаве кобальта, тем он лучше растворяет поверхность графита.

Таким образом, методами световой оптики, растровой электронной микроскопии и локального рентгеноспектрального анализа установлены следующие закономерности структурообразования металл-углеродных композиций Co—Cu—C, полученных в результате смачивания графита расплавами Co—Cu: (1) увеличение содержания меди от 20 до 60 ат. % приводит к изменениям морфологии структурных составляющих и фазового состава образцов; (2) при переходе через эквиатомный состав меняется соотношение объемной доли фаз, т.е. в образцах Co—20%Cu—C и Co—40%Cu—C происходит обособление медной фазы, а в образце Co—60%Cu—C — фазы на основе кобальта; (3) вследствие интенсивного растворения углерода в кобальте, богатая кобальтом фаза имеет структуру эвтектики Co—C; (4) взаимодействие кобальта и меди приводит к формированию смеси двух твердых растворов по типу эвтектоида, учитывая слабую взаимную растворимость компонентов, можно считать, что в состав эвтектоида входят чистая Cu и чистый Co; (5) в результате взаимодействия графитовой подложки с Co—Cu расплавами наблюдается ее разрушение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования кинетики взаимодействия расплавов Co—Cu с содержанием меди 20, 40 и 60 ат. % с графитом проведено путем измерения временных зависимостей контактного угла и диаметра пятна смоченной поверхности при температурах 1390, 1440, 1490, 1540 и 1590°C. Смачивания графита расплавами Co—Cu в этих условиях не происходит: конечный контактный угол для Co80—Cu20 — 95°, Co60—Cu40 — 110°, Co40—Cu60 — 100°. Диаметр пятна смоченной поверхности существенно увеличивается только

в начале взаимодействия в течение 5–10 мин. Конечное значение диаметра пятна смоченной поверхности при нагревании от 1390 до 1590°C увеличивается для Co80–Cu20 – на 15%, Co60–Cu40 – на 11%, Co40–Cu60 – на 5%.

Металлографический анализ микроструктуры композиционных материалов Co–Cu–C, полученных путем контактного легирования расплавов Co–Cu углеродом, показал зависимость морфологии структурных составляющих и фазового состава образцов от содержания меди; макрооднородные образцы получены при избытке кобальта в расплаве; в результате взаимодействия графитовой подложки с Co–Cu расплавами наблюдается ее разрушение.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование смачивания графита расплавами Co–Cu выполнено в Исследовательском центре физики металлических жидкостей ИНМТ УрФУ в рамках государственной работы № FEUZ-2023-0015.

Исследования структуры выполнены в ИФМ УрО РАН в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема «Структура», № 122021000033-2). Электронно-микроскопические исследования проведены в ЦКП «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов» ИФМ УрО РАН.

