



КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ



Российская академия наук

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ

Журнал физикохимии поверхностных явлений и дисперсных систем

Том 86 № 6 2024 Ноябрь—Декабрь

Основан в январе 1935 г.

Выходит 6 раз в год

ISSN: 0023-2912

*Журнал издается под руководством
Отделения химии и наук о материалах РАН*

Главный редактор

Л.Б. Бойнович

Редакционная коллегия:

С.Ю. Братская, С.З. Вацадзе, А.Я. Вуль, О.В. Дементьева, А.М. Емельяненко
(зам. главного редактора), К.А. Емельяненко, Н.М. Задымова, О.А. Кабов,
М.А. Калинина (зам. главного редактора), С.Н. Калмыков, М.Ю. Королёва,
Н.М. Кузнецов (ответственный секретарь), В.Г. Куличихин, А.М. Музафаров,
В.В. Назаров, Б.А. Носков, Г.А. Петухова, В.Д. Соболев, А.Н. Филиппов,
А.Р. Хохлов, О.А. Шилова, Ю.А. Щипунов

Международный консультативный совет:

А. Amirfazli (Канада), К.Д. Danov (Болгария), J. Drelich (США),
Р. Kekicheff (Франция), К. Kurihara (Япония), S. Magdassi (Израиль),
Н. Ohshima (Япония), G. Palasantzas (Нидерланды), D. Parsons (Италия),
А.И. Rusanov (Россия)

Зав. редакцией А.А. Куделина

Адрес редакции: 119071 Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4, комн. 145,
тел. 8 495 955-46-25

E-mail: colljour@mail.ru

Москва

ФГБУ «Издательство «Наука»

СОДЕРЖАНИЕ

Том 86, номер 6, 2024

Мониторинг кинетики агрегации коллоидных систем методами светорассеяния <i>Э.К. Алиджанов, С.Н. Летута, Ю.Д. Лантух, Д.А. Раздобреев</i>	679
Определение пределов количественной оценки степени интернализации наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ культурами мезенхимальных стромальных клеток человека <i>Е.А. Бурбан, Ф.А. Фадеев, А.П. Сафронов, Ф.А. Бляхман, Т.В. Терзиян, Д.С. Незнахин, А.А. Юшков, Г.В. Курляндская</i>	687
Влияние многовалентных ионов на электрические свойства поверхности частиц оксида вольфрама (VI) в гидрозолях <i>О.С. Везо, А.В. Войтылов, В.В. Войтылов, Л.Э. Ермакова, М.П. Петров, А.А. Трусов</i>	700
Солюбилизация гидрофобных препаратов ассоциатами катионного глицеролипида и создание на таких бифункциональных темплатах мезопористых частиц-контейнеров <i>О.В. Дементьева, Е.М. Шишмакова, А.В. Ивченко, М.С. Стальцов, А.А. Маркова, В.М. Рудой</i>	709
Водные мицеллярные растворы Tween 80 как смачиватели и усилители проницаемости листьев картофеля <i>Н.М. Задымова, З.Н. Скворцова, Ю.Д. Александров, И.Ю. Ильина</i>	720
Динамическая восприимчивость ансамблей иммобилизованных магнитных наночастиц <i>А.Ю. Зубарев, Л.Ю. Исакова, А.Ю. Мусихин</i>	727
Гкр-метки на основе силикатных микрочастиц с адсорбированными золотыми нанозвездами <i>О.А. Иноземцева, Е.С. Прихожденко, А.М. Карташова, Ю.А. Тюнина, А.М. Захаревич, А.М. Буров, Б.Н. Хлебцов</i>	742
Осаждение субмикронных аэрозолей в фильтрах из волокон, покрытых слоями нановискеров <i>В.А. Кириш</i>	756
Объемная конденсация пара при интенсивном испарении с межфазной поверхности <i>Н.М. Корценштейн, Л.В. Петров, А.В. Рудов, А.К. Ястребов</i>	766
Исследование влияния концентрации стабилизатора на параметры поли(D,L-лактид-со-гликолид) наночастиц, получаемых нанопреципитацией <i>Е.В. Кузнецова, А.Е. Тюрнина, Е.А. Коньшина, А.А. Атаманова, К.Т. Калинин, С.В. Алешин, В.Г. Шуватова, Г.А. Посыпанова, С.Н. Чвалун</i>	776
Структурирование оксида графена при взаимодействии с наноалмазами в водных дисперсиях <i>В.Т. Лебедев, Ю.В. Кульвелис, М.К. Рабчинский, А.Т. Дидейкин, А.В. Швидченко, Б.Б. Тудупова, В.И. Куулар, Н.П. Евлампиева, А.И. Куклин</i>	789
Влияние дисперсионной среды и осаждающего агента на формирование зелей и гелей прекурсора керамики системы цирконат-титанат свинца <i>Н.Д. Парамонова, Е.А. Данилов, Е.А. Иванова</i>	805
Влияние катионов железа на гидролиз тетраэтоксисилана и процесс гелеобразования <i>Е.Н. Титов, Д.Е. Смальченко, О.Е. Лебедева</i>	817

Агрегатообразование и магнитная сепарация микрочастиц полиэтилена из водных растворов	
<i>М.С. Филинкова, Ю.А. Бахтеева, И.В. Медведева, И.В. Бызов, А.С. Минин, И.А. Курмачев</i>	824
Влияние внутренних структур на кинетику перемагничивания феррожидкостей	
<i>Д.Н. Чириков, А.Ю. Зубарев</i>	838

УДК 544.77:541.18

МОНИТОРИНГ КИНЕТИКИ АГРЕГАЦИИ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ МЕТОДАМИ СВЕТОРАССЕЯНИЯ

© 2024 г. Э. К. Алиджанов*, С. Н. Летута, Ю. Д. Лантух, Д. А. Раздобреев

Оренбургский государственный университет, 460018 Оренбург, Россия

*e-mail: ekaalid@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.04.2024 г.

После доработки 10.07.2024 г.

Принята к публикации 10.07.2024 г.

Обсуждается оригинальная методика исследования кинетики агрегации коллоидных растворов, основанная на совместном применении методов динамического и статического светорассеяния. Теоретическое обоснование предлагаемой методики проводится на основе концепции фрактальной размерности и масштабирования. Ее экспериментальная реализация осуществляется на примере процесса агрегации коллоидного раствора золота, инициированного изменением ионной силы раствора. По угловым и кинетическим зависимостям статического светорассеяния (СРС) определяется фрактальная размерность кластеров Au. Гидродинамические радиусы кластеров определяются методом динамического рассеяния света (ДРС). На основе экспериментальных результатов и сформированной модельной зависимости интенсивности светорассеяния от размеров кластеров осуществляется построение кинетической зависимости концентрации кластеров Au и проводится оценка скорости их агрегации. Предлагаемая методика может быть применена для изучения кинетики агрегации фрактальных кластеров в различных коллоидных системах.

Ключевые слова: статическое и динамическое рассеяние света, коллоидное золото, кинетика агрегации, фрактальная размерность

DOI: 10.31857/S0023291224060018, **EDN:** VLWXEK

ВВЕДЕНИЕ

Практический интерес к процессам в коллоидных растворах обусловлен их широким применением в различных отраслях производства, включая фармацевтику, пищевую промышленность, производство керамических и полимерных материалов, изготовление аэрозолей и красок [1]. Результаты теоретических исследований коллоидных систем востребованы в качестве модельных систем при изучении сложных межчастичных и фазовых взаимодействий, фазовых переходов [2]. Агрегация — одно из наиболее интересных и важных явлений, которое имеет место в коллоидных суспензиях. Большое внимание исследователи уделяют как экспериментальному изучению основных особенностей процессов агрегации, так и их компьютерному моделированию [3, 4].

Подход к описанию геометрии кластеров, образующихся в процессе агрегации, в пределах определенных масштабов, был существенно упрощен с введением понятия фрактальной размерности [5]. Фрактальное масштабирование позволяет соотнести массу кластера с его характерным размером по параметру фрактальной размерности — D_f . Известны

примеры применения концепции масштабирования и фрактальной размерности для описания результатов экспериментальных исследований коллоидных систем [6, 7, 8].

Подробное описание различных методов исследования коллоидных систем, основанных на рассеянии света, приведено в работе [9]. Методика измерения скорости коагуляции коллоидных частиц с форм-фактором, отличным от единицы $P_0 \neq 1$, реализуемая путем совместного применения методов ДРС и СРС с использованием теории Рэлея-Ганса-Дебая (РГД), описана в [10].

В литературе, посвященной вопросам рассеяния света, в основном обсуждаются модельные представления, касающиеся характеристик интенсивности рассеяния света одиночными частицами (кластерами). Практика показывает, что интенсивность светорассеяния коллоидной системой при агрегации может быстро нарастать с выходом на плато, медленно меняться в течение всего процесса агрегации, не претерпевать изменений или убывать [11].

В настоящей работе рассмотрены некоторые возможные пути эволюции интенсивности

светорассеяния коллоидным раствором в процессе его агрегации с использованием известной концепции фрактальной размерности и масштабирования [12]. На основе сформулированных модельных представлений предлагается оригинальная методика изучения процессов агрегации фрактальных кластерных систем, состоящих из элементарных рассеивателей, размер которых ($a \ll \lambda$) много меньше длины волны зондирующего излучения (молекулы, атомы, наночастицы), а форм-фактор $P_\Theta = 1$. Методика основана на совместном применении методов ДРС и СРС. Экспериментальная реализация предлагаемой методики проведена на водном растворе коллоидного золота.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДИКИ

Рассмотрим некоторые аспекты теории рассеяния света на фрактальных кластерах согласно [12]. Фрактальная размерность кластера D_f связывает количество мономеров N (элементарных рассеивателей) в кластере с его размером следующим образом:

$$N = k_0 \left(\frac{R}{a} \right)^{D_f}, \quad (1)$$

где R — радиус кластера, a — радиус элементарных рассеивателей, k_0 — префактор, который близок к единице (1.2–1.3) [13].

Важной характеристикой рассеяния света частицами является вектор рассеяния $\vec{q}$, который представляет собой разность между волновыми векторами падающей и рассеянной волны (рис. 1).

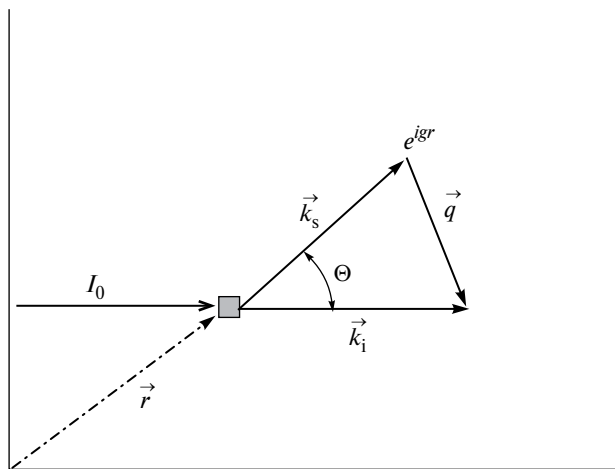


Рис. 1. Диаграмма, иллюстрирующая рассеяние света рассеивающим центром в направлении детектора с волновым вектором $\vec{k}_s$ под углом Θ . Первичная световая волна с волновым вектором $\vec{k}_i$ распространяется слева. Волновой вектор рассеяния $\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_s = 4\pi n \sin(\Theta/2) / \lambda$ (n — коэффициент преломления среды).

Первичная световая волна с волновым вектором $\vec{k}_i$ ($k_i = 2\pi n / \lambda$) распространяется слева. Волновой вектор рассеяния $\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_s$ представляет собой разность между волновыми векторами падающей и рассеянной волны. При этом амплитуда падающей волны:

$$E_i(\vec{r}) \propto e^{i \vec{k}_i \cdot \vec{r}}. \quad (2)$$

На детектор, положение которого задается радиус-вектором $\vec{R}$, падает волна $E_s(\vec{R}) \propto E(\vec{r}) e^{i \vec{k}_s \cdot (\vec{R} - \vec{r})}$. Используя выражение для первичной волны, последнее выражение можно представить в виде:

$$E_s(\vec{R}) \propto e^{i \vec{q} \cdot \vec{r}} e^{i \vec{k}_s \cdot \vec{R}}. \quad (3)$$

Отсюда следует, что амплитуда волны, рассеянной в направлении детектора, может быть представлена в виде $E_s \propto e^{i \vec{q} \cdot \vec{r}}$ и характеризуется волновым вектором рассеяния $q = 4\pi n \lambda^{-1} \sin(\Theta/2)$, где n — коэффициент преломления среды.

Следовательно, поле световой волны, рассеянной в направлении детектора, имеет вид:

$$E_{\text{scat}} \propto e^{i \vec{q} \cdot \vec{r}}. \quad (4)$$

Если рассеяние происходит от совокупности N рассеивающих центров, то интегральная интенсивность сигнала светорассеяния имеет следующий вид:

$$I_q \propto \sum_i^N \sum_j^N e^{i \vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)}, \quad (5)$$

где вектора $\vec{r}_i$ и $\vec{r}_j$ задают позиции одиночных рассеивающих центров. Из (4) следует, что если рассеивающие центры располагаются на расстоянии порядка q^{-1} , то разность фаз вторичных волн будет по существу одинаковой и они будут складываться конструктивно (интерферировать с усилением). При этом интенсивность рассеяния пропорциональна N^2 :

$$I(q) \propto N^2. \quad (6)$$

Если N рассеивающих центров разделены расстояниями большими чем q^{-1} , фазы рассеянных волн будут случайными. Вторичные волны будут складываться случайным образом, и общая интенсивность сигнала рассеяния пропорциональна N :

$$I(q) \propto N. \quad (7)$$

Выражение (6) соответствует случаю малых кластеров, радиус которых меньше или равен обратной величине вектора рассеяния $R < q^{-1}$.

В случае кластеров больших размеров $R > q^{-1}$ интенсивность рассеянного света:

$$I(q) \propto n_q N_q^2, \quad (8)$$

где N_q — количество мономеров в q^{-1} области, а n_q — количество q^{-1} областей, содержащихся в кластере. Используя соотношение (1), последнее выражение можно преобразовать следующим образом [12]:

$$I(q) \propto n_q N_q^2 = \left(\frac{R}{q^{-1}} \right)^{D_f} \left[\frac{N}{\left(\frac{R}{q^{-1}} \right)^{D_f}} \right]^2 \rightarrow \rightarrow I(q) \propto N^2 (qR)^{-D_f}. \quad (9)$$

Сомножитель $(qR)^{-D_f}$ в (9) принято называть структурным фактором $S(q)$ (с точностью до постоянного множителя), который описывает угловую зависимость интенсивности светорассеяния кластером.

Покажем, как изложенные выше закономерности светорассеяния фрактальными кластерами можно использовать для исследования кинетики агрегации коллоидных растворов.

Будем учитывать следующие ограничения:

- кластеры формируются из мономеров, размер которых много меньше длины волны зондирующего света;

- коллоидный раствор преимущественно монодисперсный (в рамках концепции фрактальной размерности рассмотрение агрегации полидисперсных систем также возможно [12], но процедура расчетов существенно усложняется);

- используется приближение однократного рассеяния (коллоидный раствор имеет малую концентрацию).

Предположим, что на начальном этапе коллоидный раствор малой концентрации C_M состоит преимущественно из мономеров (наночастиц, молекул) радиуса a . Интенсивность светорассеяния такой системой будет иметь вид:

$$I(qa) \propto C_M, \quad (10)$$

где C_M — концентрация мономеров. Если в процессе агрегации из мономеров формируется система кластеров малого радиуса $R_k < q^{-1}$ с фрактальной размерностью D_f , интенсивность рассеяния изменится следующим образом:

$$I(qR) \propto N_M^2 C_K \quad (11)$$

или

$$I(qR) \propto (R_k / a)^{2D_f} \frac{C_M}{(R_k / a)^{D_f}} = C_M (R_k / a)^{D_f}, \quad (12)$$

где N_M — количество мономеров в кластере, C_K — концентрация кластеров. Переход от (11) к (12) осуществлен с использованием концепции фрактальной размерности (1).

Согласно (12), интенсивность светорассеяния коллоидным раствором при формировании малых кластеров, растет с увеличением размера кластера — $I(qR) \sim R^{D_f}$ при постоянной величине его массовой концентрации.

Если в процессе агрегации из мономеров формируется система кластеров большого радиуса ($q^{-1} < R$), изменение интенсивности светорассеяния раствором можно представить следующим выражением:

$$\begin{aligned} I(qR) &\propto \frac{C_M}{\left(\frac{R_k}{a} \right)^{D_f}} \left(\frac{R_k}{a} \right)^{2D_f} (qR_k)^{-D_f} = \\ &= C_M \left(\frac{R_k}{a} \right)^{D_f} (qR_k)^{-D_f} = \\ &= C_M \frac{1}{(aq)^{D_f}} = \text{const}. \end{aligned} \quad (13)$$

Согласно (13), при формировании больших кластеров имеет место усиление сигнала светорассеяния в $(aq)^{-D_f}$ раз по отношению к исходному сигналу светорассеяния раствора в мономерной форме. При этом интенсивность светорассеяния раствора не зависит от радиуса сформированных кластеров.

В рамках изложенных модельных представлений кинетику изменения концентрации кластеров в коллоидном растворе можно построить, исходя из величины начальной концентрации мономеров в исходном растворе, зависимости изменения радиусов кластеров $R_k(t)$ от времени и интенсивности светорассеяния $I(qR)$.

Для случая формирования системы малых кластеров $R_k < q^{-1}$ кинетика их концентрации определяется следующим образом:

$$C_k(t) = \frac{C_M}{\left(\frac{R_k(t)}{a} \right)^{D_f}}. \quad (14)$$

Фрактальную размерность мелких кластеров можно оценить, исходя из величины изменения интенсивности светорассеяния при переходе от системы мономеров к системе кластеров радиуса $R = q^{-1}$:

$$\frac{I(qa)}{I(qR)} \approx \frac{C_M}{C_M \left(\frac{R_k}{a}\right)^{D_f}} = \frac{1}{\left(\frac{q^{-1}}{a}\right)^{D_f}} \rightarrow$$

$$\rightarrow D_f \approx \frac{\log \frac{I(qR)}{I(qa)}}{\log \left(\frac{q^{-1}}{a}\right)}. \quad (15)$$

Для точного определения фрактальной размерности следует учесть префактор k_0 , подстановка которого в формулу (15) уменьшает значение D_f . С другой стороны, асимметрия в распределении коллоидных частиц по размерам (обычно описывается распределением Пуассона) со смещением в сторону больших размеров приводит к обратному эффекту (уменьшению усиления сигнала светорассеяния при достижении $R = q^{-1}$ по отношению к истинному). Поскольку точное значение k_0 неизвестно, можно положить, что выражение (15) дает оценку величины фрактальной размерности, а не ее точное значение.

При формировании системы крупных кластеров $R_k > q^{-1}$ интенсивность светорассеяния выходит на плато, а кинетика их концентрации определяется соотношением (14). Фрактальная размерность крупных кластеров может быть определена, согласно (9) по результатам измерения угловой зависимости интенсивности светорассеяния, представленным в логарифмическом масштабе:

$$\log I(q) = \text{const} + (-D_f) \log(q). \quad (16)$$

Применимость описанного подхода к изучению кинетики агрегации коллоидных систем проиллюстрируем на примере водного монодисперсного раствора наночастиц коллоидного золота.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ МЕТОДИКИ

Коллоидный раствор золота был получен цитратным методом путем восстановления из HAuCl_4 [14]. Исследованиям растворов коллоидного золота посвящено большое количество публикаций [15]. Цитратным методом получают компактные коллоидные частицы размером 15–30 нм.

Исследовалась агрегация водного раствора наночастиц золота (HЧЗ) после добавления в него соляной кислоты в качестве коагулянта. Методом ДРС изучалась зависимость распределения кластеров HЧЗ по гидродинамическим радиусам в процессе их агрегации. Измерения проводились на приборе Photocor Compact-Z при угле рассеяния 90° . В качестве источника излучения использовался полупроводниковый лазер $\lambda = 654$ нм. На этом же приборе

исследована кинетика изменения интенсивности светорассеяния.

Методом многоугольного (40° – 130°) статического светорассеяния, реализованном на лабораторной установке собственной конструкции с использованием гелий-неонового лазера ($\lambda = 632$ нм) и ФЭУ-68 в комплексе с интерференционным фильтром, определялась фрактальная размерность кластеров HЧЗ – D_f .

Дополнительно измерялись спектры электронного поглощения исследуемого коллоидного раствора на спектрофлуориметре СМ 2300.

Исходный коллоидный раствор золота предварительно фильтровался через фильтр “Владипор” с порами 200 нм. Затем 2 миллилитра раствора помещалось в вialу диаметром 10 миллиметров. Включалась магнитная мешалка, которой опционально оснащено кюветное отделение измерительного прибора. Скорость мешалки оптимизировалась так, чтобы не создавать помех при проведении измерений. На начальном этапе методом ДРС измерялось распределение HЧЗ по радиусам в исходном растворе. Полученная гистограмма представлена на рис. 2 под индексом 1.

Затем в вialу добавляли 15 микролитров соляной кислоты в качестве коагулянта. Процедуру ДРС измерений начинали через 2–5 секунд необходимых для приведения прибора в рабочее состояние. Каждое измерение гистограммы распределения кластеров HЧЗ по радиусам занимало 10–20 секунд. За время процесса агрегации таких гистограмм было построено более 20. На рис. 2 под индексом 2 представлена гистограмма, полученная на конечном этапе агрегации. Промежуточные гистограммы не приводятся, чтобы не загромождать рисунок.

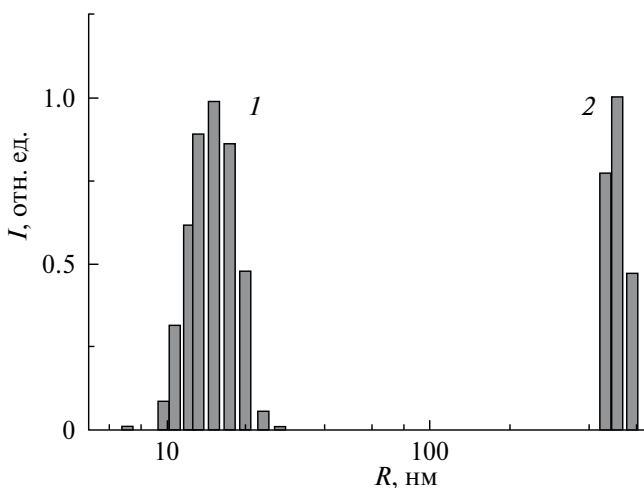


Рис. 2. 1 – гистограмма распределения HЧЗ по радиусам в исходном растворе ($\langle R \rangle = 17$ нм); 2 – гистограмма распределения кластеров коллоидного золота по гидродинамическим радиусам на конечном этапе агрегации ($\langle R \rangle = 500$ нм).

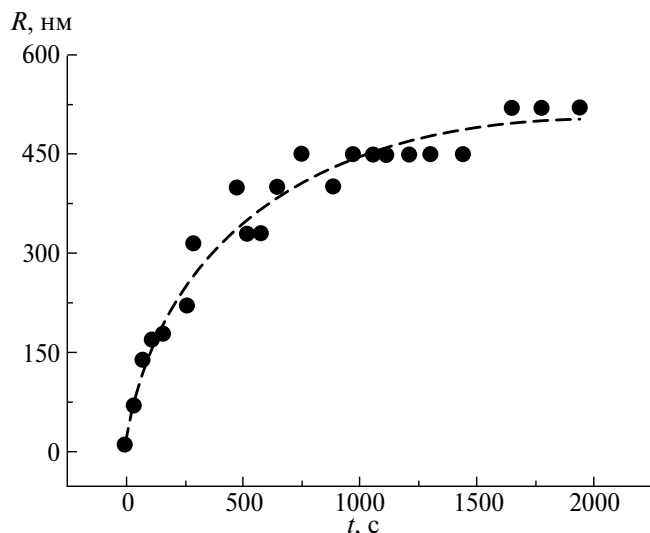


Рис. 3. Кинетика изменения гидродинамического радиуса кластеров золота в процессе их агрегации после добавления в коллоидный раствор коагулянта.

По положению максимумов на гистограммах распределения кластеров *НЧЗ* по гидродинамическим радиусам, измеренным на различных этапах агрегации, была построена кинетическая кривая изменения радиусов *НЧЗ* кластеров (рис. 3).

Полученная кинетическая кривая хорошо аппроксимируется степенной зависимостью $R \sim t^{2/D_f}$ (где Z — динамический показатель), что соответствует модели агрегации ограниченной диффузией [16]. При этом в [16] показано, что в чистом виде быстрой коагуляции коллоидного золота не удастся достичь даже при максимально больших (0.5 М) концентрациях коагулянта.

В серии полученных гистограмм распределения кластеров *НЧЗ* по радиусам наблюдается относительно небольшой разброс (10–15%) по размерам, что позволяет сделать допущение о сохранении

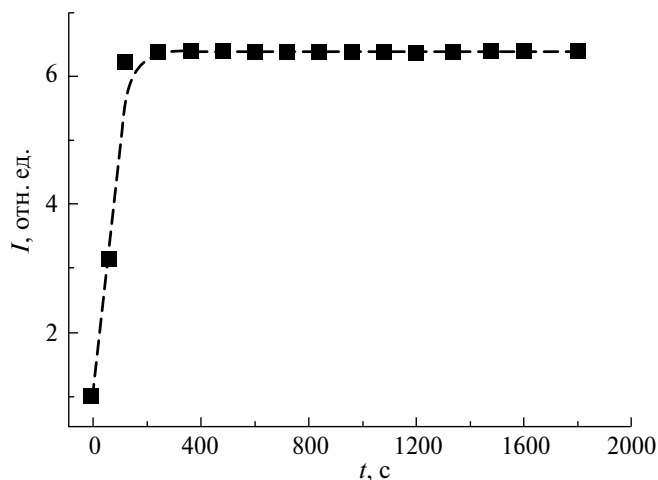


Рис. 4. Кинетика изменения интенсивности светорассеяния коллоидного раствора золота после добавления коагулянта.

относительной монодисперсности коллоидного раствора в процессе его агрегации.

На рис. 4 приведена кинетика изменения нормированной интенсивности светорассеяния $I(q, t)$ коллоидного раствора *НЧЗ* в процессе его агрегации. Из приведенного графика видно, что на начальном этапе агрегации имеет место резкое усиление сигнала светорассеяния более чем в 6 раз. В дальнейшем интенсивность светорассеяния остается постоянной на протяжении всего процесса агрегации.

Полученный результат подтверждает справедливость выражений (12) и (13). Усиление сигнала светорассеяния в процессе агрегации происходит до момента достижения радиусов кластеров *НЧЗ* масштаба $R = q^{-1}$. В дальнейшем, при формировании более крупных кластеров, интенсивность светорассеяния, согласно (13), должна оставаться неизменной. Для наших условий эксперимента $q^{-1} = (4\pi n \sin(\Theta/2) / \lambda)^{-1} \approx 54$ нм. Согласно (13), по усилению сигнала светорассеяния можно провести оценку фрактальной размерности кластеров *НЧЗ*:

$$D_f \approx \frac{\log 6.3}{\log \left(\frac{54}{17} \right)} \approx 1.6. \quad (17)$$

Следует отметить, что полученная ступенчатая форма кинетической кривой изменения интенсивности светорассеяния коллоидного раствора *НЧЗ* характерна для процесса агрегации, при котором коагулируют одновременно все мономеры. В работах [17, 18] описан процесс агрегации коллоидного раствора простых и эндоэдральных фуллеренов, при котором происходит постепенное увеличение доли мономеров, переходящих во фрактальную кластерную форму, что обуславливает постоянный медленный

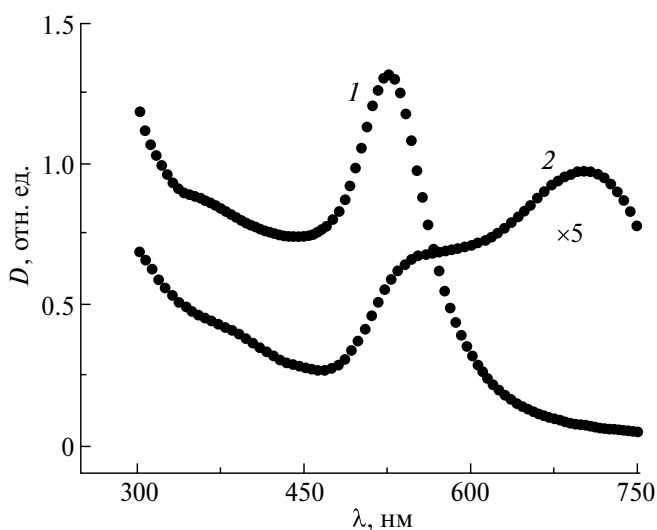


Рис. 5. Спектры оптической плотности раствора коллоидного золота, измеренные на начальном (1) и конечном (2) этапах агрегации. Кривая (2) приведена в пятикратном увеличении.

рост интенсивности светорассеяния при формировании крупных $R \gg q^{-1}$ кластеров.

На рис. 5 приведены спектры электронного поглощения раствора коллоидного золота на начальном (кривая 1) и конечном (кривая 2) этапах агрегации. На кривой 1 присутствует пик плазмонного поглощения на 525 нм, что соответствует сферической симметрии *НЧЗ* [19]. После их агрегации коэффициент поглощения уменьшается в 5 раз и появляется дополнительный пик на длине волны 703 нм, что соответствует формированию кластеров с протяженной геометрией [19].

Согласно литературным данным, коэффициент молярной экстинкции раствора *НЧЗ* размером 20–30 нм на длине волны 506 нм составляет $\varepsilon = 3 \cdot 10^9 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [20]. Исходя из спектра электронного поглощения исходного раствора коллоидного золота (рис. 4, кривая 1), и значения коэффициента молярной экстинкции, выполнена оценка концентрации *НЧЗ* в исходном коллоидном растворе — $C_k = 8 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$.

На рис. 6 представлена угловая зависимость интенсивности светорассеяния коллоидным раствором золота, полученная на конечном этапе его агрегации ($R_k \approx 500 \text{ нм}$). Согласно (16), для крупных кластеров ($R \gg q^{-1}$), тангенс угла наклона линейной аппроксимации экспериментальных данных $I(q)$ (рис. 6) определяет значение их фрактальной размерности $D_f = 1.6$. Можно сделать вывод, что фрактальная размерность кластеров в процессе агрегации *НЧЗ* не изменяется и составляет $D_f = 1.6$.

На рис. 7 (кривая 1) представлен график зависимости концентрации кластеров *НЧЗ* от времени. Построение кинетической кривой $N_k(t)$ проводили, согласно (14), исходя из экспериментальных данных

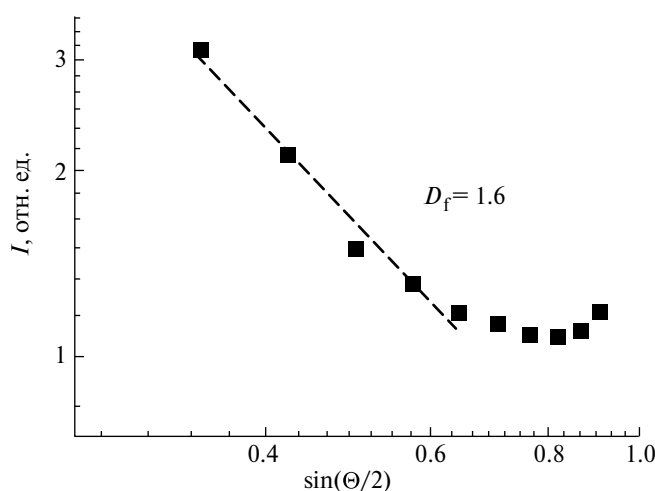


Рис. 6. Угловая зависимость интенсивности светорассеяния коллоидного раствора золота после его агрегации $R_k \approx 500 \text{ нм}$. Тангенс угла наклона линейной аппроксимации графика соответствует фрактальной размерности кластеров $D_f = 1.6$.

о временной эволюции гидродинамических радиусов кластеров ($R_k(t)$ — рис. 3) и величины их фрактальной размерности.

Кинетику агрегации коллоидных растворов обычно описывают с помощью кинетического уравнения Смолуховского [21]:

$$\frac{dN_n}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=n} k_{ij} N_i N_j - N_n \sum_{i=1}^{\infty} k_{in} N_i. \quad (18)$$

Первое слагаемое (18) описывает образование n -мера в результате бинарных столкновений i -мера и $(n-i)$ -мера. Второй представляет собой истощение n -мера из-за случайных столкновений с другими кластерами.

На ранней стадии агрегации, когда коллоидная система представлена в основном мономерами, следует учитывать только второе слагаемое в (18). В этом случае истощение мономеров *НЧЗ* можно описать следующим выражением [9]:

$$\frac{dN_1}{dt} = -k_{11} N_1^2. \quad (19)$$

Для случая необратимой агрегации вторым слагаемым в (18) можно пренебречь.

Смолуховским показано [9], что в случае когда скорость агрегации является константой, кинетику процесса на начальной стадии можно описать следующим образом:

$$\frac{dN(t)}{dt} = -k_a N_t^2, \quad (20)$$

здесь N_t относится к полному числу частиц со средним радиусом R в диапазоне ΔR .

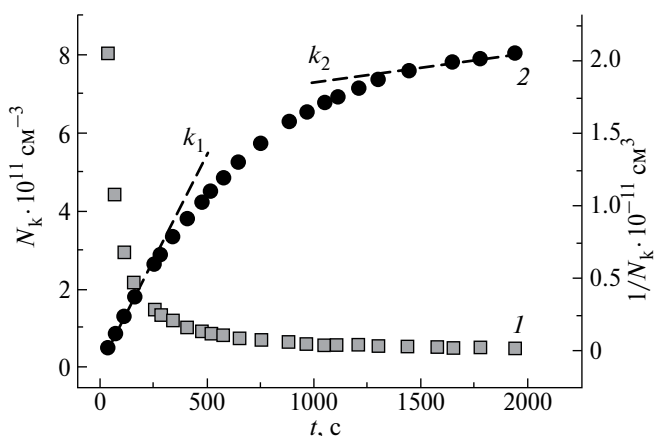


Рис. 7. Кинетическая зависимость прямой (1) и обратной (2) концентрации кластеров *НЧЗ* в растворе в процессе их агрегации. Тангенсы угла наклона линий аппроксимации (пунктирные линии) начальной и конечной части графика обратной кинетической зависимости дают значения констант скорости агрегации: $k_1 = 2.8 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, $k_2 = 1.9 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

Решение (18) дает следующее выражение [9]:

$$1/N_k(t) = 1/N_{k0} + k_a t. \quad (21)$$

Для определения константы скорости агрегации, согласно (21), построен график зависимости обратной концентрации кластеров $HЧЗ$ $1/N_k(t)$ от времени, который представлен на рисунке 7 кривой 2.

Из рисунка видно, что график зависимости обратной концентрации кластеров $HЧЗ$ $1/N_k$ от времени может быть аппроксимирован линейными функциями на начальном и конечном участках (рис. 7 – пунктирные линии). По-видимому, выражение (21) может быть использовано также для описания агрегации на ее конечном этапе. При этом тангенсы углов наклона линий аппроксимации дают следующие значения:

$$k_1 = 2.8 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}; k_2 = 1.9 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}.$$

Полученные значения константы скорости агрегации на несколько порядков меньше значения константы скорости быстрой агрегации по Смолуховскому ($k_b \approx 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$), что соответствует коэффициенту стабильности $W = k_b/k_a \approx 10^3$. Этот результат коррелирует с результатами работы [22], где показано, что на различных стадиях агрегации коллоидного золота коэффициент стабильности, в зависимости от условий эксперимента, может варьироваться от 10^2 до 10^7 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена методика исследования кинетики агрегации фрактальных кластеров, сформированных из мелких элементарных рассеивателей, основанная на совместном применении методов динамического и статического светорассеяния. Работоспособность предлагаемого метода продемонстрирована на примере изучения кинетики агрегации водного раствора коллоидного золота. Методом динамического светорассеяния изучена кинетика эволюции распределения кластеров $HЧЗ$ по их гидродинамическим радиусам в процессе агрегации. На основе результатов измерений угловых и кинетических зависимостей статического светорассеяния определена фрактальная размерность кластеров золота на начальном и конечном этапах их агрегации.

Экспериментальные результаты, полученные методом СРС и ДРС, хорошо коррелируют со сформированными модельными представлениями о характере изменения интенсивности светорассеяния в процессе агрегации коллоидной системы.

По полученным экспериментальным данным, на основе концепции фрактальной размерности и масштабирования рассеивающих агрегатов, построена кинетическая зависимость концентрации кластеров $HЧЗ$ в процессе их агрегации. Сделаны

оценки констант скорости агрегации исследуемого коллоидного раствора на начальном и конечном этапах этого процесса.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) – Проект № FSGU-2023-0003. Тема исследования «Альтернативные физико-химические методы инактивации патогенных микроорганизмов».

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. *Russel W.B., Saville D.A.S., Schowalter W.R.* Colloidal Dispersions: Cambridge Univ. Press, London, 1991.
2. *W. Hess, R. Klein.* Generalized hydrodynamics of systems of Brownian particles // *Adv. Phys.* 1983. V. 32. P. 173–283.
<https://doi.org/10.1080/00018738300101551>
3. *Lin M.Y., Lindsay H.M., Weitz D.A., Ball R.C., Klein R., Meakin P.* Universal reaction-limited colloid aggregation. // *Phys. Rev. A.* 1990. V. 41. P. 2005–2020.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.41.2005>
4. *Huang Z., Zhang Q., Whatmore R.W.* Studies of lead zirconate titanate sol aging Part II: Particle growth mechanisms and kinetics// *J. Sol–Gel Sci. Technol.* 2002. V.24. P. 49–55.
<https://doi.org/10.1023/A:1015161532663>
5. *Ролдугин В.И.* Свойства фрактальных дисперсионных систем. // *Успехи химии.* 2003. Т. 72. № 11. С. 1027–1054.
<https://doi.org/10.1070/RC2003v072n11ABEH000829>
6. *Carpinetti M., Giglio M.* Spinodal-type dynamics in fractal aggregation of colloidal clusters// *Phys. Rev. Lett.* 1992. V.68. P. 3327–3330.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.68.3327>
7. *Carpinetti M., Giglio M., Degiorgio V.* Correlation and anticorrelation of fractal aggregates. A model for spinodal-type- aggregation // *Nuovo Cimento D.* 1994. V. 16 P. 1243–1246.
<https://doi.org/10.1007/BF02458807>
8. *Axford S.D.T.* Aggregation of colloidal silica: Reaction-limited kernel, stability ratio and distribution moments // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1997. V. 93. P. 303–311.
<https://doi.org/10.1039/A606195H>

9. *John Gregory*. Monitoring particle aggregation processes // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2009. V. 147–148. P. 109–123.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2008.09.003>
10. *Holthoff H., Egelhaaf S. U., Borkovec M., Schurtenberger P., Sticher H.* Coagulation rate measurements of colloidal particles by simultaneous static and dynamic light scattering // *Langmuir*, 1996. V. 12. № 23. P. 5541–5549.
<https://doi.org/10.1021/la960326e>
11. *Gregor Trefalt, Istvan Szilagyi, Michal Borkovec*. Probing colloidal particle aggregation by light scattering // *Polymers, Colloids and Interfaces, Chimia*, 2013. V. 67. P. 772–776.
<https://doi.org/10.2533/chimia.2013.772>
12. *Sorensen C.M.* Light scattering by fractal aggregates: A Review // *Aerosol. Sci. Technol.* 2001. V. 35:2. P. 648–687.
<https://doi.org/10.1080/02786820117868>
13. *Sorensen C.M., Gregory C. R.* The prefactor of fractal aggregates // *Journal of Colloid and Interface Science* 1997. V. 186. P. 447–452.
<https://doi.org/10.1006/jcis.1996.4664>
14. *John Turkevich, Peter Cooper Stevenson, James Hillier*. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold // *Disc. Faraday. Soc.* 1951. V. 11. P. 55–75.
15. *Krishnendu Saha, Sarit S. Agasti, Chaekyu Kim, Xiaoning Li, Vincent M. Rotello*. Gold nanoparticles in chemical and biological sensing // *Chem. Rev.* 2012. V. 112, N.5. P. 2739–2779.
<https://doi.org/10.1021/cr2001178>
16. *Olivier B.J., Sorensen C.M.* Variable aggregation rates in colloidal gold: Kernel homogeneity dependence on aggregant concentration // *Phys. Rev. A.* 1990. V. 41. №. 4, P. 2093–2100.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.41.2093>
17. *Qicong Ying, James Marecek, Benjamin Chu*. Slow aggregation of buckminsterfullerene (C60) in benzene solution // *Chem. Phys. Lett.* 1994. V. 219. P. 214–218.
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(94\)87047-0](https://doi.org/10.1016/0009-2614(94)87047-0)
18. *Э.К. Алиджанов, И.Е. Кареев, В.П. Бубнов, А.И. Котов, С.Н. Летута, Ю.Д. Лантух, Д.А. Раздобреев*. Кинетика самосборки кластеров эндодраальных металлофуллеренов в полярном растворителе // *ФТТ*. 2023. Т. 65, №. 9, С. 1618–1625.
<https://doi.org/10.21883/ftt.2023.09.56261.112>
19. *Sakineh Alizadeh, Zahra Nazari*. A Review on gold nanoparticles aggregation and its applications // *J. Chem. Rev.* 2020. V. 2. P. 228–242.
<https://doi.org/10.22034/jcr.2020.108561>
20. *Xiong Liu, Mark Atwater, Jinhai Wang, Qun Huo*. Extinction coefficient of gold nanoparticles with different sizes and different capping ligand // *Colloids Surf. B.* 2007. V. 58. P. 3–7.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2006.08.005>
21. *R. Hidalgo-Alvarez a, Martln A., Fernandez A., Bastos D., Martinez F., de las Nieves F.J.* Electrokinetic properties, colloidal stability and aggregation kinetics of polymer colloids // *Adv. Colloid Interface Sci.* 1996. V. 67. P. 1–118.
<https://doi.org/10.1016/0001-8686%2896%2900297-7>
22. *Taehoon Kim, Chang-Ha Lee, Sang-Woo Joo, Kangtaek Lee*. Kinetics of gold nanoparticle aggregation: Experiments and modeling // *J. Colloid Interface Sci.* 2008. V. 318. P. 238–243.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.10.029>

MONITORING AGGREGATION KINETICS OF COLLOIDAL SYSTEMS BY LIGHT SCATTERING METHODS

E. K. Alidzhanov, S. N. Letuta, Yu. D. Lantukh, D. A. Razdobreev

The possibility of implementing an original methodology for studying the kinetics of aggregation of colloidal solutions based on the joint application of dynamic and static light scattering methods is discussed. The theoretical justification of the proposed methodology is based on the concept of fractal dimension and scaling. Its experimental implementation is carried out using the example of the aggregation process of a colloidal gold solution initiated by a change in the ionic strength of the solution. The fractal dimension of Au clusters is determined by the angular and kinetic dependences of static light scattering (SLS). The hydrodynamic radii of clusters are determined by the dynamic light scattering (DLS) method. Based on the experimental results and the formed model dependence of the light scattering intensity on the size of clusters, the kinetic dependence of the concentration of Au clusters is constructed and the rate of their aggregation is estimated. The proposed method can be applied to study the kinetics of aggregation of fractal clusters in various colloidal systems.

Keywords: static and dynamic light scattering, colloidal gold, aggregation kinetics, fractal dimension

УДК 5:54:54-4: 537:576:577

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРЕДЕЛОВ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОЦЕНКИ СТЕПЕНИ ИНТЕРНАЛИЗАЦИИ НАНОЧАСТИЦ γ -Fe₂O₃ КУЛЬТУРАМИ МЕЗЕНХИМАЛЬНЫХ СТРОМАЛЬНЫХ КЛЕТОК ЧЕЛОВЕКА

© 2024 г. Е. А. Бурбан^{1,*}, Ф. А. Фадеев^{2,3}, А. П. Сафронов^{1,4}, Ф. А. Бляхман^{1,3},
Т. В. Терзиян¹, Д. С. Незнахин¹, А. А. Юшков¹, Г. В. Курляндская¹

¹Уральский федеральный университет,

ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

²Институт медицинских клеточных технологий,

ул. Карла Маркса, 22А, Екатеринбург, 620026 Россия

³Уральский государственный медицинский университет,

ул. Репина, 3, Екатеринбург, 620028 Россия

⁴Институт электрофизики Уральского отделения РАН,

ул. Амундсена, 106, Екатеринбург, 620016 Россия

*e-mail: e.a.mikhnevich@urfu.ru

Поступила в редакцию 04.07.2024 г.

После доработки 08.08.2024 г.

Принята к публикации 08.08.2024 г.

В работе исследована культура костномозговых мезенхимальных стромальных клеток (МСК) человека, выращенная в виде монослоя в питательной среде, в которую введена стабилизированная водная суспензия магнитных наночастиц (МНЧ) маггемита (γ -Fe₂O₃), синтезированных электрофизическим методом лазерного испарения мишени. Предложен способ стабилизации суспензии в условиях питательной среды с высокой ионной силой. Проведена качественная оценка возможности интернализации (либо закрепления на клеточной мембране, либо проникновения внутрь клеточного пространства) МНЧ клетками при помощи оптической, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии и СКВИД-магнитометрии. Приведен сравнительный анализ структуры и магнитных свойств и сделаны предположения об особенностях акцепции МНЧ клетками в данной системе. Установлено, что предельным значением, которое достоверно можно анализировать в биологическом образце рассматриваемого типа с МНЧ данного типа является величина около 0.005 мг. Обнаружено, что в рассматриваемом интервале исходных концентраций МНЧ в биологических образцах на основе МСК человека уровень накопления магнитных наночастиц в клеточных культурах зависит от их концентрации.

Ключевые слова: метод лазерного испарения мишени, магнитные наночастицы, маггемит, стабилизированные водные суспензии, мезенхимальные стромальные клетки человека, просвечивающая электронная микроскопия, магнитные измерения

DOI: 10.31857/S0023291224060023, **EDN:** VLRUNM

ВВЕДЕНИЕ

Магнитные микро- и наночастицы (МНЧ) оксидов железа — это достаточно хорошо изученные материалы, интерес к которым продолжает возрастать ввиду их интересных особенностей с точки зрения фундаментальных аспектов физики магнитных материалов, а также технических и биомедицинских приложений [1–3]. Хотя большая часть биоприложений ориентирована на ансамбли магнитных наночастиц

с узким распределением по размерам [2, 4], а теоретические расчеты проводятся преимущественно для ансамблей идентичных суперпарамагнитных МНЧ магнетита [5], на практике получение больших партий таких материалов затруднено [6]. При этом если на уровне взаимодействия с нормальной клеточной мембраной или здоровой тканью требование узкого распределения по размерам критически важно, то в случае опухолевых клеток с нарушениями стандартных морфологических параметров или сосудов,

подверженных быстрому росту в процессе ангиогенеза, возможны варианты использования партий с более широким распределением МНЧ по размерам. Ангиогенез — это процесс образования новых кровеносных сосудов в органе или ткани, который в случае злокачественных опухолей протекает постоянно и очень интенсивно [7–8]. В кровеносных сосудах с нормальной морфологией размер пор варьируется незначительно, между 2 и 6 нм. В случае кровеносных сосудов, пронизывающих раковую опухоль, как размеры пор, так и вариация этих размеров могут быть значительно больше, составляя от 2 до даже 300 нм [8]. Поскольку для проведения некоторых видов терапии (таких как гипертермия или термическая абляция) часто важен общий объем магнитного материала, попавшего в зону воздействия, предложенная постановка задачи для ансамбля МНЧ с широким распределением по размерам кажется вполне оправданной.

Кроме того, скопления магнитных наночастиц в биологических образцах чаще всего отражают особенности многоуровневой биологической организации. Например, было установлено, что при определенных условиях взаимодействия электростатически стабилизированных водных суспензий на основе МНЧ магнетита с мультипотентными мезенхимальными стромальными клетками человека (МСК), МНЧ аккумулировались в митохондриях в виде больших агрегатов, на определенном уровне повторяющих исходную структуру этих органелл [9]. Важной задачей биомедицинских приложений является и определение положения таргетированных скоплений МНЧ и их морфологии. Для ее решения необходимы работы по созданию и исследованию модельных агрегатов таких образований с целью их магнитного детектирования.