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. *Nishizawa T., Ishida K.* The Co–Cu (Cobalt–Copper) system // *Bull. Alloy phase diagr.* 1984. V. 5. P. 161–165.
<https://doi.org/10.1007/BF02868953>
2. *Guo F., Lu T., Qin J., Zheng H., Tian X.* Abnormal resistivity behavior of Cu–Ni and Cu–Co alloys in undercooled liquid state // *Phys. B.* 2012. V. 407. P. 4108–4113.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2012.06.024>
3. *Yamauchi I., Ueno N., Shimaoka M., Ohnaka I.* Undercooling in Co–Cu alloys and its effect on solidification structure // *J. Mater. Sci.* 1998. V. 33. P. 371–378.
<https://doi.org/10.1023/A:1004319829612>
4. *Robinson M.B., Li D., Rathz T.J., Williams G.* Undercooling, liquid separation and solidification of Cu–Co alloys // *J. Mater. Sci.* 1999. V. 34. P. 3747–3753.
<https://doi.org/10.1023/A:1004688313591>
5. *Lu X.Y., Cao C.D., Kolbe M., Wei B., Herlach D.M.* Microstructure analysis of Co–Cu alloys undercooled prior to solidification // *Mater. Sci. Eng. A.* 2004. V. 375–377. P. 1101–1104.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.106>
6. *Yang W., Chen S.H., Yu H., Li S., Liu F., Yang G.C.* Effects of liquid separation on the microstructure formation and hardness behavior of undercooled Cu–Co alloy // *Appl. Phys. A.* 2012. V. 109. P. 665–671.
<https://doi.org/10.1007/s00339-012-7090-4>
7. *Munitz A., Venkert A., Landau P., Kaufman M.J., Abbaschian R.* Microstructure and phase selection in supercooled copper materials showing metastable liquid miscibility gap // *J. Mater. Sci.* 2012. V. 47. P. 7955–7970.
<https://doi.org/10.1007/s10853-012-6354-x>
8. *Munitz A., Abbaschian R.* Microstructure of Cu–Co alloys solidified at various supercoolings // *Metall Mater Trans A.* 1996. V. 27. P. 4049–4059.
<https://doi.org/10.1007/BF02595654>
9. *Zhao D., Gao J.* Liquid phase separation in undercooled Cu–Co alloys under the influence of static magnetic fields // *Philosophical Transactions A.* 2019. V. 377. P. 20180207.
<https://doi.org/10.1098/rsta.2018.0207>
10. *Zhao D., Liu R., Wu D., Bo L., Wang L.* Liquid–liquid phase separation and solidification behavior of Al–Bi–Sb immiscible alloys // *Results in Physics.* 2017. V. 7. P. 3216–3221.
<https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.08.056>
11. *Авраамов Ю.С., Кошкин В.И., Петрищев И.М., Шляпин А.Д.* Получение сплавов на основе систем несмешивающихся компонентов методом контактного легирования // *Машиностр. инженер. образ.* 2007. № 4. С. 21–30.
12. *Бродова И.Г., Чикова О.А., Витюнин М.А., Яблонских Т.И., Ширинкина И.Г., Астафьев В.В.* Структура сплавов Fe–Cu–C, полученных способом контактного легирования // *Физ. мет. металловед.* 2009. Т. 108. № 6. С. 626–632.
13. *Чикова О.А., Витюнин М.А., Ченцов В.П., Сакун Г.В.* Расслоение расплавов Fe–Cu при смачивании графита // *Коллоид. журн.* 2010. Т. 72. № 2. С. 251–257.
14. *Song Z., Liu X., Sun X. et al.* Alginate-templated synthesis of CoFe/carbon fiber composite and the effect of hierarchically porous structure on electromagnetic wave absorption performance // *Carbon.* 2019. V. 151. P. 36.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.05.025>
15. *Sugime H., D'Arsiè L., Esconjauregui S. et al.* Low temperature growth of fully covered single-layer graphene using CoCu catalyst // *Nanoscale.* 2017. V. 9. № 38. P. 14467–14475.
<https://doi.org/10.1039/C7NR02553J>