Частицы магнетита (Fe_3O_4) или маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) — это доступные магнитные наноматериалы с высокой степенью биосовместимости, которые могут быть получены в виде больших партий с различными параметрами дисперсности методами электрического взрыва проволоки или лазерного испарения мишени (ЛИМ) [3, 10–11]. На их основе можно создавать различные по свойствам магнитные композиты в широком диапазоне концентраций наночастиц [12]. Такие композиты также могут быть использованы при адресной доставке лекарств [12–13], например, при тромбозе, где их связывают с лекарством-тромболитиком, а затем доставляют в область тромба, тем самым создавая терапевтически значимую локальную концентрацию и уменьшая побочные эффекты [12].

Вопрос о возможности определения количества магнитных наночастиц, ассоциированных с одной клеткой, и области их расположения (снаружи на клеточной мембране, внутри клетки у клеточной мембраны, в цитоплазме клетки, снаружи или внутри конкретных органелл) представляет собой важную

проблему, решаемую в настоящее время научным сообществом [1–3]. Исследования структуры посредством просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) при использовании стандартных биопротоколов предполагают осуществление длительной и дорогостоящей пробоподготовки, но дают четкое понимание о локализации МНЧ. Например, в работе [9] стабилизированные суспензии на водной основе получали с использованием электростатической или стерической стабилизации природным полимером хитозаном для экспериментов *in vitro* с мезенхимальными стволовыми клетками жировой ткани человека для предельно допустимой концентрации (ПДК) МНЧ 100. В настоящее время нормативные акты по содержанию определенного количества наночастиц оксидов железа не приняты. В их отсутствие в публикациях используются ПДК для содержания в воде железа в ионной форме: ПДК железа в воде составляет 0.3 мг/л [9]. Внутриклеточные включения МНЧ четко наблюдались преимущественно внутри органелл клеток, контактировавших с 100 ПДК электростатически стабилизированной суспензии. Агрегаты МНЧ были обнаружены внутри эндосом, по контуру гидролитических везикул/секреторных гранул и внешней мембраны митохондрий, и только единичные включения свободно располагались в цитоплазме клеток. Однако фиксация в 1% тетраоксиде осмия в буфере Соренсона, обезвоживание, подбор подходящей эпоксидной смолы Epon Polarbed и получение качественных ультратонких срезов толщиной 70 нм для исследований с помощью ПЭМ [9, 14] в настоящее время доступно крайне редко. Поэтому возникает необходимость проведения поисковых работ, связанных с допустимостью и условиями использования упрощенных протоколов (без специальной пробоподготовки биообразцов) и магнитных измерений в режимах, чаще всего используемых для физических измерений наноматериалов. Для проведения данного исследования были выбраны МНЧ и водные стабилизированные суспензии на их основе и культуры МСК, ранее подробно изученные коллективом, что обеспечивало высокую повторяемость и сравнимость результатов с данными предыдущих исследований.

Целью настоящей работы было сравнительное исследование физических свойств биообразцов культуры костномозговых мезенхимальных стромальных клеток человека, выращенных в питательной среде с введением в нее стабилизированной водной суспензии магнитных наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, синтезированных методом лазерного испарения мишени. Особое внимание уделялось возможности качественной оценки степени интернализации (либо закрепления на клеточной мембране, либо проникновения внутрь клеточного пространства) данных наночастиц упомянутыми клеточными культурами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Партия магнитных наночастиц маггемита была получена методом лазерного испарения мишени с использованием технологических параметров и режимов, описанных в работах [3, 9].

Лабораторная установка использует волоконный иттербиевый (Yb) лазер (длина волны 1.07 мкм) и прессованную из коммерческих микрочастиц Fe₃O₄ (Alfa Aesar, США) мишень диаметром 65 мм. Приводной механизм обеспечивал вращение и горизонтальное перемещение мишени внутри испарительной камеры. Оптическая система с фокусным расстоянием 200 мм и диаметром фокального пятна 0.45 мм обеспечивала фокусировку лазерного луча на поверхности мишени. Скорость сканирования составляла 20 см/с при частоте импульсов — 4.85 кГц, и длительности импульса — 60 мкс. Полученные ЛИМ МНЧ были однофазны: постоянная решетки кристаллической фазы лишь несколько выше, чем постоянная решетки маггемита γ -Fe₂O₃. Используемые в данной работе наночастицы были получены в Институте электрофизики УрО РАН, лаборатории импульсных процессов [9, 10–11].

Для получения базовой суспензии для биоэкспериментов навеску наночастиц маггемита диспергировали в 0.2% водном растворе цитрата натрия в течение 15 мин с использованием ультразвукового процессора Cole-Parmer CPX-750 в режиме 75% мощности. В процессе диспергирования обеспечивали непрерывное охлаждение суспензии с помощью водяной рубашки. После диспергирования проводили центрифугирование суспензии в течение 5 мин при скорости вращения ротора 8000 об/мин. При центрифугировании в этих условиях осаждались только агрегаты наночастиц, в то время как их основная часть оставалась в надосадочной суспензии. Осадок удаляли, а к надосадочной суспензии наночастиц добавляли навеску 5% водного раствора полиметакрилата аммония (ММ = $1.6 \cdot 10^4$) торговой марки DARVAN C-N (R.T. Vanderbilt Co, США), гомогенизировали смесь механическим перемешиванием и прогревали при 90°C в течение 1 часа. Приготовленную таким образом базовую суспензию анализировали и использовали для добавления в питательную среду клеточных культур. Концентрация МНЧ маггемита в базовой суспензии составила 4.24 масс. %. Детали получения суспензии данного типа описаны в работе [10]. Исследования дисперсности и стабильности суспензии проводили методами динамического и электрофоретического рассеяния света с использованием анализатора Brookhaven ZetaPlus.

В биоэкспериментах использована культура костномозговых мезенхимальных стромальных клеток человека. Клетки выращивали в виде монослоя в культуральных флаконах T25 с обработанной для адгезии клеток поверхностью (Jet Biofil, Китай) в ростовой среде DMEM + F-12 (Панэко, Россия) с добавлением 10% эмбриональной телячьей сыворотки

(FBS) (Biosera, Франция), 0.03% глутамина и гентамицина (50 мкг/мл). При пересеве клетки снимали с пластика с помощью 0.25% раствора трипсина с ЭДТА (Панэко, Россия), трипсин инактивировали раствором Эрла (Панэко) с 10% сыворотки, полученную суспензию центрифугировали при 1100 об/мин 10 минут, после чего сливали надосадочную жидкость и ресуспендировали клеточный осадок в свежей ростовой среде. Полученную суспензию переносили в новые культуральные флаконы (или чашки Петри).

Образцы для электронной микроскопии готовили следующим образом. В чашки Петри с адгезивной поверхностью (Nunc, Дания) вносили суспензию клеток в ростовой среде. Чашки Петри переносили в CO₂-инкубатор и выращивали клетки до формирования монослоя с 70–80% конfluэнтностью. Далее в чашки Петри с клеточным монослоем добавляли взвесь МНЧ в требуемом количестве. Были получены и исследованы биообразцы следующих типов:

- контроль клеток без МНЧ;
- клетки с МНЧ в концентрации 1 мкг/см² поверхности монослоя;
- клетки с МНЧ в концентрации 256 мкг/см² поверхности монослоя;
- контроль без клеток: МНЧ в концентрации 256 мкг/см² поверхности.

Через 18 часов после инкубации клеток с МНЧ монослой во всех чашках Петри был отмыт фосфатным буфером от не связавшихся МНЧ. После отмывки клетки в чашках Петри зафиксировали 2.5% раствором глutarового альдегида, после чего дегидратировали их этанолом в увеличивающейся концентрации (от 30% до 96%). Плотность клеточного монослоя составляла около 114 тысяч клеток на см². Далее клеточные культуры сушили, не удаляя с культурального пластика, и использовали для измерения шероховатости и магнитных измерений.

Кроме того, использовался и второй метод подготовки образцов. После инкубации клеточный монослой отмывали фосфатным буфером от не адгезированных клетками МНЧ. Клетки снимали с пластика раствором трипсина, после чего фермент инактивировали раствором Эрла с 10% FBS. Клетки осаждали центрифугированием, сливали надосадочную жидкость, клеточный осадок фиксировали 2.5% раствором глutarового альдегида, дегидратировали этанолом в увеличивающейся концентрации (от 30% до 96%) и выдерживали на воздухе до полного испарения остатков спирта и воды. Количество клеток в каждом образце — около 20 млн.

Оптические фотографии с увеличением до $\times 300$ получали с помощью микроскопа Levenhuk Rainbow 50L PLUS. Рельеф поверхности образцов исследовали с помощью стилусного профилометра Veeco Dektak 150 и атомно-силового микроскопа NTEGRA. Электронные микрофотографии получали с помощью

просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100 (JEOL, Япония), оснащенного ПЗС-камерой Gatan Orius (Gatan, Inc., США), при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Полевые зависимости намагниченности были измерены с помощью магнитоизмерительной установки MPMS-XL7 EC (Quantum Design, США) с первичным преобразователем на основе СКВИДа (от англ. SQUID, Superconducting Quantum Interference Device – сверхпроводящий квантовый интерферометр). Магнитное поле создается сверхпроводящим соленоидом, намотанным проводом из Nb_3Sn . Максимальное значение напряженностей магнитного поля, создаваемого соленоидом, составляет $H_{\max} = \pm 70$ кЭ. В диапазоне ± 5 кЭ возможно изменение магнитного поля с шагом в 0.1 Э; в остальном диапазоне магнитных полей – 1 Э. Показатель точности результатов измерений магнитного момента образцов $\delta(P = 0.95) = \pm 1.0\%$. Пределы допускаемой относительной погрешности установки напряженности магнитного поля $\pm 1.0\%$. Измерения магнитного момента (m) от величины приложенного магнитного поля (H) выполнены при температуре 300 К в поле-вом интервале 0–70 кЭ.

Для проведения магнитных измерений образцы были подготовлены тремя различными способами. 1) Суспензия с концентрацией МНЧ 4.24 масс. % высушивалась в поликарбонатной капсуле. 2) Образцы клеточных препаратов, высушенные на поверхности культурального пластика с концентрациями МНЧ 0, 1 и 256 мкг/см². На чашку Петри наносилась сантиметровая сетка для разбиения на зоны. Для проведения магнитных измерений смывалась часть образца с площади, равной 1 см² (рис. 1). По оптическим свойствам выделенных зон видно, что в процессе роста клеточной культуры возникают области, характеризующиеся некоторыми отличиями в плотности распределения клеточных культур и суспензии. У краев чашки Петри концентрации МНЧ ниже, именно поэтому были выделены 12 рабочих зон с визуально однородным распределением биоматериала, для некоторых из которых проводили магнитные измерения. Отличия измеряемых параметров в этих зонах не превышали 5%. 3) Образцы были предоставлены в виде высушенного сгустка известного количества МСК (пелетов), отделенных от культурального пластика с концентрациями МНЧ 0, 1 и 256 мкг/см². В каждом пелете содержалось около 20 миллионов клеток (см. выше).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Средние размеры МНЧ в составе водной суспензии были измерены методом ПЭМ, на основании чего было построено распределение частиц по размерам (рис. 2). МНЧ имели сферическую форму (рис. 2а), а их распределение по размерам было логнормальным при среднем размере МНЧ около 13 ± 2 нм

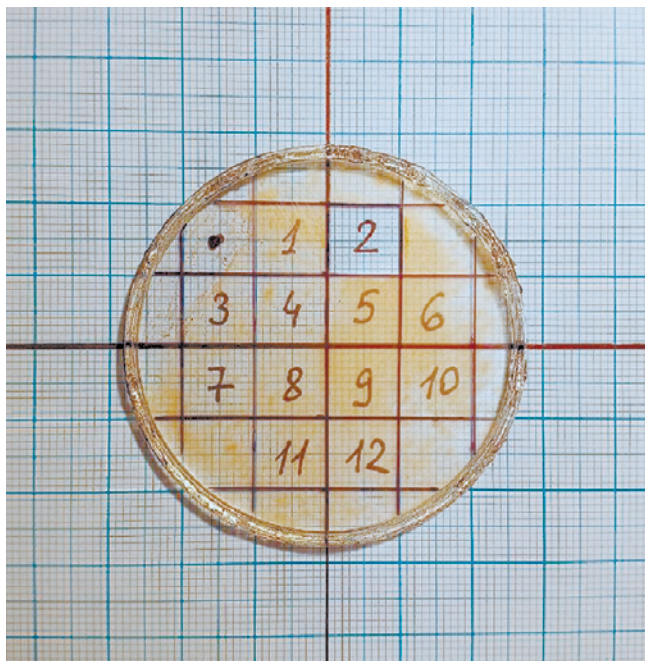


Рис. 1. Общий вид чашки Петри с высушенным образцом культуры МСК при концентрации МНЧ 256 мкг/см² и нанесенной разметкой по зонам. Зона «2» показана после смыва биоматериала.

(рис. 2в). Отметим, что метод ЛИМ позволяет получать очень большие партии наночастиц, обеспечивая возможность проведения целой серии исследований, сравнение данных которых имеет особую ценность, т.к. все работы ведутся в рамках одной партии. Полученные данные о средних размерах МНЧ на основе анализа результатов ПЭМ (13 ± 2 нм) хорошо совпадают с проведенными ранее исследованиями с помощью рентгенофазового анализа (14 ± 2 нм), выполненного на дифрактометре Bruker D8-Advance в излучении $Cu-K\alpha$ [15]. Расчет проведен с использованием формулы Шерера.

Одной из важнейших задач, определяющих использование суспензий наночастиц в биомедицинских целях, является обеспечение их устойчивости в физиологической среде. В рамках поставленной в работе задачи это предполагает два аспекта. Во-первых, обеспечение стабильности применяемой суспензии наночастиц в стандартизованных питательных средах, используемых для культивирования клеток. Во-вторых, это вопрос устойчивости суспензии во внутриклеточной среде при проникновении частиц в клетку. Последнее не поддается контролю, во всяком случае на текущем этапе развития биотехнологии. Что же касается первой задачи, то ее решение стало первым этапом данной работы.

Как было показано в наших предыдущих работах, наночастицы маггемита, синтезируемые методом ЛИМ, могут быть успешно диспергированы в водной среде до отдельных частиц с использованием электростатической стабилизации [16, 17, 18].

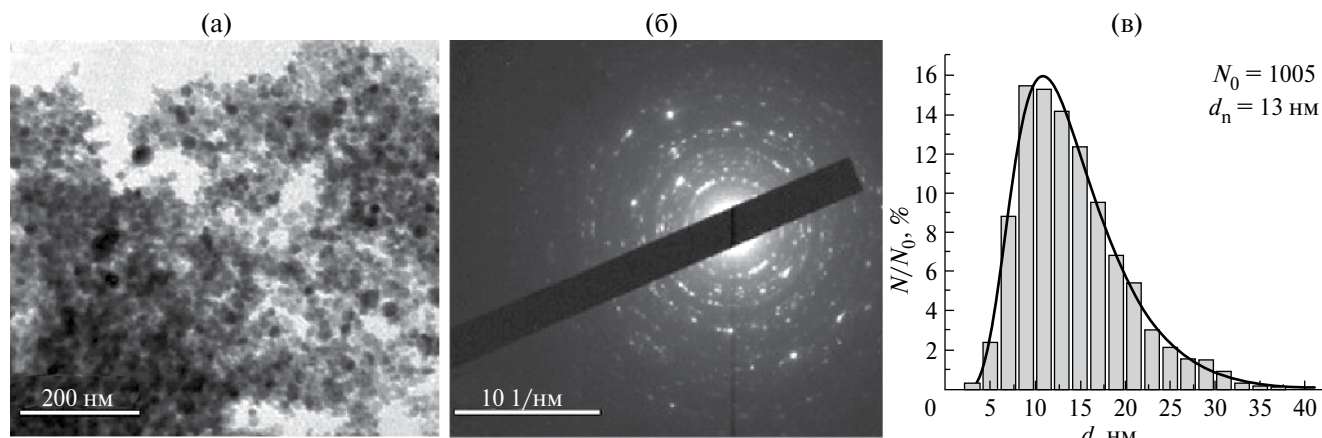


Рис. 2. ПЭМ-изображения МНЧ суспензии (а) и микродифракционная картина, подтверждающая фазовый состав: $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (б). Распределение по размерам МНЧ, построенное на основе данных ПЭМ по изображениям 1005 частиц (в)

При этом возможен как вариант самостабилизации, обеспечиваемой положительным дзета-потенциалом за счет диссоциации следовых количеств нитратов, образующихся на поверхности частиц оксида при их конденсации в воздушной среде в условиях высоких температур, так и вариант с использованием электростатического стабилизатора — цитрата натрия, обеспечивающего отрицательное значение дзета-потенциала за счет адсорбции цитрат ионов на поверхности наночастиц в водной дисперсионной среде [9, 15, 19]. Использование цитрата является предпочтительным, поскольку в данном случае выше порог коагуляции суспензии электролитами [20].

Тем не менее стабилизирующего действия цитрата оказывается недостаточно для обеспечения устойчивости суспензии наночастиц маггемита в средах с высокой ионной силой, таких, как типичные питательные среды для клеточных культур. На рис. 3 представлены дифференциальные кривые унимодального распределения по размерам (ДКР) при введении суспензии наночастиц маггемита, стабилизированных цитратом, в воду и в питательную среду DMEM. В водной среде средний гидродинамический диаметр частиц в суспензии составляет 49 нм, дзета потенциал — 44.3 ± 6.4 мВ.

Здесь уместно остановиться на различии в величине среднего гидродинамического диаметра, определенного методом динамического рассеяния света (ДРС), и среднего диаметра, определенного по данным ПЭМ. Этот вопрос для суспензий наночастиц маггемита, синтезированных методами импульсного испарения, в частности ЛИМ, был подробно разобран в наших ранних работах [9, 15, 16]. Приведенные выше значения среднего диаметра: 13 нм (ПЭМ) и 49 нм (ДРС) относятся к разным типам усреднения выборки частиц по размерам. Значение 13 нм является среднечисловым (d_n) и соответствует усреднению диаметра в первой степени. В случае если распределение частиц по размерам

задано в виде гистограммы, среднечисловой диаметр рассчитывается по уравнению (1). Значение 49 нм (гидродинамический диаметр) является средним по интенсивности светорассеяния (d_{int}). Среднее по интенсивности, определяемое методом ДРС, соответствует усреднению коэффициента диффузии частиц, что эквивалентно усреднению диаметра частиц в шестой степени. Для распределения, заданного в виде гистограммы d_{int} рассчитывается по уравнению (2) [21].

$$d_n = \frac{\sum d_i N_i}{\sum N_i}, \quad (1)$$

$$d_{\text{int}} = \frac{\sum d_i^6 N_i}{\sum d_i^5 N_i}, \quad (2)$$

где d_i — средний диаметр частиц в отдельной фракции гистограммы распределения, N_i — число частиц в данной фракции.

Для сопоставления средних размеров частиц, определяемых разными методами, необходимо сначала привести средние значения к одному типу. Данные ПЭМ позволяют непосредственно воспользоваться уравнениями (1) и (2), поскольку диаметр и число частиц определяются из анализа микрофотографий. В методе ДРС на основании экспериментально измеряемой автокорреляционной функции рассчитывается средний по интенсивности диаметр и дисперсия его логнормального распределения [21]. На основании логнормального распределения по интенсивности могут быть также рассчитаны разные средние значения по выборке с использованием уравнений, подобных уравнениям (1) и (2), но записанные в интегральной форме. Опция пересчета средних по интенсивности в среднечисловые значения диаметра заложена в программном обеспечении прибора ДРС.

Если воспользоваться уравнениями (1) и (2) для данных ПЭМ и опцией пересчета в приборе ДРС, то для рассматриваемой суспензии получаются следующие результаты: $d_n = 13$ нм (ПЭМ), 32 нм (ДРС); $d_{int} = 43$ нм (ПЭМ), 49 нм (ДРС). Значения d_{int} , определенные разными методами, лучше сходятся между собой, чем значения d_n , хотя и в последнем случае отклонения не очень существенны. Мы считаем, что предпочтительнее сопоставлять значения d_{int} , поскольку это экспериментально определяемая величина для ДРС, а для ПЭМ – величина, непосредственно рассчитываемая из фактической гистограммы (уравнение (2)). В то же время величина d_n , предоставляемая программным обеспечением прибора ДРС, рассчитывается в приближении логнормального распределения частиц по размерам, что не обязательно точно выполняется для конкретной суспензии и приводит к большому расхождению в величинах, определенных разными методами. Различия в величинах средних диаметров частиц, определенных методами ПЭМ и ДРС, выглядят вполне разумно, учитывая то, что на поверхности частиц, диспергированных в воде, имеется сольватная оболочка, эффективно увеличивающая их средний диаметр в суспензии. На основании представленного анализа можно заключить, что использованная суспензия в основном содержала индивидуальные дезагрегированные наночастицы маггемита.

Возвращаясь к рис. 3, отметим существенное увеличение среднего гидродинамического диаметра при введении стабилизированной цитратом суспензии маггемита в питательную среду DMEM. Средний гидродинамический диаметр частиц в суспензии в DMEM составил 1240 нм, дзета-потенциал в результате сжатия двойного электрического слоя (ДЭС) в среде с высокой ионной силой снизился до -16.3 ± 2.9 мВ. В этих условиях суспензия маггемита быстро коагулировала с выпадением хлопьевидного осадка.

Приблизительно похожая картина наблюдалась при использовании индивидуального электростерического стабилизатора на основе олигомерного полиметакрилата аммония. В результате тестирования различных методических подходов было установлено, что желаемый результат достигается при поэтапном комбинировании электростатического и электростерического стабилизаторов. Первоначально готовится и дезагрегируется суспензия маггемита, стабилизированная цитратом натрия (5 мМ), затем в нее вводится электростерический стабилизатор – полиметакрилат аммония (0.5%). Особенностью методики является необходимость выдержки полученной суспензии для обеспечения эффективной стабилизации при введении в питательную среду DMEM.

На рис. 4 представлена зависимость среднего гидродинамического диаметра частиц/агрегатов при введении в питательную среду DMEM суспензии маггемита, стабилизированной по двухстадийной

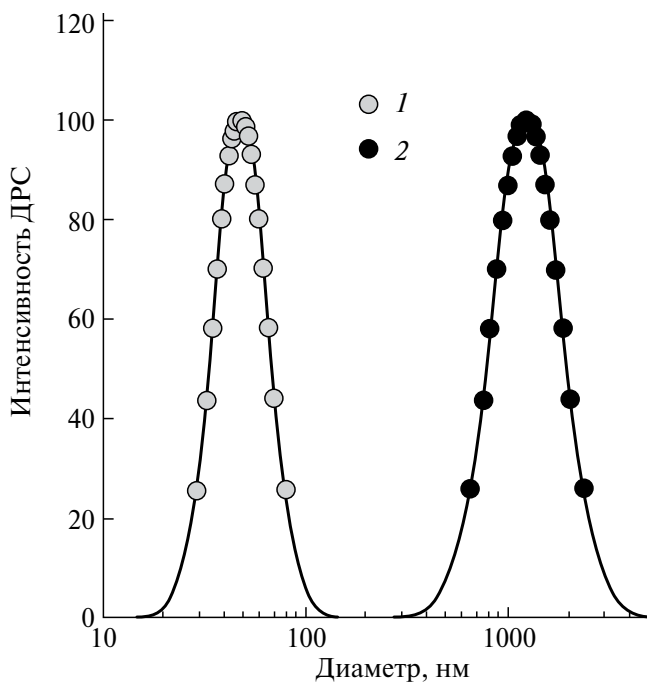


Рис. 3. Распределение частиц/агрегатов в суспензии наночастиц маггемита, стабилизированных цитратом натрия. 1 – в воде; 2 – в питательной среде DMEM.

методике, от времени предварительной выдержки суспензии при комнатной температуре.

Видно, что свежеприготовленная суспензия, стабилизированная по двухстадийной методике, не обеспечивает эффективной стабилизации в питательной среде – размер агрегатов в зависимости от концентрации полиметакрилата аммония составляет 400–1200 нм. В процессе предварительной выдержки суспензии перед введением в питательную среду стабилизирующее действие усиливается и средний диаметр агрегатов уменьшается. Средний гидродинамический диаметр агрегатов также уменьшается при повышении концентрации полиметакрилата аммония в суспензии. При достаточно длительной выдержке в течение 4 недель базовой суспензии маггемита с концентрацией полиметакрилата аммония 0.5% при ее введении в питательную среду DMEM гидродинамический диаметр частиц/агрегатов составил 75 нм, что близко к значениям в воде. Дзета-потенциал при этом составлял -16.4 ± 3.0 мВ.

Это значение совпадает с приведенным выше значением дзета-потенциала суспензии наночастиц маггемита, стабилизированных цитратом и введенных в питательную среду DMEM. Данное совпадение вполне ожидаемо, поскольку среда с высокой ионной силой одинаковым образом действует на ДЭС. Однако, несмотря на потерю электростатической стабилизации, суспензия не агрегировала. То есть ее стабильность обеспечивал стерический фактор.

На данном этапе механизм процессов, протекающих при двухстадийной стабилизации базовой

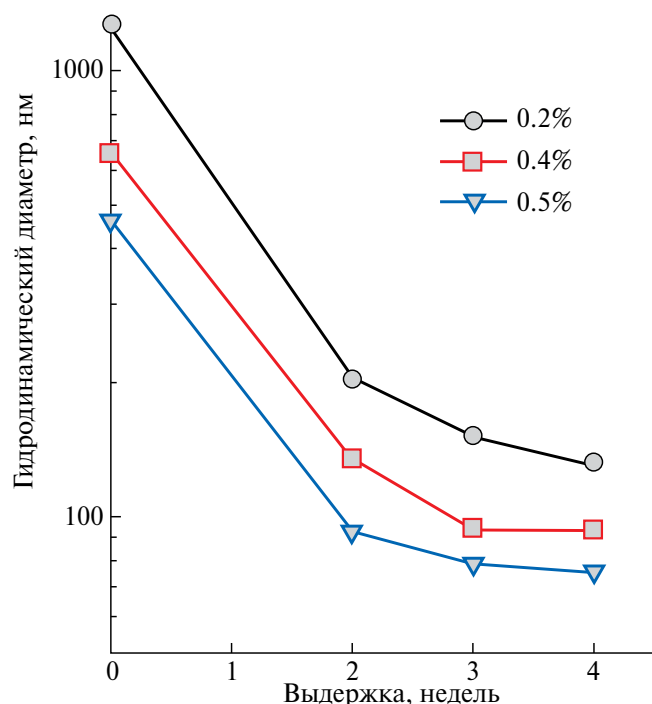


Рис. 4. Средний гидродинамический диаметр частиц/агрегатов при введении в питательную среду DMEM суспензии наночастиц маггемита, стабилизированной цитратом натрия и полиметакрилатом аммония по двухстадийной методике, в зависимости от времени предварительной выдержки суспензии при 25°C.

суспензии маггемита остается неясным и требует отдельного более детального исследования. Однако некоторые предположения могут быть высказаны.

При использовании цитрата в качестве электростатического стабилизатора водной суспензии частиц оксидов металлов ДЭС формируется по механизму специфической адсорбции. Потенциалобразующими являются трехосновные цитрат-ионы, которые адсорбируются на поверхности оксида за счет образования комплексной хелатной соли с ионами металла в составе кристаллической решетки. Карбоксильные группы, не участвующие в комплексообразовании с поверхностью оксида, обеспечивают отрицательный заряд поверхности. Противоионами выступают катионы натрия. В водной среде дзета-потенциал по абсолютной величине принимает высокие значения свыше -40 мВ, что эффективно стабилизирует суспензию. Полиметакрилат аммония также является полиосновной кислотой, которая также способна к комплексообразованию с ионами металла на поверхности оксида. Полиметакрилат также способен обеспечивать отрицательный заряд поверхности за счет свободных карбоксилатных групп, не занятых в комплексообразовании. То есть с химической точки зрения цитрат и полиметакрилат являются аналогами. С этой точки зрения вполне резонно предположить, что строение ДЭС в обоих этих случаях

будет аналогично. Соответственно, это относится и к процессу сжатия ДЭС в среде с высокой ионной силой. Как мы предполагаем, при добавлении полиметакрилата аммония к суспензии, стабилизированной цитратом натрия, происходит обменная реакция на поверхности, в ходе которой низкомолекулярные ионы цитрата замещаются полиионами метакрилата. Возможно, что в этом процессе играет роль наличие большего числа алкильных гидрофобных групп в составе полиметакрилата, что и обуславливает ее замедленную кинетику. Наличие неполярных групп в составе полимерного адсорбционного слоя на поверхности обеспечивает стерическую стабилизацию суспензии в дополнение к электростатической, что обеспечивает ее агрегативную устойчивость в средах с высокой ионной силой. Не вполне пока понятно, почему стабилизация носит именно постадийный характер. Это должно стать предметом отдельных исследований.

В целом, двухстадийная методика позволила обеспечить требуемый уровень стабильности при введении базовой суспензии в питательную среду для выращивания клеточных структур. В практическом плане длительная выдержка при комнатной температуре крайне неудобна. Было установлено, что необходимое время выдержки существенно снижается при повышении температуры. Так, для обеспечения гидродинамического диаметра частиц/агрегатов в питательной среде на уровне 70 нм достаточно было прогрева базовой суспензии, приготовленной по двухстадийной методике, в течение 1 часа при температуре 90°C. Такая резкая зависимость от температуры косвенно указывает на то, что процессы, происходящие на стадии выдержки базовой суспензии, носят активационный характер, характерный для протекания химической реакции.

На рис. 5 приведена фотография (оптическая микроскопия) МСК на адгезивной поверхности чашек Петри в невысушенном состоянии.

Для понимания применимости имеющихся методик оценки шероховатости поверхности было проведено сравнительное исследование стандартного покровного стекла типа Corning glass и культурального пластика рабочей поверхности чашки Петри того же типа, что использовался в биоэксперименте для различных длин сканирования. Установлено, что параметры шероховатости культурального пластика сильно отличаются от параметров покровного стекла, а именно, для пластика шероховатость выше на порядок и более, в зависимости от зоны сканирования: для стекла — примерно 0.8 нм, а для пластика 7–9 нм.

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) использовалась для анализа шероховатости биологических образцов (рис. 6). Прежде всего, видно, что по высоте наибольшая шероховатость наблюдается в случае МСК, экспонированных в присутствии суспензии в концентрации 256 мкг/см².

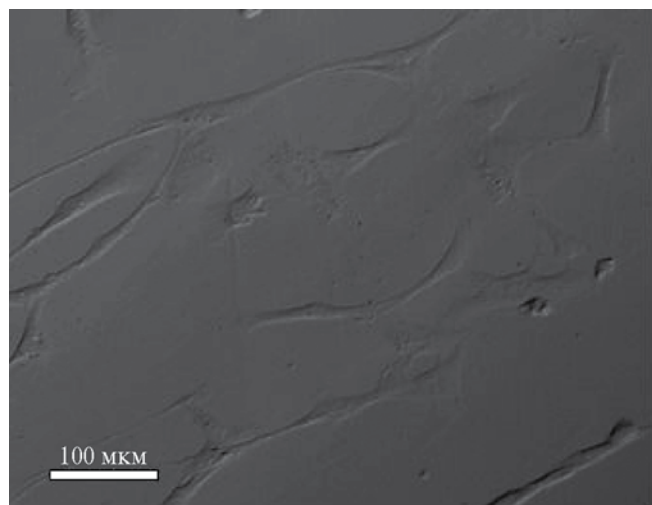


Рис. 5. Общий вид культуры мезенхимальных стромальных клеток человека на культуральном пластике.

Вероятная схема взаимодействия МНЧ и МСК может быть предложена на основе данных АСМ и профилометрии. Последний метод позволяет оценивать

шероховатость несколько менее точно, но на большей площади сканирования. АСМ указывает на гораздо более высокие величины (примерно на порядок) шероховатости после отмывания суспензии с поверхности культурального пластика, чем чистой чашки Петри.

Наименьшая величина шероховатости характерна для МСК, выращенных в присутствии малого количества МНЧ, тогда как наибольшая шероховатость соответствует случаю, когда клетки были выращены при большой концентрации наночастиц. Вероятно, шероховатость поверхности тем больше, чем выше уровень акцепции МНЧ клетками, зависящий от концентрации частиц в ростовой среде. Чтобы проверить справедливость данного предположения следует дополнительно провести химический анализ, ПЭМ или магнитные измерения супернатантов.

Как следует из рис. 5, МСК клетки сильно вытянуты в длину и имеют размеры примерно 100×10 мкм. То есть вся зона АСМ скана примерно соответствует поверхности одной клетки, а наблюдаемый рельеф — это отдельные частицы в форме агломератов. Из этих данных следует, что частицы в основном находятся

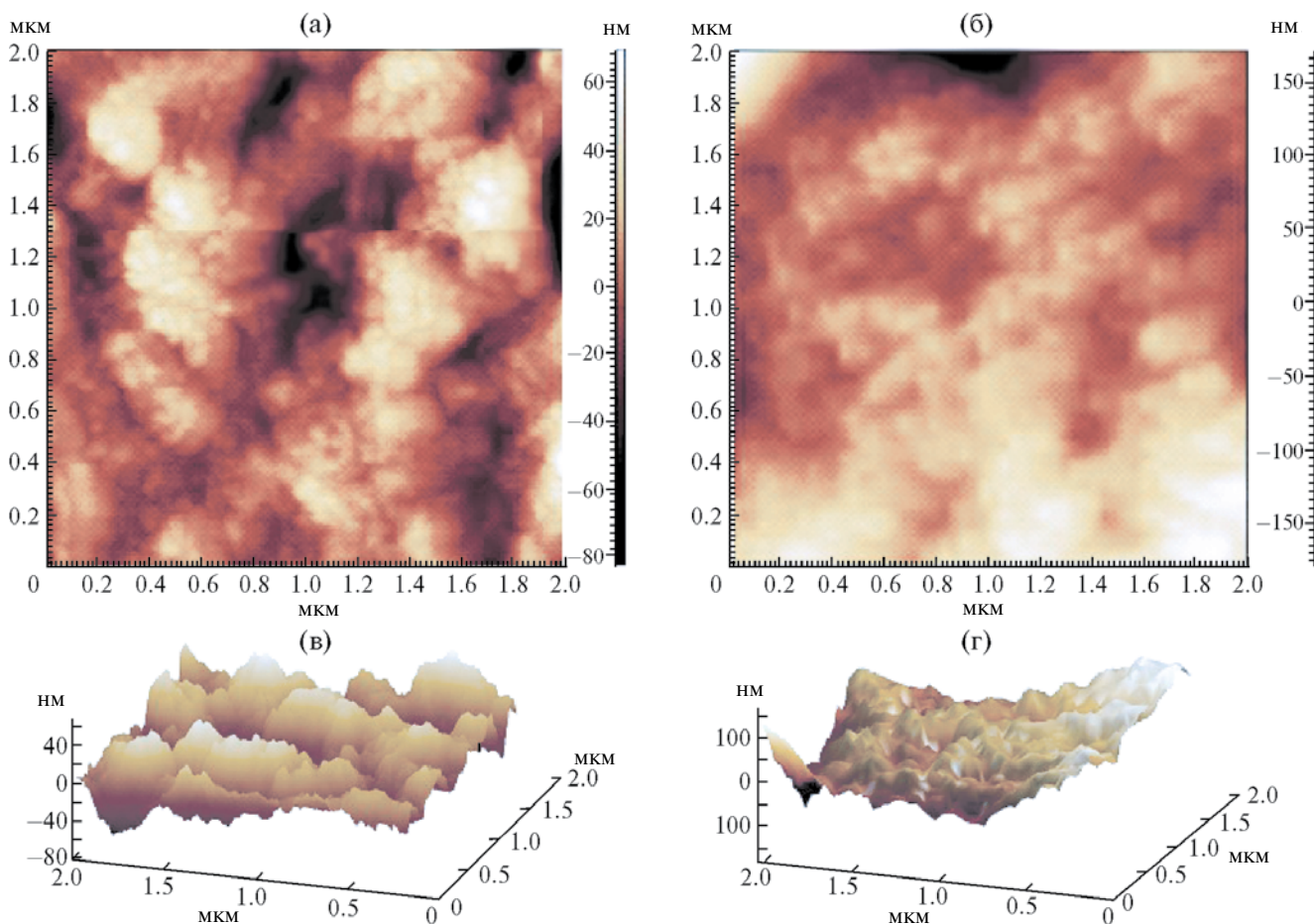


Рис. 6. Культура клеток МСК с суспензией МНЧ в концентрации 1 мкг/см^2 после отмывания (а, в), культура клеток МСК с суспензией МНЧ в концентрации 256 мкг/см^2 после отмывания (б, г). Верхний ряд — в 2D, а нижний ряд — в 3D-представлении. Все единицы по горизонтальным осям — мкм.

на поверхности клеток в виде агломератов, но при этом агломераты оказываются прочно связаны с клеткой, поскольку они не смываются с ее поверхности. Резюмируя часть структурных исследований, можно отметить, что, хотя и косвенно, экспериментальные данные подтверждают предположение о наличии взаимодействия между МНЧ и МСК, в результате которого, по крайней мере, часть МНЧ закрепляется клеточной культурой.

На рис. 7 приведены типичные электронные микрофотографии МСК-содержащих МНЧ. В первую очередь следует отметить, что во всех случаях в образце, прошедшем процедуру отмывки, наблюдается большое количество МНЧ. Хотя по 2D-данным ПЭМ для изображений клеток, содержащих МНЧ (рис. 6а, б), невозможно установить интернализированы или нет оставшиеся после процесса отмывания наночастицы, полученные результаты не исключают такую возможность. Ранее было отмечено, что синтезированная в данной работе суспензия ЛИМ МНЧ достаточно похожа на суспензию, использованную в исследовании [9], где агрегаты МНЧ отмечались внутри эндосом, контурировали гидролитические везикулы/секреторные гранулы и внешнюю мембрану митохондрий, и лишь единичные включения свободно располагались в цитоплазме клеток. Так или иначе, данные ПЭМ (без окраски органелл) подтверждают тот факт, что МСК после добавления МНЧ в ростовую среду интенсивно их аккумулируют, что, в свою очередь, указывает на некую форму взаимодействия между МНЧ и МСК.

На рис. 7в приведен пример типичного скопления МНЧ — это агломерат МНЧ. Поскольку, как было отмечено выше, суспензия содержала индивидуальные частицы и ее стабильность в питательной среде специально обеспечивалась и контролировалась, то можно предположить, что агломерат наночастиц сформировался в процессе высушивания. Понятно, что стабильность суспензии не является абсолютной, а отвечает значению ионной силы в питательной среде. При высушивании суспензии вода удаляется, и концентрация солей растет. В соответствии с общими коллоидно-химическими принципами при определенной их концентрации должен быть превышен порог коагуляции. Соответственно, суспензия теряет стабильность и агломерирует. По данным ПЭМ можно оценить размер агломерата, который составляет не менее 500 микрон, включает не менее 2000 частиц, и указать на то, что подобные агломераты, хотя и единичные, появляются в поле зрения не реже, чем один на 50 мкм².

В целом, результаты атомно-силовой микроскопии, профилометрии и электронной просвечивающей микроскопии позволяют предложить схему взаимодействия МНЧ и МСК, представленную на рис. 8.

По-видимому, суспензия МНЧ, изначально стабильная в питательной среде, теряет свою

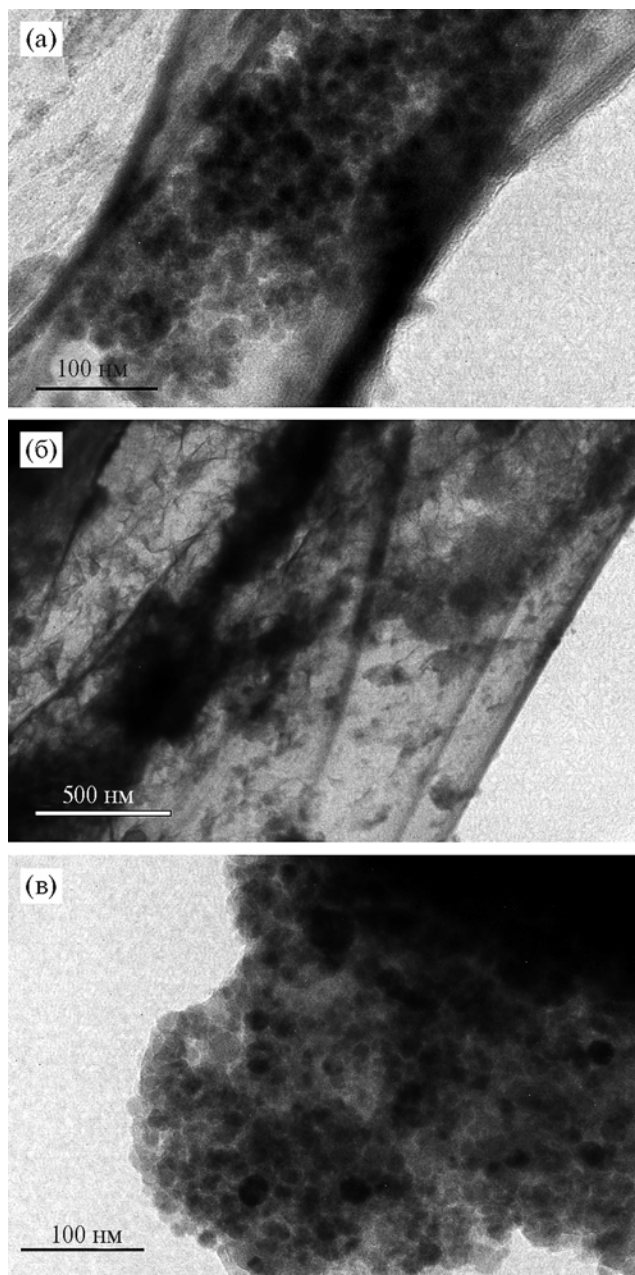


Рис. 7. ПЭМ-изображение биологического образца, представляющего собой смыв этиловым спиртом культуры клеток МСК с суспензией МНЧ в концентрации 256 мкг/см²: части (а) и (б) показывают различные области, где МНЧ находятся либо внутри, либо на поверхности МСК клеток. В случае типичной области, показанной на фотографии (в) — это агломерат МНЧ, сформированный в питательной среде в ходе того же самого исследования.

устойчивость вблизи клеточной мембраны МСК. Причиной может быть взаимодействие МНЧ с двойным электрическим слоем на поверхности клеточной мембраны. Известно, что клеточная мембрана характеризуется отрицательным значением мембранного потенциала около -90 мВ, обусловленного полиэлектролитами, содержащимися в цитоплазме кортексе

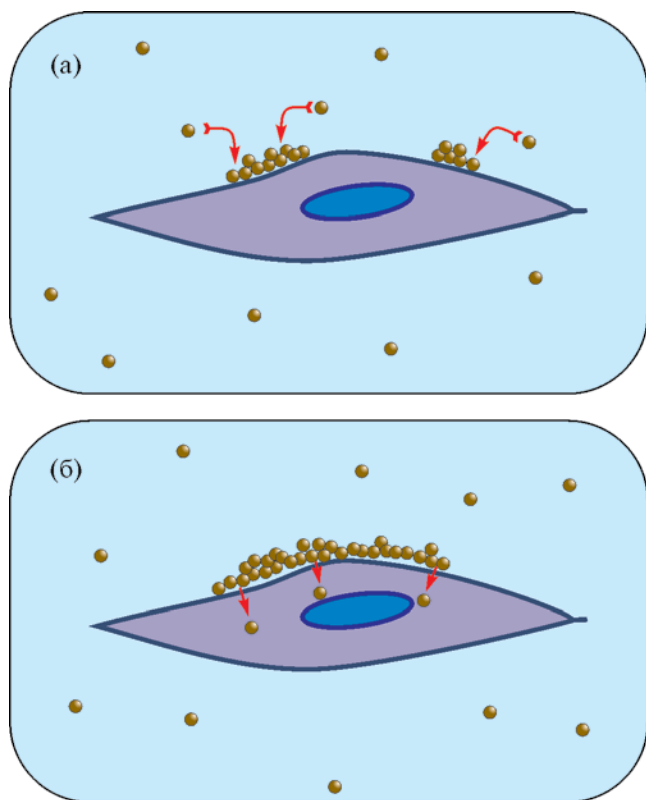


Рис. 8. Схема, иллюстрирующая процесс взаимодействия МНЧ, добавленных в питательную среду, и клеточной культуры. (а) коагуляция МНЧ вблизи клеточной мембраны; (б) интернализация адсорбированных МНЧ сквозь мембрану клетки в цитоплазму.

клетки. Этот потенциал компенсируют противоионы — физиологические катионы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , формирующие внешнюю обкладку ДЭС на поверхности мембраны. Поскольку дзета-потенциал МНЧ отрицателен, они могут электростатически взаимодействовать с катионами ДЭС и встраиваться в структуру мембраны. В условиях повышенной ионной силы МНЧ теряют агрегативную устойчивость и агрегируют, подобно тому, как это происходит при высушивании суспензии МНЧ (рис. 7в). Схематично это показано на рис. 8а.

Образовавшиеся на мембране агломераты МНЧ достаточно прочно связаны с ней. На это указывает тот факт, что они не удаляются с поверхности клеток в процессе отмывки. Вероятно, что адсорбция агломератов МНЧ является специфической и обусловлена взаимодействием химической природы, в частности, водородными связями. На настоящем этапе невозможно сказать что-либо определенное о механизме этого взаимодействия. В то же время наличие специфического взаимодействия МНЧ с мембраной клетки может приводить к их миграции сквозь мембрану и интернализации в цитоплазму клетки, как показано на рис. 8б.

Магнитные измерения биологических образцов требовали особой аккуратности ввиду слабости

магнитных сигналов. Для того чтобы исключить влияние поликарбонатной капсулы на результаты магнитных измерений, было проведено дополнительное исследование ее магнитных свойств (рис. 9а). Видно, что капсула изготовлена из диамагнитного материала, характеризующегося малой величиной магнитной восприимчивости и линейной зависимостью магнитного момента материала капсулы от величины приложенного магнитного поля при отрицательном наклоне прямой $m(H)$. Полученное значение $R^2 = 0.9999$ позволяет говорить о высокой точности получаемых результатов. На рис. 9б представлена калибровочная кривая для МНЧ высушенной суспензии, которая может быть использована для определения предела количественной оценки степени закрепления наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ культурами мезенхимальных стромальных клеток человека при измерении биологических образцов. При известной массе образца до и после высушивания и известном из биологических экспериментов количестве МСК в единице объема по данным магнитных экспериментов с помощью калибровочной кривой можно рассчитать среднее количество МНЧ, приходящееся на одну клетку.