16. *Fan X., Mashimo T., Huang X. et al.* Magnetic properties of Co-Cu metastable solid solution alloys // *Phys. Rev. B*. 2004. V. 69. P. 094432.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.094432>
17. *Weatherup R.S., D'Arsié L., Cabrero-Vilatela A. et al.* Long-term passivation of strongly interacting metals with single-layer graphene // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137. № 45. P. 14358–14366.
<https://doi.org/10.1021/jacs.5b08729>
18. *Karpan V.M., Khomyakov P.A., Starikov G. et al.* Theoretical prediction of perfect spin filtering at interfaces between close-packed surfaces of Ni or Co and graphite or graphene // *Phys. Rev. B: Condens. Matter*. 2008. V. 78. P. 195419.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.195419>
19. *Wan Y., Xiao J., Li Ch. et al.* Microwave absorption properties of FeCo-coated carbon fibers with varying morphologies // *J. Magn. Magn. Mater.* 2016. V. 399. P. 252–259.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.10.006>
20. *Кютт Р.Н., Данишевский А.М., Сморгонская Э.А. и др.* Рентгенодифракционное исследование структуры нанопористого углерода, полученного из карбидных материалов // *Физ. тех. полупроводников*. 2003. Т. 37. № 7. С. 811–815.
21. *Дзидзигури Э.Л., Сидорова Е.Н., Багдасарова К.А., Земцов Л.М., Карпачева Г.П.* Формирование наночастиц Co в металл-углеродных композитах // *Кристаллография*. 2008. Т. 53. № 2. С. 342–345.
22. *Домонова Д.П., Печенюка С.И., Семушина Ю.П.* Термическое разложение двойного салицилатного комплекса Co–Cu в атмосфере аргона с получением металл-углеродных композиций // *Ж. неорг. химии*. 2022. Т. 67. № 4. С. 540–544.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22040043>
23. *Fan X., Mashimo T., Huang X. et al.* Magnetic properties of Co-Cu metastable solid solution alloys // *Phys. Rev. B*. 2004. V. 69. P. 094432.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.094432>
24. *Childress J.R., Chien C.L.* Reentrant magnetic behavior in FCC Co-Cu alloys // *Phys. Rev. B*. 1991. V. 43. P. 8089.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.8089>
25. *Jegade, O.E., Cochrane, R.F., Mullis, A.M.* Metastable monotectic phase separation in Co–Cu alloys // *J. Mater. Sci.* 2018. V. 53. № 16. P. 11749–11764.
<https://doi.org/10.1007/s10853-018-2417-y>
26. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник: в 3-х т. / ред. Н.П. Лякишев. Москва: Машиностроение, 1996. Т. 1. 1996. 991 с.
27. *Тучинский Л.И.* Композиционные материалы, получаемые методом пропитки. Москва: Металлургия. 1986. 206 с.
28. *Найдич Ю.В., Колесниченко Г.А.* Взаимодействие металлических расплавов с поверхностью алмаза и графита. Киев: Наукова думка. 1967. 89 с.
29. *Nikonova R.M., Lad'yanov V.V.* Contact interaction of metal melts with fullerite and graphite // *J. Mater. Res. Technol.* 2020. V. 9. № 6. P. 12559–12567.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.09.001>
30. *Tamai Y., Aratani K.* Experimental study of the relation between contact angle and surface roughness // *J. Phys. Chem.* 1972. V. 76. № 22. P. 3267–3271.
<https://doi.org/10.1021/j100666a026>
31. *Mortimer D.A., Nicholas M.* The wetting of carbon by copper and copper alloys // *J. Mater. Sci.* 1970. V. 5. P. 149–155.
<https://doi.org/10.1007/BF00554633>
32. *Gulevskii V.A., Antipov V.I., Kolmakov A.G. et al.* Designing of copper-based alloys for the impregnation of carbon-graphite materials // *Russ. Metall. (Metally)*. 2012. № 3. P. 258–261.
<https://doi.org/10.1134/S0036029512030081>
33. *Gulevskii V.A., Antipov V.I., Vinogradov L.V. et al.* Effect of alloying elements on the wetting of graphitized carbon with copper alloys // *Russ. Metall.* 2019. № 1. P. 72–76.
<https://doi.org/10.1134/S0036029519010051>
34. *Ishida K., Nishizawa T.* The C-Co (Carbon-Cobalt) system // *JPE*. 1991. V. 12. P. 417–424.
<https://doi.org/10.1007/BF02645959>
35. *Глузман Л.Д., Эдельман И.И.* Лабораторный контроль коксохимического производства. Харьков: Гос. Научно-техн. Изд-во литературы по черной и цветной металлургии. 1957. 635 с.
36. *Еременко В.Н., Иванов М.И., Лукашенко Г.М. и др.* Физическая химия неорганических материалов. Т. 2. Поверхностное натяжение и термодинамика металлических расплавов. Киев: Наукова думка, 1988. 192 с.
37. *Попель С. И.* Поверхностные явления в расплавах. М.: Металлургия, 1994. 432 с.

KINETICS OF INTERACTION OF Co–Cu MELTS WITH GRAPHITE AND MICROSTRUCTURE OF FORMING METAL-CARBON COMPOSITIONS

O. A. Chikova, I. G. Shirinkina, V. S. Tsepelev, N. I. Sinitsin, V. V. Vyukhin

The time dependences of the contact angle and the wetted surface spot diameter were measured during the interaction of Co–Cu melts with copper contents of 20, 40 and 60 at. % with graphite at temperatures of 1390, 1440, 1490, 1540 and 1590°C. Wetting of graphite by Co–Cu melts does not occur under these conditions: the final contact angle for Co80–Cu20 is 95°, Co60–Cu40 is 110°, Co40–Cu60 is 100°. The final value of the diameter of the wetted surface spot increases somewhat. Metallographic analysis of the microstructure of Co–Cu–C composite materials obtained by contact alloying of Co–Cu melts with carbon showed the dependence of the morphology of the structural components and the phase composition of the samples on the copper content. Composite materials (Co–27%C–10%Cu) + (Co–32%C–62%Cu) + C and (Co–19%C–15%Cu) + (Co–25%C–72%Cu) + C, obtained by the interaction of Co–Cu melts with a copper content of 20, 40 at. % with graphite, have a macro-homogeneous structure.

Keywords: Co–Cu melt, graphite, contact alloying, metal-carbon materials Co–Cu–C, microstructure