Поскольку экспериментально полученные данные аппроксимируются линейной зависимостью, можно принять, что нижняя граница определения количества наночастиц достаточно приближена к пределу, который определяется систематической погрешностью измерительного метода. Хотя теоретически использованный в данном исследовании СКВИД магнитометр позволяет измерять магнитные моменты до 10^{-8} едм, в используемых на практике режимах измерений этот предел ограничен величиной 10^{-7} едм. При этом следует иметь ввиду, что источником магнитного сигнала является ансамбль магнитных наночастиц, которому свойственна определенная дисперсность. При уменьшении массы ансамбля могут меняться и параметры дисперсности, т.е. распределение магнитных частиц по размерам, т.к. идет уменьшение статистической выборки. Для наночастиц оксидов железа, полученных тем же методом, в тех же условиях и на том же оборудовании, ранее было проведено специальное исследование, связанное с изменением величины магнитного момента отдельной наночастицы в зависимости от ее размера [15]. Кроме того, магнитные измерения реальных биообразцов (как в высушенном состоянии, так и не обезвоженных) сопряжено с дополнительными трудностями, вызванными как биологически обусловленными [9], так и случайными причинами неоднородного распределения МНЧ в композите. Поэтому в результате всестороннего анализа экспериментальных данных было принято, что предельным значением, которое достоверно можно анализировать в биологических образцах данного типа с наночастицами данного типа, является величина

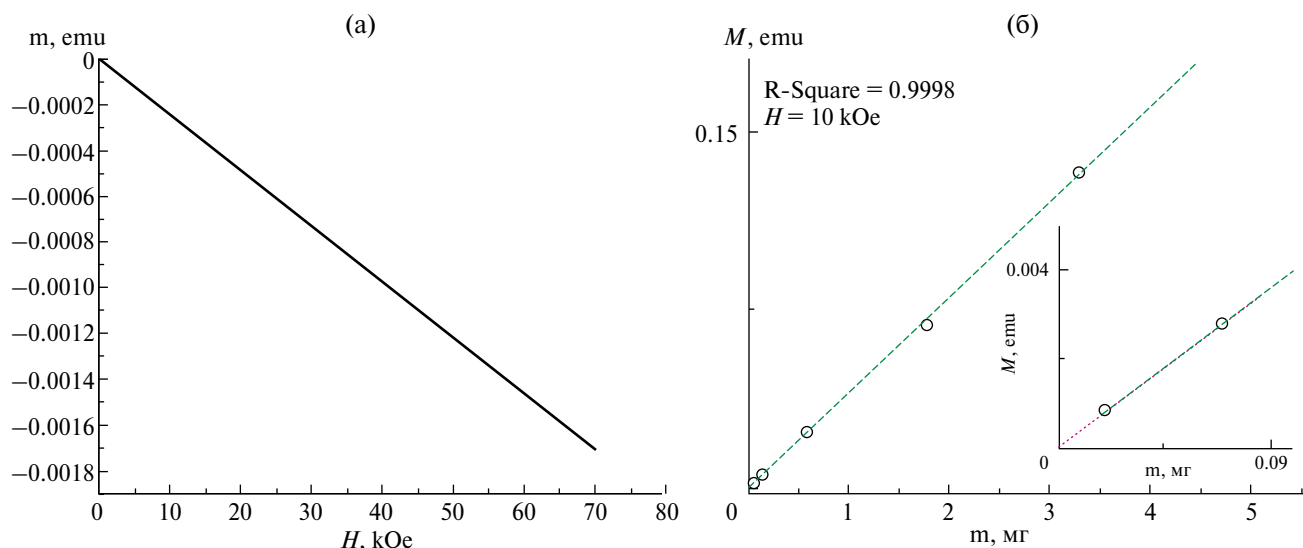


Рис. 9. Кривая намагничивания поликарбонатной капсулы (а). Зависимость величины намагниченности ансамбля наночастиц маггемита от массы образца высушенной суспензии с начальной концентрацией МНЧ 4.24 масс. %. На вставке показаны экспериментальные данные измерения образцов с величинами магнитного момента менее 0.004 emu, стрелками указаны нижние пределы возможной количественной оценки содержания МНЧ (б). Все измерения проведены при 300 К.

примерно 0.005 мг, что соответствует магнитному моменту около $2 \cdot 10^{-4}$ emu.

Вопрос о предельной концентрации МНЧ в биологических образцах требует дополнительного анализа. В практике магнитных измерений часто приходится иметь дело с высушенными образцами, т.к. это упрощает их хранение и позволяет значительно уменьшить объем, т.е. повышает прецизионность магнитных измерений. Магнитные сигналы большинства биообразцов без введенных магнитных маркеров чрезвычайно малы [1, 16]. Однако процесс приготовления образца для магнитных измерений требует ряда манипуляций и измерений, поэтому погрешность измерения биообразцов с очень малыми концентрациями МНЧ связана не только с погрешностью магнитных измерений, но и с погрешностями других вовлеченных измерений и пробоподготовки.

По результатам магнитных измерений биологических образцов с МНЧ было установлено количество

магнитных наночастиц в исследованных образцах в зависимости от исходной концентрации МНЧ, использованной при культивировании МСК (табл. 1).

Сравнение свойств МСК, выращенных при 1 мкг/см² и 256 мкг/см², очень показательно. Отношение заявленных концентраций в них составляет 1 : 256, но в конечных образцах это соотношение составило примерно 1 : 11 при одинаковом количестве МСК в каждом образце (отличие в 20 раз, учитывая погрешности измерений). Это может быть связано с ограниченностью адсорбционных центров на клеточной мембране, что приводит к насыщению адсорбционного слоя при определенной концентрации МНЧ, меньшей, чем 256 мкг/см². Предположительно можно ожидать наличия изотермы адсорбции МНЧ на поверхности МСК, вид которой мог бы дать информацию о механизме протекающих процессов. Ввиду своей трудоемкости задача детального изучения адсорбции не ставилась в рамках настоящей

Таблица 1. Результаты определения количества МНЧ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в биообразцах различного типа

Концентрация МНЧ при получении биологических образцов, мкг/см ²	Масса образца для магнитных измерений, мг	Масса МНЧ в биологических образцах, мг	Содержание МНЧ в биологических образцах, %
0	4.38	0.004*	0.09*
1	6.19	0.131	2.10
256	10.93	2.510	22.90

* Значения в 3-м и 4-м столбцах первой строки для нулевой концентрации МНЧ – это экспериментальная погрешность случайных магнитных вкладов, включая погрешности в определении концентрации магнитных добавок и массы образцов. Ее удобно представить в виде эквивалентного количества МНЧ для оценки погрешностей.

работы. Выяснение данного механизма будет предметом последующих исследований.

Полученные в настоящей работе результаты могут быть полезны как для сравнительного анализа ранее опубликованных результатов [3, 9, 18], так и для дальнейших исследований в области регенеративной медицины (магнитоактивные микросистемы-имплантаты биологических тканей на основе феррогелей) и магнитного биодетектирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами оптической микроскопии, просвечивающей электронной и зондовой микроскопии, а также с помощью магнитных измерений исследованы партии образцов культуры костномозговых мезенхимальных стромальных клеток (МСК) человека, выращенных в питательной среде, содержащей стабилизированные наночастицы маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Показано, что путем двухстадийной стабилизации последовательно цитратом натрия и полиметакрилатом аммония можно получить суспензию МНЧ, устойчивую в питательной среде. Установлено, что предельным значением, которое достоверно можно обнаружить в биологическом образце рассматриваемого типа с наночастицами данного типа является величина около 0.005 мг. Электронные микрофотографии (ПЭМ) показывают, что частицы маггемита связываются с МСК в виде агломератов. Исследования методом атомно-силовой микроскопии показали, что агломераты, с большой степенью вероятности, расположены на поверхности клеток.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания Министерства здравоохранения РФ «Магнитоактивные микросистемы-имплантаты биологических тканей на основе феррогелей» (№ 121032300335-1) и программы «Приоритет-2030» Уральского федерального университета.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят И.В. Бекетова и А.Н. Горьковенко за сотрудничество.

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. Pankhurst Q.A., Connolly A.J., Jones S.K., Dobson J. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine // J. Phys. D. 2003. V. 36. № 13. P. R167. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/36/13/201>
2. Фролов Г.И., Бачина О.И., Завьялова М.М., Равочкин С.И. Магнитные свойства наночастиц и 3d-металлов // Журнал Технической Физики. 2008. Т. 78. № 8. С. 101–106
3. Курляндская Г.В., Сафронов А.П., Щербинин С.В., Бекетов И.В., Бляхман Ф.А., Макарова Э.Б., Корч М.А., Свалов А.В. Магнитные наночастицы, полученные электрофизическими методами: фокус на биомедицинские приложения // Физика твердого тела. 2021. Т. 63. № 9. С. 1290–1304. <https://doi.org/10.21883/FTT.2021.09.51255.17H>
4. Камзин А.С. Мессбауэровские исследования магнитных наночастиц Fe и Fe_3O_4 для гипертермических применений // Физика тв. тела. 2016. Т. 58. № 3. С. 519–525.
5. Geilich B.M., Gelfat I., Sridhar S., van de Ven A.L., Webster T.J. Superparamagnetic iron oxide-encapsulating polymersome nanocarriers for biofilm eradication // Biomaterials. 2017. V. 119. P. 78–85. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2016.12.011>
6. Khawja Ansari S.A.M., Ficiara E., Ruffinatti F.A., Stura I., Argenziano M., Abollino O., Cavalli R., Guiot C., D'Agata F. Magnetic Iron oxide nanoparticles: synthesis, characterization and functionalization for biomedical applications in the central nervous system // Materials. 2019. V. 12. № 3. P. 465. <https://doi.org/10.3390/ma12030465>
7. Dvorak H.F. Tumors: wounds that do not heal. Similarities between tumor stroma generation and wound healing // N. Engl. J. Med. 1986. V. 315, P. 1650–1659. <https://doi.org/10.1056/nejm198612253152606>
8. Grossman J.H., McNeil S.E. Nanotechnology in Cancer Medicine // Phys. Today. 2012. V. 65. № 8. P. 38–42. <https://doi.org/10.1063/PT.3.1678>
9. Kurlyandskaya G.V., Litvinova L.S., Safronov A.P., Schupletsova V.V., Tyukova I.S., Khazjakhatova O.G., Slepchenko G.B., Yurova K.A., Cherempey E.G., Kulesh N.A., Andrade R., Beketov I.V., Khlusov I.A. Water-based suspensions of iron oxide nanoparticles with electrostatic or steric stabilization by chitosan: fabrication, characterization and biocompatibility // Sensors. 2017. V. 17. № 11. P. 2605. <https://doi.org/10.3390/s17112605>
10. Beketov I.V., Safronov A.P., Medvedev A.I., Alonso J., Kurlyandskaya G.V., Bhagat S.M. Iron oxide nanoparticles fabricated by electric explosion of wire: focus on magnetic nanofluids // AIP Adv. 2012. V. 2. P. 022154. <https://doi.org/10.1063/1.4730405>
11. Kotov Yu.A. Electric explosion of wires as a method for preparation of nanopowders // J. Nanopart. Res. 2003. V. 5. № 5. P. 539–550. <https://doi.org/10.1023/B:NANO.0000006069.45073.0b>

12. Melnikov G.Yu., Lepalovskij V.N., Svalov A.V., Safronov A.P., Kurlyandskaya G.V. Magnetoimpedance thin film sensor for detecting of stray fields of magnetic particles in blood vessel // *Sensors*. 2021. V. 21. P. 3621.
<https://doi.org/10.3390/s21113621>
13. Prilepskii A.Y., Fakhardo A.F., Drozdov A.S., Vinogradov V.V., Dudanov I.P., Shtil A.A., Bel'tyukov P.P., Shibeiko A.M., Koltsova E.M., Nechipurenko D.Y., Vinogradov V.V. Urokinase-conjugated magnetite nanoparticles as a promising drug delivery system for targeted thrombolysis: synthesis and preclinical evaluation // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2018. V. 10. P. 36764–36775.
<https://doi.org/10.1021/acsami.8b14790>
14. Graham L., Orenstein J.M. Processing tissue and cells for transmission electron microscopy in diagnostic pathology and research // *Nat. Protoc.* 2007. V. 2. P. 2439–2450.
<https://doi.org/10.1038/nprot.2007.304>
15. Kulesh N.A., Novoselova I.P., Safronov A.P., Beke-
tov I.V., Samatov O.M., Kurlyandskaya G.V., Morozova M., Denisova T.P. Total reflection x-ray fluorescence spectroscopy as a tool for evaluation of iron concentration in ferrofluids and yeast samples // *J. Magn. Magn. Mater.* 2016. V. 415. P. 39–44.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.01.095>
16. Safronov A.P., Beketov I.V., Komogortsev S.V., Kurlyandskaya G.V., Medvedev A.I., Leiman D.V., Larranaga A., Bhagat S.M. Spherical magnetic nanoparticles fabricated by laser target evaporation // *AIP Adv.* 2013. V. 3. P. 052135.
<https://doi.org/10.1063/1.4808368>
17. Zborowski M., Chalmers J. *Magnetic Cell Separation* (Elsevier, 2008), P. 486.
18. Novoselova I.P., Safronov A.P., Samatov O.M., Beke-
tov I.V., Medvedev A.I., Kurlyandskaya G.V. Water based suspensions of iron oxide obtained by laser target evaporation for biomedical applications // *J. Magn. Magn. Mater.* 2016. V. 415. P. 35–38.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.01.093>
19. Kurlyandskaya G.V., Novoselova Iu.P., Schupletsova V.V., Andrade R., Dunec N.A., Litvinova L.S., Safronov A.P., Yurova K.A., Kulesh N.A., Dzyuman A.N., Khlusov I.A. Nanoparticles for magnetic biosensing systems // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017. V. 431. P. 249–254.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.07.056>
20. Safronov A.P., Beketov I.V., Tyukova I.S., Medvedev A.I., Samatov O.M., Murzakaev A.M. Magnetic nanoparticles for biophysical applications synthesized by high-power physical dispersion // *J. Magn. Magn. Mater.* 2015. V. 383. P. 281–287.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.11.016>
21. Tscharnuter W.W. Photon correlation spectroscopy in particle sizing // *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Ed. by R. A. Meyers (JohnWiley & Sons Ltd., 2001). P. 5469.
<https://doi.org/10.1002/9780470027318.a1512>

DETERMINATION OF THE LIMITS FOR QUANTIFICATION OF THE DEGREE OF INTERNALIZATION OF γ -Fe₂O₃ NANOPARTICLES BY CULTURES OF HUMAN MESENCHYMAL STROMAL CELLS

E. A. Burban, F. A. Fadeyev, A. P. Safronov, F. A. Blyakhman, T. V. Terziyan, D. S. Neznakhin, A. A. Yushkov, G. V. Kurlyandskaya

A culture of human bone marrow mesenchymal stromal cells (MSCs) was investigated in the present work. Cell culture was grown as a monolayer in a nutrient medium into which a stabilized aqueous suspension of magnetic nanoparticles (MNPs) of maghemite (γ -Fe₂O₃) were added. MNPs were synthesized by the electrophysical method of laser target evaporation. A method has been proposed for stabilizing a suspension in a nutrient medium with high ionic strength. A qualitative assessment of the possibility of internalization (either by fixing on the cell membrane or by penetrating into the cell space) of MNPs with human MSCs was carried out using optical, scanning and transmission electron microscopy and SQUID magnetometry. Comparative analysis of the structure and magnetic properties was made, and assumptions about the features of MNP internalization in this system were provided. It has been established that the limiting value for MNPs that can reliably be analyzed in a biological sample of the type under consideration with nanoparticles of this type is of about 0.005 mg. It was found that in the considered range of initial concentrations of magnetic nanoparticles in biological samples based on human MSCs, the level of accumulation of magnetic nanoparticles in cell cultures depends on their concentration.

Keywords: laser target evaporation technique, magnetic nanoparticles, maghemite, stabilized aqueous suspensions, human mesenchymal stromal cells, transmission electron microscopy, magnetic measurements

УДК 541.18:535

ВЛИЯНИЕ МНОГОВАЛЕНТНЫХ ИОНОВ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ ОКСИДА ВОЛЬФРАМА (VI) В ГИДРОЗОЛЯХ

© 2024 г. О. С. Везо, А. В. Войтылов, В. В. Войтылов, Л. Э. Ермакова, М. П. Петров*,
А. А. Трусов

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

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

Поступила в редакцию 11.07.2024 г.

После доработки 30.08.2024 г.

Принята к публикации 30.08.2024 г.

В данной работе проведены электрооптические и электрофоретические исследования гидрозолей, содержащих наночастицы оксида вольфрама (VI). Определено влияние многовалентных ионов (четырёхвалентный катион тория и трехвалентный катион лантана) на величины дзета-потенциала и поляризуемости частиц оксида вольфрама (VI). Исследованы дисперсионные зависимости поляризуемости частиц оксида вольфрама (VI). Наблюдалась сильная зависимость электрокинетического потенциала и слабая зависимость поляризуемости частиц от концентрации катионов тория и лантана в золе. Поляризуемость частиц имела низкие значения и слабо зависела от частоты поля, поляризующего частицы. Это не типично для коллоидных частиц, толщина плотной части двойного электрического слоя которых соизмерима с размерами молекул, а поляризация двойного электрического слоя определяется его диффузной частью. Полученные результаты позволили сделать вывод о том, что для частиц оксида вольфрама (VI) в исследованной области концентраций преобладающая доля многозарядных противоионов находится в плотной части двойного электрического слоя, что связано с их высокими адсорбционными потенциалами.

Ключевые слова: оксид вольфрама, электрокинетический потенциал, поляризуемость частиц, адсорбция ионов, слой Штерна

DOI: 10.31857/S0023291224060034, **EDN:** VLQYTQ

ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы и пленки, состоящие из оксидов переходных металлов, представляют большой научный интерес, а область их практического использования постоянно расширяется [1–6]. Надмолекулярные структуры таких соединений имеют широкие перспективы использования в индустрии сверхпроводимости, микроэлектроники, фотокатализа и фотоники [7–9]. Процесс их образования характеризуется несколькими степенями окисления. Получаемые стабильные соединения металлов обладают рядом уникальных свойств, которые позволяют получать новые наноматериалы. Ярким представителем оксидов металлов является триоксид вольфрама, обладающий полупроводниковыми свойствами [10, 11], зависящими от способа его получения [12–15]. Формы оксида можно представить общим соотношением $WO_3 \cdot nH_2O$ [16, 17]. В большинстве случаев n

принимает целое значение 1 или 2, но для коллоидных частиц возможны и иные среднестатистические значения n [9, 18–21]. Плотная часть двойного электрического слоя (ДЭС) частиц WO_3 , как и других оксидов, изучена достаточно подробно [22, 23]. Диффузная часть ДЭС частиц, оказывающая существенное влияние на устойчивость золей, изучена в существенно меньшей степени. Ранее была исследована адсорбция на поверхности частиц и пленок WO_3 потенциалопределяющих ионов в зависимости от pH и 1 : 1 валентных ионов фоновых водных электролитов [24]. Были определены пороги коагуляции в присутствии многовалентных ионов в гидрозолях WO_3 [25].

Целью данной работы было изучение поляризуемости частиц WO_3 в водных растворах электролитов. На нее существенное влияние оказывает диффузная часть ДЭС частиц. Определение влияния ионного состава дисперсионной среды на их поляризуемость

и ее зависимость от частоты поляризующего частицу поля позволяет изучать электрические свойства поверхностного слоя частиц.

ТЕХНИКА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальные исследования гидрозоль с частицами WO_3 проводились электрооптическим (ЭО) и электрофоретическим методами. Поскольку ЭО метод используется нечасто, то ниже представлено краткое описание особенностей ЭО методики, использованных в проведенных исследованиях.

Электрооптическая методика

Электрооптические методы исследования золь относятся к классу электроориентационных методов, в которых внешним электрическим полем создается ориентационная упорядоченность несферических частиц, макромолекул, агрегатов, конгломератов и иных образований, способных менять оптические свойства исследуемой дисперсной системы (ДС). При ориентации частиц дисперсной системы появляется ее анизотропия (АДС — анизотропия дисперсной системы), которая обладает осевой симметрией. Пусть величина A , характеризующая ДС, становится зависимой от направления при приложении к системе электрического поля (к таким величинам можно отнести показатели светопреломления и светопоглощения, диэлектрическую проницаемость, электропроводность и некоторые другие величины). Обозначим значения A вдоль и перпендикулярно полю $A_{\parallel}$ и $A_{\perp}$, соответственно, а A_0 — ее значение в отсутствие поля. Если $A_{\parallel}$ и $A_{\perp}$ — главные элементы тензора второго ранга, то обобщая формулы, полученные для показателя преломления жидких кристаллов [26], можно написать:

$$A_{\parallel} = A_0 + \frac{2}{3} \Delta A \cdot S \quad (1)$$

и

$$A_{\perp} = A_0 - \frac{1}{3} \Delta A \cdot S. \quad (2)$$

Здесь разность $\Delta A = A_{\parallel} - A_{\perp}$ соответствует полной ориентации частиц вдоль поля, S — степень ориентационной упорядоченности частиц в ДС, которую можно представить соотношением

$$S = \frac{\int_0^{\pi} \cos^2 \theta \cdot W(\theta) \sin \theta d\theta}{\int_0^{\pi} W(\theta) \sin \theta d\theta}, \quad (3)$$

в котором $W(\theta)$ — функция распределения частиц по углам θ между напряженностью поля и осью ориентации частиц вдоль поля.

Как можно видеть, если справедливы соотношения (1) и (2), то

$$\frac{A_{\parallel} - A_0}{A_{\perp} - A_0} = -2. \quad (4)$$

При установившейся под действием электрического поля ориентационной упорядоченности частиц $W(\theta)$ — это распределение Больцмана. Оно определяется отношением потенциальной энергии частиц в поле к энергии броуновского движения. В процессе релаксации АДС, наблюдаемой после выключения поля, значение $W(\theta)$ зависит от произведения констант вращательной диффузии частиц на время наблюдения. В процессе нарастания АДС, начавшейся после приложения поля, $W(\theta)$ зависит от времени, напряженности поля, поляризуемости, постоянного дипольного момента частиц и их констант вращательной диффузии. Изучая зависимости величины АДС от напряженности поля, можно определять дипольные моменты частиц, исследовать их поляризуемость и ее зависимость от электроповерхностных свойств частиц. Изучая зависимости АДС от времени в процессе перехода от упорядоченной ориентации частиц к хаотической, можно определять коэффициенты вращательной диффузии частиц.

В данной работе экспериментально определялись интенсивности света $J_{\parallel}$ и $J_{\perp}$, прошедшего сквозь золь и поляризованного вдоль и ортогонально полю при воздействии на золь электрическим полем, и интенсивность света J_0 без воздействия поля. Для золь с малыми частицами, рассеивающими свет как отдельные диполи, изменения интенсивностей $J_{\parallel} - J_0$ и $J_{\perp} - J_0$ связаны с дихроизмом, обусловленным как поглощением, так и рассеянием света, а их отношение определяется формулой (4). Если в золе содержатся более крупные частицы, рассеяние света которыми носит более сложный характер, результаты измерений не могут быть описаны формулой (4). В этом случае изменения интенсивностей $J_{\parallel} - J_0$ и $J_{\perp} - J_0$ содержат составляющую ΔJ , одинаковую для обеих поляризаций света. Величина N , представленная соотношением

$$N = -\frac{J_{\parallel} - J_{\perp}}{J_0}, \quad (5)$$

не содержит ΔJ . Она определяет дихроизм золь, содержащих как малые, так и большие частицы. Учитывая применимость соотношения (4) в случае дихроизма, отношение $\Delta J / J_0$ можно рассчитать по формуле

$$\frac{\Delta J}{J_0} = \frac{1}{3} \frac{J_{\parallel} - J_0}{J_0} + \frac{2}{3} \frac{J_{\perp} - J_0}{J_0}.$$

В полидисперсных системах с низкой концентрацией частиц, при которой частицы рассеивают свет однократно, максимальная величина дихроизма $N_{\max}$, наблюдаемая при полной ориентации частиц вдоль поля, связана с функцией $\varphi(r)$ распределения частиц по размерам r соотношением [27]

$$N_{\max} = \int_a^b \Delta K \varphi(r) dr,$$

в котором a и b определяют минимальное и максимальное значения r , а ΔK — дихроический вес, который определяет вклад частиц с размером r в дихроизм $N_{\max}$. Здесь мы полагаем, что нормировка $\varphi(r)$ определяется соотношением

$$\int_a^b \varphi(r) dr = 1.$$

Зависимость $N(t)$ при релаксации из состояния полной ориентации частиц определяется соотношением [27]

$$N(t) = \int_a^b \Delta K \exp(-6 D_r(r) \cdot t) \varphi(r) dr, \quad (6)$$

в котором t — это время после начала релаксации, $D_r(r)$ — зависимость коэффициента вращательной диффузии частиц от их размеров,

$$D_r(r) = \frac{k_B T}{8\pi\eta r^3},$$

η — вязкость дисперсионной среды, k_B — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура. При установившейся в поле ориентации частиц зависимость N от напряженности поля E определяется соотношением [27]

$$N(E) = \int_a^b \Delta K S(E, \Delta\gamma) \varphi(\Delta\gamma) d(\Delta\gamma), \quad (7)$$

в котором ориентационную упорядоченность частиц $S(E, \Delta\gamma)$, учитывая (3), можно представить соотношением

$$S(E, \Delta\gamma) = \frac{\int_0^\pi \cos^2 \theta \cdot \exp(\Delta\gamma E^2 \cos^2 \theta) \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp(\Delta\gamma E^2 \cos^2 \theta) \sin \theta d\theta}, \quad (8)$$

где $\Delta\gamma$ — анизотропия поляризуемости частиц, которая определяется как разность значений поляризуемости вдоль линии ориентации частицы и среднего значения, перпендикулярного ей, а $\varphi(\Delta\gamma)$ — функция распределения частиц по значениям $\Delta\gamma$,

$$\int_c^d \varphi(\Delta\gamma) d(\Delta\gamma) = 1,$$

где c и d определяют минимальное и максимальное значения $\Delta\gamma$.

Соотношение (7) справедливо, если E — напряженность переменного поля достаточно высоких частот, при которых постоянный дипольный момент частиц, наблюдаемый в полярных средах [28], не влияет на ориентацию частиц. Определяя экспериментально зависимости $N(t)$ и $N(E)$, можно рассчитать функции распределения частиц с дихроическим весом $f(r) = \Delta K \varphi(r)$ и $f(\Delta\gamma) = \Delta K \varphi(\Delta\gamma)$ как численные решения интегральных уравнений (6) и (7) [29]. Если при определении N измерения проводить в белом свете, а размеры частиц r соизмеримы с длинами волн падающего света, то можно полагать, что в уравнении (6) ΔK меняется пропорционально r^2 [27]. Для таких частиц ΔK меняется пропорционально $(\Delta\gamma)^{2/3}$, так как значения поляризуемости пропорциональны r^3 [30]. Во всей области размеров частиц, влияющих на дихроизм, допустимо полагать, в соответствии с теорией светорассеяния Ми [31], что для белого света ΔK меняется пропорционально r^p . Расчеты показывают, что для частиц с показателем преломления, близким к 2, и не являющихся сильно вытянутыми или сплюснутыми $p = 5.3$ при $15 < r < 50$ нм; $p = 2$ при $80 < r < 200$ нм; $p = 0.6$ при $250 < r < 400$ нм.

Следует заметить, что при образовании даже малого количества агрегатов из частиц существенно меняются зависимости $N(t)$ и $N(E)$, что позволяет использовать эти зависимости при контроле неизменности дисперсных систем [32].

Повышение концентрации ионов в золе приводит к повышению его электропроводности и, как следствие, нагреванию в электрическом поле. В золях с высокой электропроводностью допустимо экспериментальное определение $N(E)$ только в полях малой величины. В этом случае можно определить только среднее значение анизотропии поляризуемости частиц

$$\langle \Delta\gamma \rangle = \frac{\int_c^d \Delta\gamma \cdot f(\Delta\gamma) d(\Delta\gamma)}{\int_c^d f(\Delta\gamma) d(\Delta\gamma)},$$

которое связано с экспериментально определяемой зависимостью $N(E)$ соотношением [33]

$$\frac{N(E)}{N_{\max}} = \frac{\langle \Delta\gamma \rangle}{15 k_B T} E^2, \quad (9)$$

справедливым при малых значениях поля E . Значение $N_{\max}$, входящее в (9), можно экспериментально определить при низких концентрациях электролита, при которых полная ориентация частиц вдоль сильного поля может быть получена без разрушения системы.

Среднее значение анизотропии поляризуемости $\langle \Delta\gamma \rangle$ можно выразить из экспериментально полученных значений величины дихризма N из формулы (9):

$$\langle \Delta\gamma \rangle = \frac{N(E)}{N_{\max}} \frac{15k_B T}{E^2}. \quad (10)$$

При проведении ЭО измерений тонкий пучок белого неполяризованного света пропусклся между плоскими электродами кюветы через прозрачные окна, которые не меняли поляризации света. Кювета была заполнена исследуемым золев, к которому между электродами прикладывались импульсы поля. Прошедший кювету световой пучок разбивался на два пучка равной интенсивности, линейно поляризованных вдоль и перпендикулярно полю. Измерялись интенсивности $J_{\parallel}$ и $J_{\perp}$ этих пучков, во время и после приложения поля к золю, а также интенсивность J_0 прошедшего света при хаотической ориентации частиц. Оптическая часть экспериментальной установки, использованной для электрооптических измерений [34], представлена на рис. 1.

Определение ζ -потенциала

При определении ζ -потенциала была использована микроэлектрофоретическая методика, позволяющая проводить прямые наблюдения движения частиц. В исследованиях использована ячейка Абрамсона, плоские поверхности которой были расположены горизонтально. Измерения скорости частиц проводились в темном поле микроскопа на стандартных уровнях. Расчет ζ -потенциала частиц проводился по формуле Гельмгольца-Смолуховского.

В области малых значений ζ -потенциала частиц исследуемые золи WO_3 теряли устойчивость, а электрофоретические подвижности частиц и агрегатов могли существенно различаться.

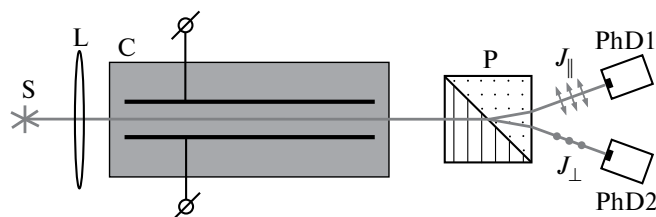


Рис. 1. Оптическая часть экспериментальной установки. S — источник белого неполяризованного света, L — линза, C — кювета с плоскопараллельными электродами, к которым прикладывается электрическое поле, P — поляризационная призма, PhD1 и PhD2 — фотоприемники.

Определение объемной доли частиц

При исследованиях систем с низкой агрегативной устойчивостью требовались малые концентрации частиц в них. В исследованных золях объемная доля частиц Θ не превышала сотой доли процента. Расчет Θ в золях при столь малой их концентрации частиц проводился по формуле

$$\Theta = \frac{\rho - \rho_0}{\rho_p - \rho_0},$$

в которой ρ_0 , ρ и ρ_p — плотности дисперсионной среды, дисперсной системы и частиц соответственно. Для частиц WO_3 было выбрано значение $\rho_p = 7.4 \text{ г/см}^3$ [35]. Значения ρ_0 и ρ определялись экспериментально при использовании плотномера DMA 5000M, разрешающая способность которого 1 мкг/см^3 .

Определение электропроводности и pH золей

Измерения проводились при температуре 25°C . Точность определения pH составляла 0.1, а электропроводности — 0.1 мкС/см . Измерения проводились кондуктометром и pH-метром HANNA HI98308 и HI98129.

Поддержание однородности системы

При приготовлении исследуемых систем и поддержании их неизменности был использован ультразвуковой диспергатор SH-350Y. Однако в ряде случаев ультразвуковая обработка систем, наоборот, приводила к образованию агрегатов из частиц.

СИСТЕМЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследованных систем в качестве дисперсной фазы был использован порошок с частицами оксида вольфрама (VI) класса (ч). Электрические свойства поверхностного слоя частиц и пленок оксида вольфрама (VI) ранее исследовались в водных растворах электролитов при низких значениях pH и высоких концентрациях ионов фоновых электролитов [24]. Частицы имели высокую степень кристалличности, а побочные добавки в них (Zn, Mg, Te, Ti, Cr, Cu) не превышали 0.01 об. % [24]. Размеры основной доли частиц в порошке лежали в диапазоне 50–500 нм. В данной работе с целью очистки дисперсной фазы от возможных примесей и избавления от наиболее крупных и мелких частиц была приготовлена суспензия в дистиллированной воде, которая после звуковой обработки отстаивалась в течение двух часов, затем верхний слой суспензии отделялся от осадка и центрифугировался. Данный цикл процедур повторялся несколько раз. Для фракционирования частиц по размерам водная суспензия с объемной концентрацией очищенной дисперсной фазы оксида вольфрама менее

0.1 об. % отстаивалась в течение недели. Верхний слой отстаиваемой суспензии, практически прозрачный, содержал слабо рассеивающие свет малые частицы. Средний слой отстаиваемой суспензии был использован для исследований как исходный образец. Объемная доля частиц Θ в нем определялась по рассмотренной выше методике, связанной с определением плотности исходного образца и частиц дисперсной фазы. Она составляла $1.27 \cdot 10^{-5}$. Золи для исследований были получены разбавлением исходного образца в 25 раз. Их рН и электропроводность K составляли 6.85 и $0.4\text{--}0.5$ мкС/см, соответственно. Золи, не содержавшие добавочный электролит, не меняли свои оптические и электрооптические свойства (константа экстинкции, величина эффекта $N_{\max}$, зависимости $N(t)$ и $N(E)$), что позволяло считать их агрегативно устойчивыми при проведении эксперимента. При

электрооптических исследованиях этих золей отношение изменений интенсивности $(J_{\parallel} - J_0) / (J_{\perp} - J_0)$ было равно ~ 1.5 . Величина $\Delta J / J_0$ составляла 6% от N . Это указывало на наличие в золях крупных частиц, которые не рассеивают свет как отдельные диполи. Однако их доля не была велика. Функции распределения частиц по размерам и значениям анизотропии поляризуемости $\phi(r)$ и $\phi(\Delta\gamma)$ в разбавленном золе определены как решения уравнений (6) и (7). Эти функции, а также зависимости, зависимости $N(t)$ и $N(E)$, использованные при расчетах $\phi(r)$ и $\phi(\Delta\gamma)$, представлены на рис. 2.

Добавление электролитов к золям, полученным разбавлением исходного образца, для которых объемная доля частиц составляла $\Theta = 0.5 \cdot 10^{-6}$, снижало их устойчивость, что усложняло исследования, но не делало их невозможными. При значениях $|\xi| < +20$ мВ электрооптические и электрофоретические измерения золя с заданной концентрацией электролита следовало проводить за промежуток времени, не превышающий нескольких минут после звуковой обработки и встряхивания золя.

ВЛИЯНИЕ КАТИОНОВ Th^{4+} И La^{3+} НА ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ И ζ -ПОТЕНЦИАЛ НАНОЧАСТИЦ WO_3

Для золей, полученных из исходного разбавлением и содержащих электролиты $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, определялись значения ζ -потенциала при использовании формулы Гельмгольца–Смолуховского, средние значения анизотропии поляризуемости частиц $\langle \Delta\gamma \rangle$ при использовании формулы (10) и зависимости $\langle \Delta\gamma \rangle$ от частоты приложенного к золю поля. Значения $\langle \Delta\gamma \rangle$ определялись в области малых напряженностей поля E , при которых $N < 0.05 N_{\max}$, зависимость $N(E^2)$ были линейной, а золи не нагревались электрическим полем. Для электролитов $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ и $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, при их малой концентрации в золях, отвечающих отрицательным значениям ζ , значения ζ и $\langle \Delta\gamma \rangle$ зависели не от абсолютных концентраций электролитов, а от их отношений к объемной доле частиц. Это указывало на адсорбцию на поверхности частиц практически всех ионов Th^{4+} и La^{3+} в золе. Представленные ниже значения ζ и $\langle \Delta\gamma \rangle$ при разных концентрациях электролита $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ в золе соответствуют объемной доле частиц $\Theta = 0.5 \cdot 10^{-6}$. Зависимости ζ и $\langle \Delta\gamma \rangle$ от концентрации $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ в золе представлены на рис. 3. На рис. 4 представлены зависимости $\langle \Delta\gamma \rangle$ от частоты поля при разных концентрациях этого электролита. Результаты аналогичных исследований для электролита $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ представлены на рис. 5 и 6. Погрешность определения $\langle \Delta\gamma \rangle$ не превышала 2%. Погрешность определения ζ -потенциала при $|\xi| < 20$ мВ не превышала 15%, а при $|\xi| > 20$ мВ не превышала 5%.

Значения рН и электропроводности золя без добавочного электролита составляли 6.8 и 0.4 мкС/см. Увеличение концентрации электролитов приводило

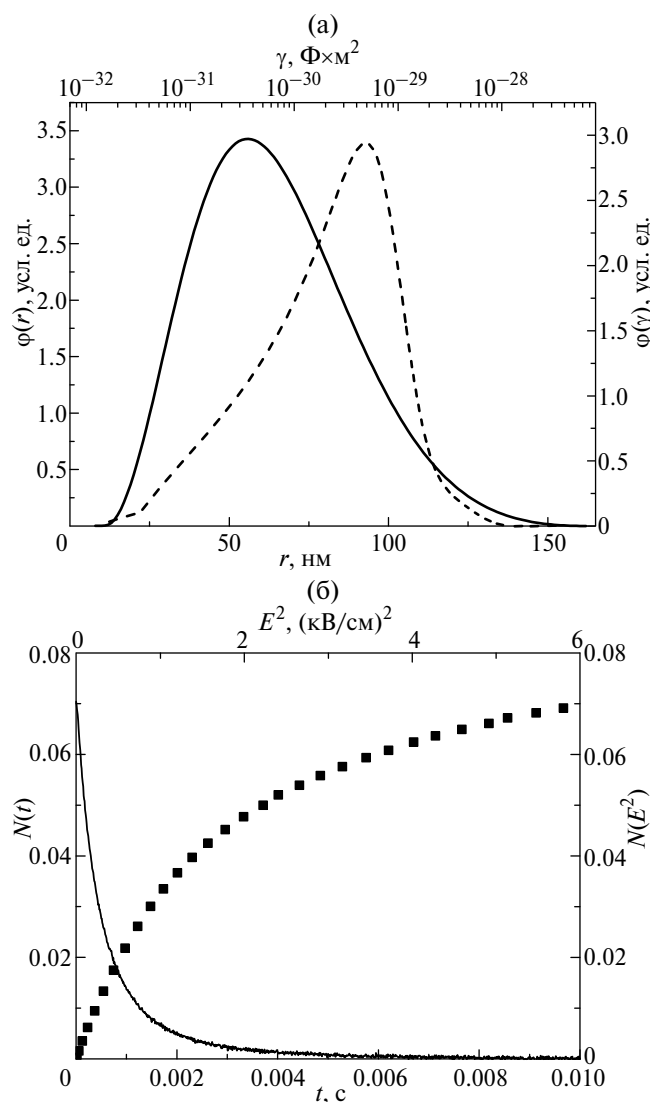


Рис. 2. Функции распределения (а) $\phi(r)$ — сплошная и $\phi(\Delta\gamma)$ — штрих и зависимости, (б) $N(t)$ — сплошная и $N(E)$ — квадраты для золя WO_3 без добавочного электролита.

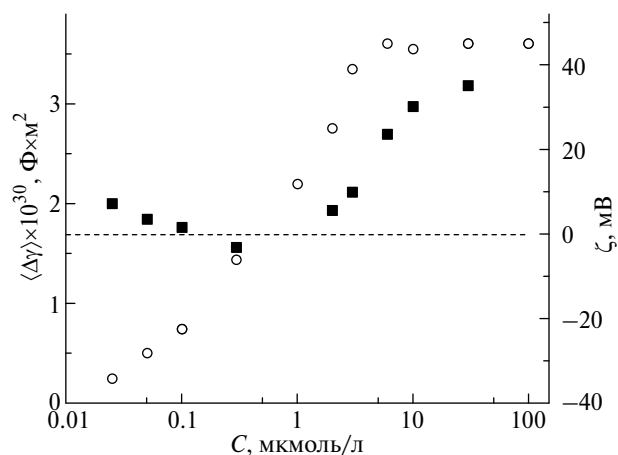


Рис. 3. Зависимости $\langle \Delta \gamma \rangle$ (квадраты) при частоте поля 10 кГц и ζ (пустые круги) частиц от концентрации C электролита $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ в золях WO_3 при $\Theta = 0.5 \cdot 10^{-6}$.

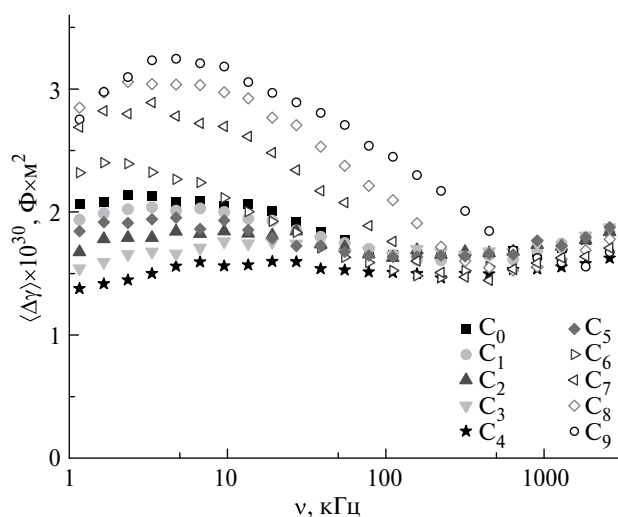


Рис. 4. Частотные зависимости $\langle \Delta \gamma \rangle$ в золях WO_3 при $\Theta = 0.5 \cdot 10^{-6}$. Концентрации (в ммоль/л) водных электролитов $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ в золях WO_3 : $C_0 - 0.0$; $C_1 - 0.02$; $C_2 - 0.05$; $C_3 - 0.1$; $C_4 - 0.3$; $C_5 - 2.0$; $C_6 - 3.0$; $C_7 - 6.0$; $C_8 - 10.0$; $C_9 - 30.0$.

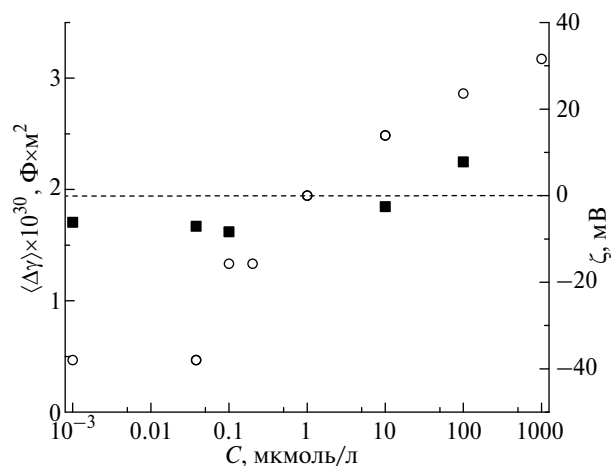


Рис. 5. Зависимости $\langle \Delta \gamma \rangle$ (квадраты) при частоте поля 10 кГц и ζ (пустые круги) частиц от концентрации C электролита $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ в золях WO_3 при $\Theta = 0.5 \cdot 10^{-6}$.

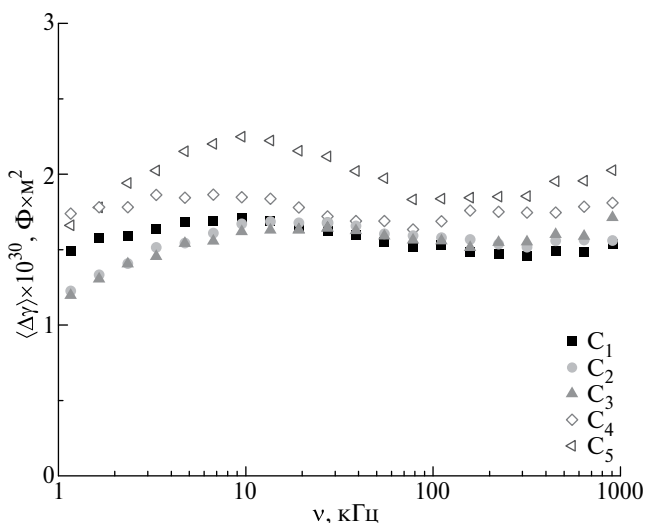


Рис. 6. Частотные зависимости $\langle \Delta \gamma \rangle$ в золях WO_3 при $\Theta = 0.5 \cdot 10^{-6}$. Концентрации (в ммоль/л) водных электролитов $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ в золях: $C_1 - 0.01$; $C_2 - 0.05$; $C_3 - 0.1$; $C_4 - 10.0$; $C_5 - 100$.

к монотонному уменьшению pH и увеличению электропроводности золь пропорционально изменению концентрации электролита. Значения pH составляли 5.8 при концентрации 0.1 ммоль/л электролита $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ и 6.0 при концентрации 1.0 ммоль/л электролита $\text{La}(\text{NO}_3)_3$. Значения электропроводности золь составляли 75 мкС/см при концентрации $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 0.1 ммоль/л и 357 мкС/см при концентрации $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 1.0 ммоль/л. Отметим, что во всех исследованных системах частицы оксида вольфрама были заряжены отрицательно [24]. Изменения pH были малы и существенно не влияли на значения ζ и $\langle \Delta \gamma \rangle$. Зависимости анизотропии и средних значений поляризуемости частиц от концентрации электролитов, также как и от частоты поляризующего частицу поля, подобны. Это связано с тем, что анизотропия

поляризуемости частиц WO_3 определяется разностью главных элементов тензора поляризуемости частиц, а ее среднее значение — полусуммой главных элементов тензора поляризуемости частиц, которые одинаково зависят от концентрации ионов и частоты поля. Это позволят основные выводы, полученные для анизотропии поляризуемости, отнести также и к поляризуемости частиц.

Как следует из теории поляризуемости коллоидных частиц [30], толщина слоя Штерна (расстояние от поверхности до внутренней плоскости Гельмгольца) которых много меньше дебаевского радиуса экранирования и диффузная часть ДЭС хорошо развита, она вносит основной вклад в поляризуемость частиц. ЭО исследования ряда водных суспензий показали, что поляризуемость частиц может спадать

в несколько раз при увеличении частоты поля [36, 37]. Так, для частиц алмаза в водных растворах электролитов $\langle \Delta \gamma \rangle$ может меняться на десятичный порядок и более, а её минимум наблюдается в области частот 0.1–1 МГц, в которой диффузная часть ДЭС перестает поляризоваться [33]. Наименьшие значения $\langle \Delta \gamma \rangle$ наблюдаются в области, близкой к изоэлектрической точке (ИЭТ).

В исследованных золях WO_3 изменения $\langle \Delta \gamma \rangle$ иные, так как ионы высокой валентности (Th^{4+} и La^{3+}), даже при очень малых их концентрациях в золях и слабо меняют поляризуемость частиц, величина которой мала и близка к значению, определяемому поляризацией вещества частиц. Как видно из рис. 4 и 6, наиболее существенные изменения $\langle \Delta \gamma \rangle$ в золях WO_3 наблюдаются при частоте 10 кГц, отвечающей области дисперсии диффузионного слоя частиц. Этот слой слабо связан с частицей, но может менять электрическое поле, вращающее частицы. Дисперсионные зависимости поляризуемости в золях WO_3 также слабо выражены. Наибольшее изменение $\langle \Delta \gamma \rangle$ при повышении частоты поля наблюдается в золях WO_3 , содержащих незначительные добавки ионов Th^{4+} , оно составляет менее 35%. Повышение концентрации Th^{4+} и La^{3+} приводит к изменению $\langle \Delta \gamma \rangle$ не более, чем на 10% при повышении частоты поля в области 10 кГц – 1 МГц. Такие изменения указывают на то, что дисперсия поляризации ДЭС слабо влияет на частотную зависимость поляризуемости частиц, что не типично для большинства гидрозолей.

Наиболее существенное влияние электролитов на величины ζ и $\langle \Delta \gamma \rangle$ наблюдается после изменения знака электрокинетического потенциала, как видно из рис. 3 и 5. Такое изменение связано высокими адсорбционными потенциалами многозарядных противоионов, что приводит к их сверхэквивалентной адсорбции в Штерновском слое [22]. Отметим, что увеличение заряда противоиона приводит к смещению положения ИЭТ от 1 до 0.5 $\mu\text{моль/л}$. При переходе ζ через ИЭТ по мере роста концентрации электролита происходит и изменение знака заряда диффузного слоя от положительных значений к отрицательным. По-видимому, при $\zeta > 0$ многозарядные ионы в диффузной части ДЭС практически отсутствуют. Полученные экспериментальные зависимости указывают на то, что в исследованных системах преобладающая часть противоионов находится в плотной части ДЭС, имеет в нем малые коэффициенты диффузии и не влияет на поляризацию частиц в переменном электрическом поле.

ВЫВОДЫ

1. Электрокинетический потенциал и поляризуемость частиц WO_3 в гидрозолях WO_3 определяются отношением концентрации многовалентных ионов в золе к объемной доле в них частиц при низкой концентрации электролита. Это указывает на то, что

многовалентные ионы при низкой их концентрации практически полностью адсорбируются частицами.

2. Определенные электрооптическим методом значения анизотропии поляризуемости частиц слабо зависят от концентрации электролита в золях. Их значения малы и близки к значениям, соответствующим анизотропии поляризуемости частиц, не обладающих двойным электрическим слоем. Это указывает на малую долю подвижных ионов в двойном электрическом слое частиц, способных влиять на поляризуемость и анизотропию поляризуемости этих частиц.

3. Наблюдается слабая зависимость поляризуемости частиц от частоты электрического поля в области частот до 10 кГц и практически ее отсутствие в области частот более 50 кГц, в которой должна наблюдаться дисперсия диффузной части ДЭС. Это указывает на то, что диффузная часть ДЭС частиц слабо выражена.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование частиц и их поверхности проводилось с использованием оборудования Научного парка СПбГУ в рамках проекта № АААА-А19-119091190094-6. Авторы благодарны сотрудникам Научного парка за оказанную поддержку.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Санкт-Петербургского государственного университета. 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. Патрушева Т.Н., Марченкова С.Г., Кротова И.В., Логунова Т.В., Холькин А.И. Прозрачные оксидные пленки для защиты продуктов питания от световых излучений // Химическая технология. 2020. Т. 21. № 11. С. 491–497.
2. Wu C.M., Naseem S., Chou M.H., Wang J.H., Jian Y.Q. Recent advances in tungsten-oxide-based materials and their applications // Front. Mater. 2019. V. 6. P. 49.
<https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00049>

3. Гайдук Ю.С., Савицкий А.А., Стрижаков Д.А., Репутская О.Г., Таратын И.А. Газочувствительная композиция оксида вольфрама с многостенными углеродными нанотрубками // Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук. 2016. № 1. С. 12.
4. Бахтин А.С., Любомирский Н.В., Бахтина Т.А., Николаенко В.В., Гавриш В.М. Исследования повышения фотокаталитической активности диоксида титана за счет применения оксида вольфрама (VI) // Строительство и техногенная безопасность. 2021. № 22 (74). С. 67.
<https://doi.org/10.37279/2413-1873-2021-22-67-78>
5. Wang S.J., Wang M.C., Chen S.F., Li Y.H., Shen T.S., Bor H.Y., Wei C.N. Electrical and physical characteristics of WO₃/Ag/WO₃ sandwich structure fabricated with magnetic-control sputtering metrology // Sensors. 2018. V. 18. № 9. P. 2803.
<https://doi.org/10.3390/s18092803>
6. Ghasemi L., Jafari H. Morphological characterization of tungsten trioxide nanopowders synthesized by sol-gel modified Pechini's method // Mater. Res. 2017. V. 20. P. 1713.
<https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017-0467>
7. Li W., Zhang X., Chen X., Zhao Y., Wang L., Li D., Li X., Chen M., Zhao J., Li Y. Preparation and performance of fast-response ITO/Li-NiO/Li-WO₃/ITO all-solid-state electrochromic devices by evaporation method // Mater. Lett. 2020. V. 265. P. 127464.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127464>
8. Dubey P., Sadanand Rai S., Pandey B.K., Dwivedi D.K. Simulation engineering of heterojunction colloidal quantum dot-solar cell using tungsten trioxide (WO₃) as an electron transport layer // In Advances in VLSI, Communication, and Signal Processing: Select Proceedings of VCAS 2021. Singapore: Springer Nature Singapore. 2022. V. 911. P. 223–231.
https://doi.org/10.1007/978-981-19-2631-0_20
9. Mushtaq K., Chou P.M., Lai C.W. Review on the synthesis methods of nano-tungsten oxide dihydrate colloid // MATEC Web of Conferences. 2021. V. 335. P. 16.
<https://doi.org/10.1051/mateconf/202133503008>
10. Li Y.M., Hibino M., Miyayama M., Kudo T. Proton conductivity of tungsten trioxide hydrates at intermediate temperature // Solid State Ion. 2000. V. 134. № 3–4. P. 271–279.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00759-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00759-1)
11. Williams D.E., Aliwell S.R., Pratt K.F., Caruana D.J., Jones R.L., Cox R.A., Halsall J. Modelling the response of a tungsten oxide semiconductor as a gas sensor for the measurement of ozone // Meas. Sci. Technol. 2002. V. 13. № 6. P. 923.
<https://doi.org/10.1088/0957-0233/13/6/314>
12. Chai Y., Ha F.Y., Yam F.K., Hassan Z. Fabrication of tungsten oxide nanostructure by sol-gel method // Procedia Chem. 2016. V. 19. P. 113–118.
<https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.123>
13. Ahmadian H., Tehrani F.S., Aliannezhadi M. Hydrothermal synthesis and characterization of WO₃ nanostructures: effects of capping agent and pH. Materials // Research Express. 2019. V. 6. № 10. P. 105024.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab3826>
14. Zheng H., Ou J.Z., Strano M.S., Kaner R.B., Mitchell A., Kalantar-zadeh K. Nanostructured tungsten oxide—properties, synthesis and applications // Adv. Funct. Mater. 2011. V. 21. № 12. P. 2175–2196.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201002477>
15. Yang T., Zhang Y., Cai Y., Tian H. Effect of processing parameters on anodic nanoporous tungsten oxide film structure and porosity for hydrogen detection // J. Mater. Res. 2014. V. 29. P. 166–174.
<https://doi.org/10.1557/jmr.2013.369>
16. Александров А.В., Гаврилова Н.Н. Влияние условий синтеза на коллоидно-химические свойства гидрозоль триоксида вольфрама // Успехи в химии и химической технологии. 2013. Т. 27. № 2 (142). С. 47–55.
17. Александров А.В., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. Синтез золь гидратированного оксида вольфрама (VI) методом пептизации // Коллоидный журнал, 2017. Т. 79. № 2. С. 115–123.
<https://doi.org/10.7868/S0023291217020021>
18. Syrek K., Zaraska L., Zych M., Sulka G.D. The effect of anodization conditions on the morphology of porous tungsten oxide layers formed in aqueous solution // J. Electroanal. Chem. // 2018. V. 29. P. 106–115.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.09.054>
19. Yan A., Xie C., Zeng D., Cai S., Hu M. Synthesis, formation mechanism and sensing properties of WO₃ hydrate nanowire netted-spheres // Mater. Res. Bull. 2010. V. 45. № 10. P. 1541–1547.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2010.05.026>
20. Mardare C.C., Hassel A.W. Review on the versatility of tungsten oxide coatings // Phys. Status Solidi A. 2019. V. 216. № 12. P. 1900047.
<https://doi.org/10.1002/pssa.201900047>
21. Chai Y., Ha F.Y., Yam F.K., Hassan Z. Fabrication of tungsten oxide nanostructure by sol-gel method // Procedia Chem. 2016. V. 19. P. 113–118.
<https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.123>
22. Lyklema J. The electrical double layer on oxides // Croatica Chemica Acta, 1971. V. 43. № 4. P. 249–260.
23. Lyklema J., Fokkink L.G. J., De Keizer A. Interfacial electrochemistry of oxides: Recognition of common principles // Interfaces in Condensed Systems. 1990. V. 83. P. 46–51. Steinkopff.
<https://doi.org/10.1007/BFb0116241>
24. Петров Ю.Ю., Аввакумова С.Ю., Сидорова М.П., Ермакова Л.Э., Меркушев О.М. Электроповерхностные свойства оксида вольфрама (VI)

- в растворах электролитов // Коллоидный журнал. 2010. Т. 72. № 5. С. 660.
25. Петров Ю.Ю., Аввакумова С.Ю., Сидорова М.П., Ермакова Л.Э., Войтылов В.В., Войтылов А.В. Устойчивость дисперсий оксида вольфрама (VI) в растворах электролитов. // Коллоидный журнал. 2011. Т. 73. № 6. С. 835.
 26. Вукс М.Ф. Электрические и оптические свойства молекул и конденсированных сред. Ленинград: Изд-во ЛГУ. 1984.
 27. Spartakov A.A., Trusov A.A., Voitylov A.V., Vojtylov V.V. Electro-optics of polydisperse colloids // Molecular and Colloidal Electro-Optics. V. 134. CRC Press. 2016. P. 193–227.
<https://doi.org/10.1201/9781420009859-8>
 28. Толстой Н.А., Спартакос А.А., Трусов А.А., Хилько Г.И. Электрооптические свойства лиофобных коллоидов. 4. Новое доказательство существования жесткого электрического дипольного момента коллоидных частиц. Оценка величины и направления диполя // Коллоид. Журнал. 1966. Т. 28. С. 881.
 29. Бабаджанянц Л.К., Войтылов А.В., Войтылов В.В., Трусов А.А. Анализ полидисперсности макромолекулярных и нанодисперсных систем электрооптическими методами // Высокомолекулярные соединения. Серия С. 2010. Т. 52. № 7. С. 1329–1340.
 30. Shilov V.N., Borkovskaia Yu.B., Budankova S.N. Thin double layer theory of the wide-frequency range dispersion of the polarizability of nonconducting spheroidal particles // Molecular and Colloidal Electro-Optics. Surfactant science series. V. 134. CRC Press. 2016. P. 39–58.
<https://doi.org/10.1201/9781420009859-3>
 31. Ван де Хюлст Г. Рассеяние света малыми частицами М: Наука. 1961.
 32. Везо О.С., Войтылов А.В., Войтылов В.В., Петров М.П., Трусов А.А. Электрооптический метод исследования коагуляции нанодисперсных систем. Образование агрегатов частиц графита в водных электролитах // Оптика и спектроскопия. 2020. Т. 128. № 6. С. 713–721.
<https://doi.org/10.21883/OS.2020.06.49401.22-20>
 33. Petrov M.P., Shilov V.N., Trusov A.A., Voitylov A.V., Vojtylov V.V. Electro-optic research of polarizability dispersion in aqueous polydisperse suspensions of nanodiamonds // Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 2016. V. 506. P. 40–49.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.05.087>
 34. Везо О.С., Войтылов А.В., Войтылов В.В., Петров М.П., Трусов А.А. Рефракция гидрозолей с частицами состава алмаз/аморфный углерод // Коллоид. журн. 2024. Т. 86. № 2. С. 153–161.
<https://doi.org/10.31857/S0023291224020014>
 35. Вольфрама оксиды. Химическая энциклопедия, под. ред. Кнунянца И.Л., Т. 1. С. 421. М.: «Советская энциклопедия», 1988.
 36. Stoimenova M. The universal electro-optic response of charged colloids in low electrolyte suspensions // J. Colloid Interface Sci. 2008. V. 323. № 2. P. 274–281.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.04.004>
 37. Thurston G.B., Bowling D.I. The frequency dependence of the Kerr effect for suspensions of rigid particles. // J. Colloid Interface Sci. 1969. V. 30. № 1. P. 34–45.
[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(69\)90376-2](https://doi.org/10.1016/0021-9797(69)90376-2)

MULTIVALENT IONS INFLUENCE ON ELECTRICAL PROPERTIES OF TUNGSTEN (VI) OXIDE PARTICLES SURFACE IN HYDROSOLS

O. S. Vezo, A. V. Voitylov, V. V. Vojtylov, L. E. Ermakova, M. P. Petrov, A. A. Trusov

In this work, electro-optical and electrophoretic studies of hydrosols containing tungsten (VI) oxide nanoparticles were carried out. The influence of multivalent ions (tetravalent thorium cation and trivalent lanthanum cation) on the zeta potential and polarizability of tungsten (VI) oxide particles was determined. The dispersion dependences of the polarizability of tungsten (VI) oxide particles have been studied. A strong dependence of the electrokinetic potential and a weak dependence of the polarizability of particles on the concentration of thorium and lanthanum cations in the sol were observed. The polarizability of particles was low and weakly depended on the frequency of the field which polarizes the particles. This is not typical for colloidal particles, the thickness of the dense part of the electrical double layer of which is comparable with the size of the molecules, and the polarization of the electrical double layer is determined by its diffuse part. The results obtained allowed us to conclude that for tungsten (VI) oxide particles in the studied concentration range, the predominant fraction of multiply charged counterions is located in the dense part of the electrical double layer, which is associated with their high adsorption potentials.

Keywords: tungsten oxide, electrokinetic potential, particle polarizability, ion adsorption, Stern layer

УДК 541.18

СОЛЮБИЛИЗАЦИЯ ГИДРОФОБНЫХ ПРЕПАРАТОВ АССОЦИАТАМИ КАТИОННОГО ГЛИЦЕРОЛИПИДА И СОЗДАНИЕ НА ТАКИХ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ТЕМПЛАТАХ МЕЗОПОРИСТЫХ ЧАСТИЦ-КОНТЕЙНЕРОВ

© 2024 г. О. В. Дементьева^{1,*}, Е. М. Шишмакова¹, А. В. Ивченко¹, М. С. Стальцов²,
А. А. Маркова³, В. М. Рудой¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
Ленинский пр., 31, Москва, 119071 Россия

²Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»
Каширское ш., 31, Москва, 115409 Россия

³Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119334 Россия
*e-mail: dema_ol@mail.ru

Поступила в редакцию 30.06.2024 г.
После доработки 02.08.2024 г.
Принята в печать 04.08.2024 г.

Продemonстрирована возможность использования ассоциатов катионного глицеролипида (КГЛ) иодида гас-N-{4-[(2-этокси-3-октадецилоксипроп-1-ил)оксикарбонил]бутил}-N'-метилимидазолия, обладающего выраженным противоопухолевым действием, для солюбилизации двух гидрофобных биологически активных соединений (куркумина и капсаицина) и в качестве темплата при золь–гель синтезе мезопористых частиц-контейнеров из кремнезема (МЧК). Определены термодинамические характеристики солюбилизации, и показано, что она способствует значительному повышению растворимости обоих гидрофобных препаратов в воде. Гидролитическая конденсация тетраэтоксисилана в присутствии ассоциатов КГЛ, содержащих куркумин либо капсаицин, приводит к получению МЧК, характеризующихся узким распределением по размеру и высоким содержанием капсулируемых препаратов. Такое совмещение стадий синтеза и загрузки МЧК представляет несомненный интерес применительно к нанокапсулированию катионных глицеролипидов (в том числе в сочетании с другими препаратами).

Ключевые слова: мезопористые частицы кремнезема, темплатный золь–гель синтез, солюбилизация, доставка лекарственных препаратов

DOI: 10.31857/S0023291224060045, **EDN:** VLNQNQ

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время все более актуальной становится проблема борьбы с различными злокачественными новообразованиями (опухоллями). Основными консервативными способами их лечения являются лучевая терапия и химиотерапия. Каждый из них имеет свои достоинства и недостатки. При этом, как свидетельствуют данные лабораторных исследований и результаты клинических испытаний, использование только одного вида терапии, как правило, не приводит к полному выздоровлению, поскольку опухолевая ткань может содержать популяции злокачественных клеток, устойчивых к монотерапии и склонных к метастазированию [1–3]. Поэтому в последние годы

значительное внимание сосредоточено на перспективах применения так называемой мультимодальной терапии опухолей [3]. Она основана на комбинации нескольких терапевтических подходов и/или использовании двух и более лекарственных препаратов. Такое сочетанное воздействие способствует повышению эффективности лечения гипоксических и склонных к метастазированию новообразований, в том числе обладающих множественной лекарственной устойчивостью (МЛУ). Еще одним способом преодоления МЛУ, снижающей эффективность химиотерапии, является использование различных (нано)систем капсулирования и доставки лекарственных препаратов [3–7]. Частицы-контейнеры могут накапливаться в опухоли благодаря эффекту повышенной

проницаемости ее кровеносных и лимфатических сосудов, обусловленному их дефектностью. Такая пассивная адресная доставка приводит к локализации лекарства непосредственно в опухолевых клетках, что не только способствует их гибели, но и снижает токсическую нагрузку на здоровые ткани.

В качестве контейнеров-носителей лекарственных препаратов могут быть использованы как органические структуры (липосомы, дендримеры и др.), так и неорганические (частицы металлов, их оксидов, полупроводников и других материалов) [3–11]. Особый интерес, на наш взгляд, представляют мезопористые частицы кремнезема (МЧК). Они обладают уникальным комплексом свойств: низкой токсичностью, биосовместимостью и биоразлагаемостью, большой удельной поверхностью и упорядоченной системой пор [3, 6, 12–14]. Размеры пор МЧК можно регулировать в широком диапазоне, что позволяет загружать в них молекулы разного размера, включая малые интерферирующие РНК, активно применяющиеся при генной терапии опухолей [6, 15]. Еще одним преимуществом использования МЧК является возможность управлять скоростью выхода загруженного функционального соединения в окружающую среду. Это достигается путем модификации поверхности МЧК стимулотропным соединением (см., например, обзоры [3, 6] и приведенные в них ссылки) или за счет регулирования гидролитической устойчивости их кремнеземной матрицы [6, 13, 16, 17].

Практически единственным на сегодняшний день способом получения МЧК является золь–гель синтез на мицеллах инертных (т.е. играющих только структурообразующую роль) [6] или функциональных ПАВ (например, ингибиторов коррозии и биологически активных соединений) [13, 18–21]. Использование функциональных ПАВ в качестве темплатирующих агентов позволяет совмещать стадии синтеза и загрузки МЧК. При этом, как показывают результаты наших исследований [13, 20], обеспечивается высокая емкость МЧК по загружаемому препарату (до 1 г и более в расчете на 1 г SiO_2) и появляется возможность регулировать скорость его выхода в окружающую среду без какой-либо дополнительной модификации частиц. Еще одним преимуществом такого одностадийного метода синтеза и загрузки МЧК является возможность капсулирования в них сразу двух целевых соединений. Она основана на способности мицелл ПАВ солюбилизовать гидрофобные соединения и может быть использована для одновременной доставки по одному и тому же “адресу” двух (и более¹) лекарственных препаратов, что весьма важно с точки зрения борьбы с МЛУ опухолей и патогенных

микроорганизмов. О перспективности этого подхода свидетельствуют как результаты работы Хе с соавт., посвященной синтезу МЧК на мицеллах инертного ПАВ бромид цетилтриметиламмония с солюбилизованным противораковым препаратом камптотецином [7], так и наши данные [22–24]. Показано, в частности, что катионы темплатирующего ПАВ могут способствовать повышению чувствительности патологических клеток по отношению к загруженному в МЧК гидрофобному препарату [7].

На наш взгляд, описанный одностадийный метод синтеза и загрузки МЧК представляет значительный интерес с точки зрения капсулирования катионных глицеролипидов, обладающих противоопухолевым действием [25]. На сегодняшний день для доставки таких соединений в опухоль, как правило, используют липосомы, основные недостатки которых – низкие механическая стабильность и емкость [26]. Лишенные этих недостатков МЧК могут послужить серьезной альтернативой липосомам.

В данной работе мы анализируем возможность золь–гель синтеза МЧК, содержащих два функциональных соединения, с использованием ассоциатов катионного глицеролипида (КГЛ) – иодида гас-N-{4-[(2-этокси-3-октадецилоксипроп-1-ил)оксикарбонил]бутил}-N'-метилимидазолия в качестве темплата. При этом одной из основных задач является изучение особенностей солюбилизации в ассоциатах КГЛ гидрофобных природных соединений куркумина и капсаицина, обладающих выраженным противоопухолевым действием [27, 28]. При этом, согласно имеющимся в литературе данным (см., например, обзор [27]), они могут не только выступать в качестве цитостатиков, но и способствовать повышению эффективности других видов терапии (в первую очередь лучевой), что весьма важно с точки зрения борьбы с МЛУ опухолей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В экспериментах использовали тетраэтоксисилан (ТЭОС), фторид аммония, куркумин и капсаицин (все реагенты марки ACS Reagent, Sigma Aldrich). Катионный глицеролипид был синтезирован в Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова по описанной в [29] схеме. Структурные формулы лекарственных соединений представлены на рис. 1. Растворителями служили свежеперегнанный этанол и дистиллированная вода, дополнительно деионизованная на установке Arium 611 (Sartorius, Германия).

Солюбилизация гидрофобных соединений в ассоциатах КГЛ

Исследование солюбилизации гидрофобных препаратов в ассоциатах КГЛ проводили в нейтральной

¹ Реализовать такой вариант можно, например, используя в синтезе МЧК либо смешанные мицеллы двух лекарственных препаратов, содержащие солюбилизованный третий, либо мицеллы одного препарата с солюбилизованными двумя другими. Однако пока такие эксперименты, насколько нам известно, не проводились.

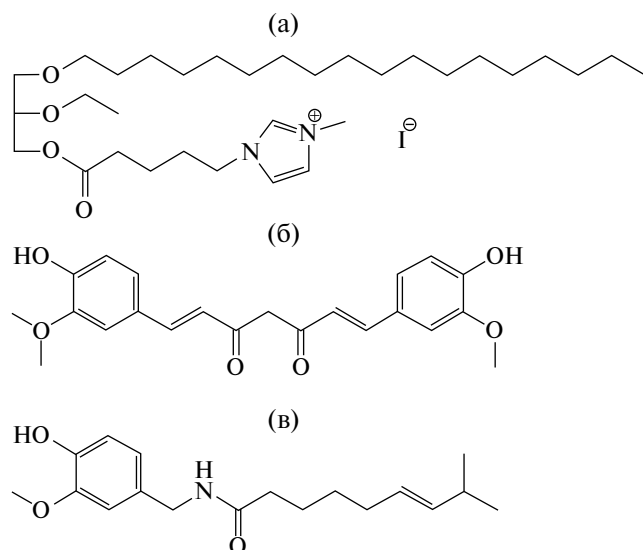


Рис. 1. Структурные формулы катионного глицеролипида (а), куркумина (б) и капсаицина (в).

среде по описанной ранее схеме [30]. Для этого к серии водных растворов КГЛ с концентрацией от 0.03 до 1.5 мМ добавляли куркумин или капсаицин из расчета 1.25 мг/мл и выдерживали каждую из систем при 25°C и непрерывном перемешивании в течение 24–48 ч. Через определенные промежутки времени из них отбирали пробы и подвергали их центрифугированию для отделения несолюбилизованного гидрофобного вещества. Надосадочные жидкости разбавляли этанолом в 10–100 раз и регистрировали их спектры поглощения. Количества обоих солюбилизованных препаратов определяли по предварительно построенным калибровочным зависимостям оптической плотности соответствующих растворов от их концентрации. Аналогичную схему использовали для оценки растворимости куркумина и капсаицина в воде и гексане [30].

Синтез МЧК на темплате из ассоциатов КГЛ, содержащих гидрофобный солюбилизиат

Синтез МЧК проводили следующим образом. В 25 мл водного раствора КГЛ (1.5 мМ) с солюбилизованным куркумином или капсаицином при интенсивном перемешивании внесли 2 мл водного раствора NH_4F (25 мг/мл). В полученную смесь порциями по 50 мкл с интервалами в 5 мин ввели 1 мл спиртового раствора ТЭОС (15 об. %). Реакционную смесь перемешивали в течение суток при 25°C. Затем МЧК осадили центрифугированием (45 мин при 14 000 об/мин) и отделили надосадочную жидкость, а осадок редиспергировали в дистиллированной воде. Процедура осаждения/редиспергирования выполнили еще два раза, после чего осадок разделили на две части. Одну из них сушили в вакуумном шкафу до постоянной массы и анализировали методами ИК-спектроскопии и термогравиметрии, а вторую

редиспергировали в воде или этаноле для исследования структуры МЧК методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР).

Методы

Синтезированные МЧК осаждали из их коллоидных растворов с помощью центрифуги Universal 320R (Hettich, Германия) и затем редиспергировали в воде или спирте с помощью ультразвуковой ванны.

Размеры и структуру МЧК определяли на микроскопе Libra 120 (C. Zeiss, Германия) при ускоряющем напряжении 120 кВ. Для этого каплю коллоидного раствора помещали на медную сеточку, покрытую формваром, выдерживали 1 мин и затем удаляли фильтровальной бумагой.

Содержание темплатирующих соединений в МЧК на качественном уровне оценивали с помощью ИК-фурье-спектрометра Nicolet 380 (Thermo Electron Corp., США). Спектры регистрировали в режиме диффузного отражения в диапазоне волновых чисел 400–4000 см^{-1} ; число сканирований равнялось 640.

Емкость МЧК определяли путем термогравиметрического анализа (ТГА). Эксперименты проводили на приборе TGA Q500 (TA Instruments, США) в открытых платиновых тиглях в атмосфере аргона в температурном диапазоне от 25 до 600°C; скорость нагрева составляла 10°C/мин. Образцы для ТГА предварительно высушивали при комнатной температуре в вакуумном шкафу VD23 (Binder, Германия) до постоянной массы.

Спектры поглощения растворов гидрофобных соединений, в том числе солюбилизованных в ассоциатах КГЛ, измеряли с помощью двухлучевого спектрофотометра Evolution 300 (Thermo Electron Corp., США) в диапазоне длин волн 190–600 нм, используя кварцевые кюветы с длиной оптического пути 1 см. В луч сравнения помещали кювету с этанолом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

КГЛ, формула которого представлена на рис. 1а, обладает ярко выраженным противораковым действием [25, 29, 31]. Так, согласно данным [29], концентрация полумаксимального ингибирования (IC_{50}) по отношению к клеткам лейкоза человека K562 составляет 18 мкМ. При этом в отличие от референсного фосфат-содержащего глицеролипида эдельфозина данный КГЛ практически не вызывает гемолиз в концентрациях, достаточных для гибели опухолевых клеток при сохранении сопоставимой противоопухолевой активности [31]. Кроме того, этот КГЛ относится к классу катионных ПАВ с достаточно высоким значением гидрофильно-липофильного баланса (16.075). Характер ассоциации его молекул в водных растворах с концентрацией, превышающей

критическую концентрацию ассоциации (ККА), сильно зависит от температуры и ионной силы. Так, основным типом ассоциатов, формирующихся в де-ионизованной воде при 25°C, являются везикулы диаметром 500 нм [32]. Повышение температуры или ионной силы раствора приводит к практически полному их разрушению и образованию мицелл диаметром около 5 нм. Отметим, что использование КГЛ в качестве темплатирующего агента при синтезе МЧК позволяет получать частицы с различными размером и структурой [32, 33]. Как будет показано ниже, этот глицеролипид может и достаточно эффективно солюбилизовать различные гидрофобные соединения.

Солюбилизация куркумина и капсаицина в ассоциатах КГЛ

Структурные формулы куркумина и капсаицина приведены на рис. 1б и 1в. Эти природные гидрофобные соединения имеют низкую растворимость в воде, равную, согласно нашим данным, примерно 8 мкМ и 0.25 мМ соответственно, но достаточно хорошо растворяются в этаноле. Характерные спектры поглощения обоих полифенолов в этом спирте и соответствующие концентрационные зависимости оптической плотности (D) их растворов, использованные в качестве калибровочных, приведены на рис. 2.

Солюбилизацию гидрофобных препаратов в ассоциатах КГЛ проводили по описанной выше схеме. Для этого избыток препарата добавляли в водный раствор КГЛ и выдерживали систему в течение заданного времени, периодически отбирая пробы. Концентрацию куркумина (C_{curc}) и капсаицина (C_{caps}), перешедших в раствор, определяли спектрофотометрически.

Кинетические кривые солюбилизации этих двух гидрофобных соединений в ассоциатах КГЛ приведены на рис. 3. Видно, что в обоих случаях процесс протекает достаточно быстро и равновесное значение растворимости достигается уже за 3–5 ч. По мере увеличения концентрации КГЛ содержание обоих препаратов в воде возрастает. В то же время можно предположить, что характер их солюбилизации несколько различается. Это особенно заметно в диапазоне концентраций КГЛ 0.03–0.15 мМ, соответствующем примерно 1.5–7.5 ККА. Для куркумина в этом концентрационном диапазоне глицеролипида наблюдается монотонное увеличение растворимости (рис. 3а), тогда как содержание капсаицина изменяется очень слабо (рис. 3б). Значительное увеличение его растворимости имеет место только при использовании 1.5 мМ раствора КГЛ. На наш взгляд, такое различие может быть обусловлено разным взаимодействием катионов КГЛ с этими гидрофобными полифенолами (см. ниже).

Изотермы солюбилизации куркумина и капсаицина в ассоциатах КГЛ приведены на рис. 4. В случае

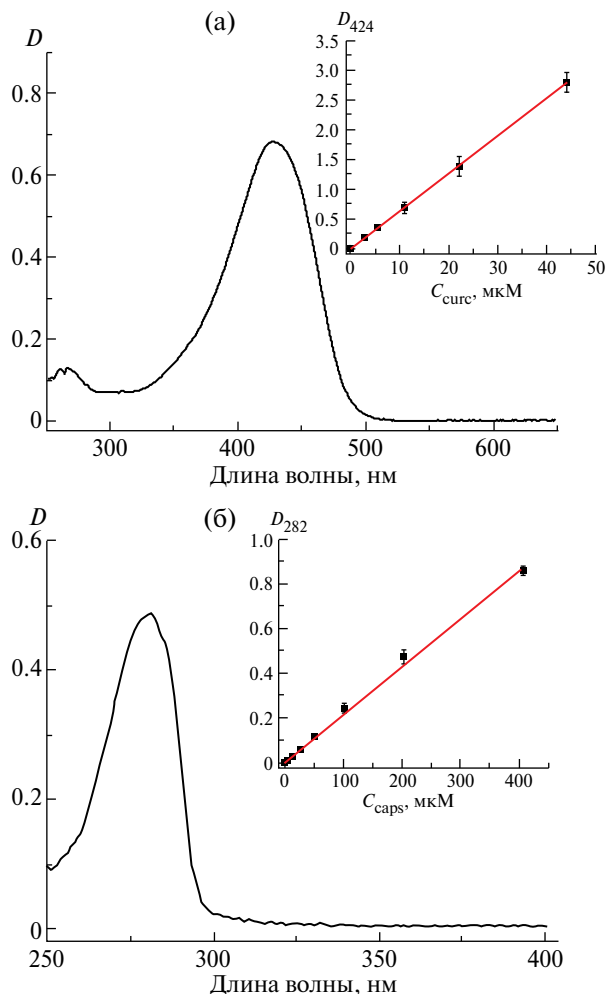


Рис. 2. Характерные спектры поглощения куркумина (а) и капсаицина (б) в этаноле. На вставках приведены соответствующие калибровочные зависимости.

капсаицина изотерма линейна во всем исследованном диапазоне концентраций КГЛ (рис. 4а). Согласно [34], это указывает на неизменность формы ассоциатов глицеролипида. В свою очередь, для куркумина линейен лишь начальный участок изотермы (рис. 4б). В случае же сравнительно концентрированных растворов КГЛ (1.5 мМ или 75 ККА) солюбилизация куркумина, по-видимому, сопровождается изменением формы ассоциатов. Это может быть следствием взаимодействия катионов КГЛ с депротонированными молекулами куркумина.

Действительно, известно, что куркумин представляет собой 1,3-дикетон и склонен к кето-енольным превращениям. В водной среде он существует преимущественно в енольной форме [35], которая может легко депротонироваться с отщеплением до трех протонов (соответствующие значения pK_a составляют примерно 8.3, 9.8 и 10.5 [36]). При этом по аналогии с результатами, полученными при изучении солюбилизации куркумина в мицеллах катионных ПАВ [30], можно ожидать, что его ионизированные молекулы

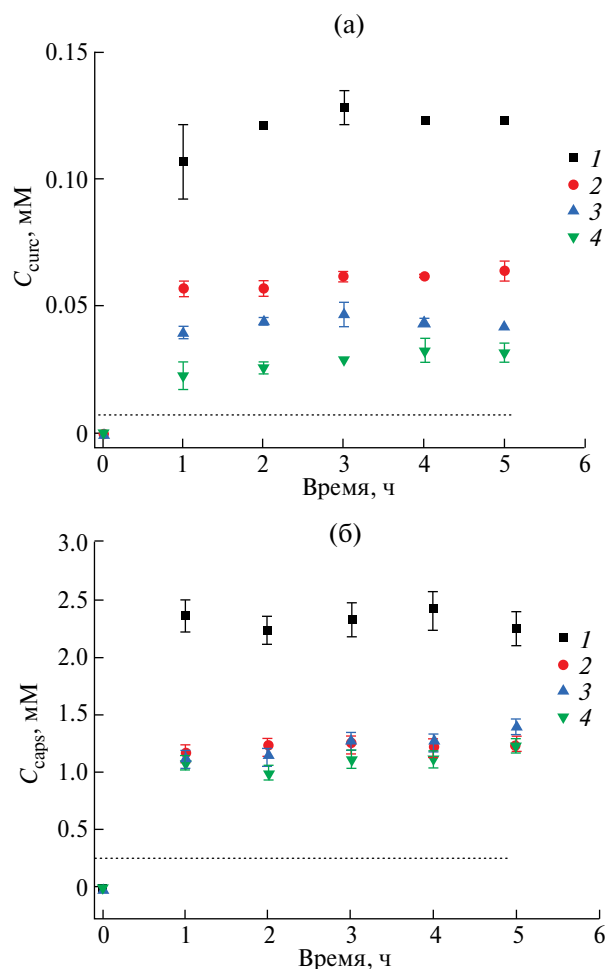


Рис. 3. Кинетические кривые солюбилизации куркумина (а) и капсаицина (б) в водных растворах КГЛ с концентрацией 1.5 (1), 0.15 (2), 0.075 (3) и 0.03 мМ (4). Пунктиром показана равновесная растворимость обоих гидрофобных соединений в воде.

будут локализоваться вблизи головных групп молекул КГЛ, образующих ассоциаты, частично нейтрализуя их положительный заряд, обусловленный наличием имидазольного фрагмента. Это должно приводить к уменьшению электростатического отталкивания головных групп КГЛ и способствовать изменению формы его ассоциатов и, как следствие, отклонению формы изотермы солюбилизации куркумина от линейной (рис. 4б).

В то же время капсаицин способен проявлять как кислотные, так и основные свойства из-за наличия в составе его молекулы фенольной и аминогруппы. При этом по разным данным переход капсаицина в анионную форму происходит в диапазоне значений pH от 9.75 до 10.1 [37, 38], тогда как в нейтральной среде доля ионизированных молекул пренебрежимо мала [39]. Как следствие, электростатическое взаимодействие капсаицина с головными группами КГЛ не имеет места, и ассоциаты глицеролипида

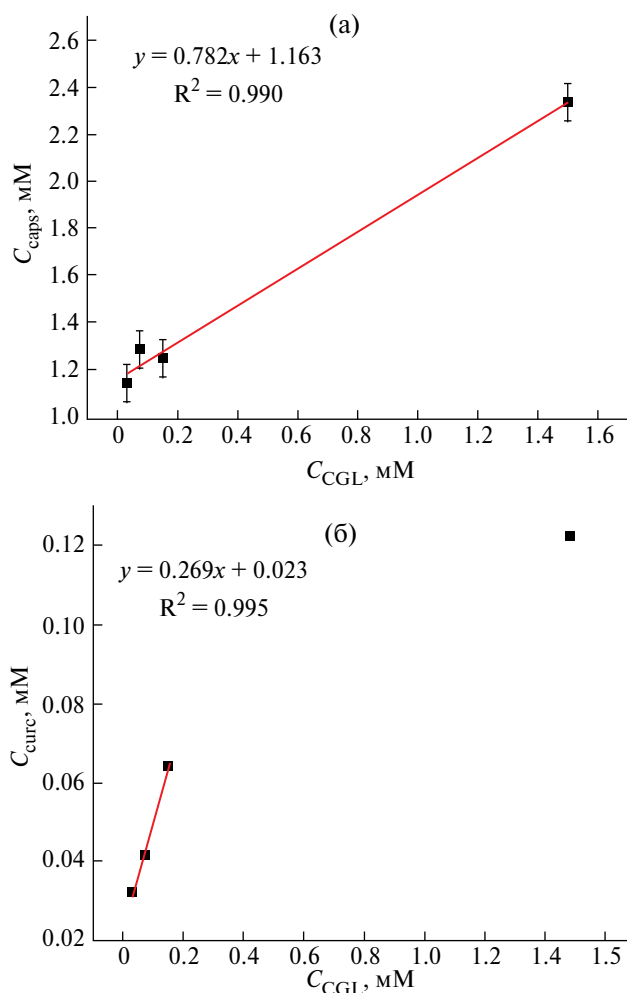


Рис. 4. Изотермы солюбилизации капсаицина (а) и куркумина (б) в ассоциатах КГЛ.

сохраняют исходную форму во всем использованном нами диапазоне его концентраций.

Для определения термодинамических параметров солюбилизации обоих полифенолов использовали области изотерм, хорошо описываемые линейным уравнением вида: $y = ax + b$. Параметр a — это значение солюбилизационной емкости (E) мицеллы (ассоциата КГЛ), т.е. соотношение в ней числа молекул солюбилизата (N_s) и солюбилизирующего ПАВ (N_{CGL}) [34]:

$$E = N_s / N_{\text{CGL}}. \quad (1)$$

Мольные доли куркумина и капсаицина в ассоциатах (χ_m) и в водной фазе (χ_w) были рассчитаны по следующим формулам:

$$\chi_m = N_s / (N_s + N_{\text{CGL}}) = E / (E + 1), \quad (2)$$

$$\chi_w \approx S_w / C_w \approx S_w / 55.5, \quad (3)$$

где S_w – растворимость куркумина и капсаицина в воде, значения которой равны 8×10^{-6} и 2.48×10^{-4} М соответственно, C_w – концентрация воды в растворе катионного глицеролипида с концентрацией, равной его ККА (55.5 М при 22°C)².

Коэффициент распределения (K_d) солюбилизата между мицеллярной псевдофазой (ассоциатами КГЛ) и водой и стандартную энергию Гиббса солюбилизации определяли по формулам:

$$K_d = \chi_m / \chi_w, \tag{4}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d, \tag{5}$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – температура по абсолютной шкале.

Вычисленные таким образом термодинамические параметры солюбилизации обоих гидрофобных препаратов представлены в табл. 1. В растворы, содержащие ассоциаты КГЛ, переходят значительные количества куркумина и капсаицина, о чем свидетельствуют высокие значения коэффициентов распределения. А большие отрицательные значения стандартной энергии Гиббса солюбилизации говорят о том, что этот процесс термодинамически выгоден.

Отметим, что солюбилизационная емкость ассоциатов КГЛ по куркумину достаточно близка к значениям, полученным ранее при изучении солюбилизации этого гидрофобного полифенола в мицеллах катионных ПАВ [30]. В то же время для капсаицина регистрируется значительно более высокое значение E . На наш взгляд, такой результат может быть обусловлен способностью молекул капсаицина солюбилизироваться не только в палисадном слое ассоциатов КГЛ, но и на их поверхности (т.е. на границе с водой). На такую возможность указывают, в частности, результаты работ [40, 41], посвященных солюбилизации ибупрофена и эритромицина в мицеллах различных ПАВ. По мнению авторов, это происходит по механизму образования водородных связей и приводит к значительному повышению солюбилизационной емкости мицелл.

Результаты, представленные в этом разделе, свидетельствуют о том, что использованный нами КГЛ

достаточно эффективно солюбилизует куркумин и капсаицин, обеспечивая значительное (в 10 и более раз) увеличение растворимости этих полифенолов в воде даже при весьма небольшом его содержании в растворе.

МЧК, синтезированные на бифункциональных темплатах

Завершающим этапом работы явилось изучение возможности сборки бифункциональных МЧК на темплатах из ассоциатов КГЛ с солюбилизированным в них куркумином (КГЛ-курк) или капсаицином (КГЛ-капс). Согласно данным ПЭМВР, использованный нами протокол позволил получить на темплатах обоих типов сферические МЧК с узким распределением по размеру. Пористая структура таких частиц полностью идентична наблюдавшейся для МЧК, полученных в аналогичных условиях на «пустых» ассоциатах КГЛ [33], и не зависит от молекулярной структуры использованного гидрофобного солюбилизата. Средний диаметр МЧК, синтезированных на темплатах КГЛ-курк и КГЛ-капс, составил примерно 40 и 30 нм соответственно. В качестве примера на рис. 5 приведена микрофотография МЧК, полученных на темплате КГЛ-капс.

Результаты ИК-фурье-спектроскопии указывают на то, что содержание темплатирующих соединений в мезопористых частицах достаточно высоко (рис. 6). К сожалению, определить количество каждого из них по отдельности невозможно из-за перекрывания основных полос поглощения. Следует отметить, что в спектре МЧК, содержащих капсаицин, отчетливо просматриваются полосы вблизи 1200 и 1150 см⁻¹, обусловленные, по-видимому, наличием фрагмента –CO–NH– в его молекуле. Проявление этих полос на фоне интенсивной полосы вблизи 1090 см⁻¹, отвечающей колебаниям связей Si–O–Si, свидетельствует о высоком содержании капсаицина в МЧК. Это вполне ожидаемо, учитывая высокое содержание этого полифенола в составе гибридного темплата, а также его эффективное встраивание в пористую структуру формирующихся МЧК. Так, спектрофотометрический анализ надосадочной жидкости, отобранной после синтеза МЧК, показал, что в частицы встраивается около 90 масс. % присутствующего в реакционной системе капсаицина.

Таблица 1. Термодинамические параметры солюбилизации куркумина и капсаицина в ассоциатах КГЛ

Гидрофобный препарат	E	K_d	ΔG° , кДж/моль
Куркумин	0.27	1.47×10^6	–34.83
Капсаицин	0.78	9.82×10^4	–28.19

² Учитывая, что значение ККА составляет всего 20 мкМ, речь, по сути, идет о концентрации воды в воде.

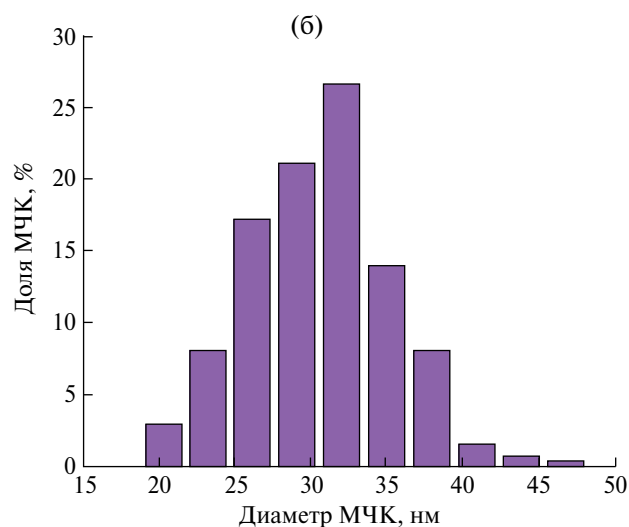
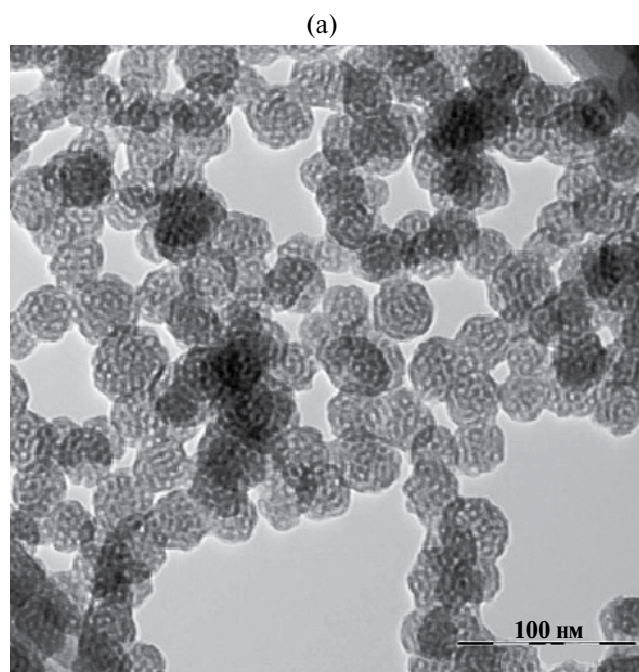


Рис. 5. ПЭМВР-изображение МЧК, синтезированных на темплате КГЛ-капс, и гистограмма распределения частиц по размеру.

В случае куркумина это значение также достаточно велико (~ 95 масс. %). К сожалению, использовать электронную спектроскопию поглощения для оценки количества КГЛ, встроенного в МЧК, невозможно, поскольку для этого соединения характерна лишь одна довольно размытая полоса в коротковолновой области спектра ($\lambda_{\text{max}} \approx 230$ нм [33]). Точное определение ее интенсивности затруднено из-за наложения полос поглощения остальных компонентов системы. С учетом этого для оценки емкости синтезированных МЧК по капсулированным препаратам использовали также термогравиметрию.

На рис. 7 приведены ТГА-кривые для обоих типов МЧК и использованных при их синтезе биологически

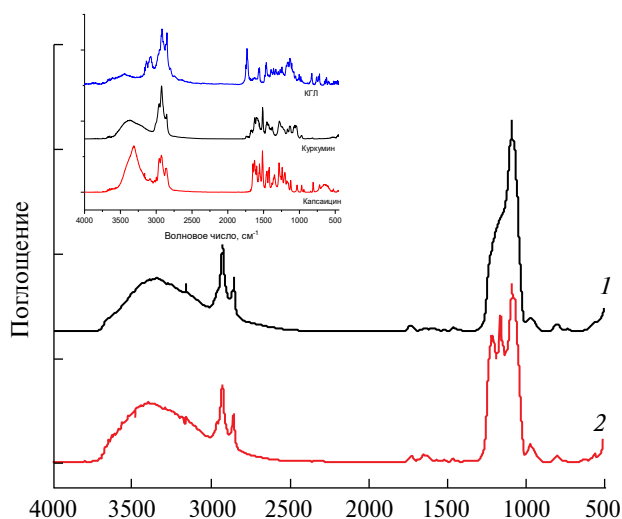


Рис. 6. ИК-фурье-спектры бифункциональных МЧК, синтезированных на темплатах КГЛ-курк (1) и КГЛ-капс (2). На вставке приведены спектры всех темплатирующих соединений.

активных соединений. Прежде всего обращает на себя внимание тот факт, что характер термодеструкции исходных и капсулированных в кремнеземной матрице соединений сильно различается. Такая картина достаточно типична и наблюдается при синтезе МЧК как на инертных, так и на функциональных темплатах (см., например, работы [24, 42] и приведенные в них ссылки). Отметим, что форма ТГА-кривой для МЧК, полученных на темплате КГЛ-курк (кривая 1 на рис. 7), полностью идентична зарегистрированной для МЧК, синтезированных на «пустых» ассоциатах КГЛ [33]. Очевидно, в данном случае основной вклад в потерю массы частицами вносит именно глицеролипид, что неудивительно, поскольку массовое соотношение КГЛ : куркумин в бифункциональном темплате составляет примерно 5.4 : 1. Несмотря на то, что в данном случае в МЧК загружены два препарата, потери массы таким образом в температурном диапазоне их термодеструкции (200–500°C) относительно невелики. Они составляют около 15 масс. % (или 0.18 г в расчете на 1 г SiO_2), что даже несколько меньше, чем для МЧК, не содержащих куркумина [33]. На наш взгляд, такой результат обусловлен особенностями термодеструкции темплатирующих соединений (в первую очередь куркумина). В этой связи напомним, что ТГА проводили в атмосфере аргона. В этом случае в процессе нагрева образца может иметь место карбонизация органических соединений и, как следствие, уменьшение потерь массы. Как следует из анализа ТГА-кривых, представленных на рис. 7, для куркумина этот эффект выражен достаточно сильно, что и приводит к не вполне корректному определению емкости МЧК.

В то же время КГЛ и капсаицин в процессе термообработки разлагаются практически полностью. Для МЧК, синтезированных на таком бинарном темплате, потери массы в диапазоне 250–550°C составили около 35% (примерно 0.5 г в расчете на 1 г SiO₂). Отметим, что наличие в МЧК капсаицина приводит к существенному изменению формы ТГА-кривой по сравнению с зарегистрированной для мезопористых частиц, полученных с использованием только КГЛ. Это достаточно закономерно, если учесть отмеченную выше высокую сольубилизационную емкость ассоциатов КГЛ по этому препарату (табл. 1).

Представленные данные свидетельствуют о том, что использованный катионный глицеролипид может как эффективно сольубилизовать гидрофобные соединения, обеспечивая существенное увеличение их растворимости в воде, так и служить «базовым» темплатирующим агентом при создании бифункциональных частиц-контейнеров из мезопористого кремнезема. Мы полагаем, что в этих двух ипостасях могут выступать и другие глицеролипиды, а получаемые

в результате функциональные структуры на основе МЧК также будут представлять интерес с точки зрения сочетанной терапии различных заболеваний.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ассоциаты (мицеллы) катионного глицеролипида, характеризующегося выраженным противоопухолевым действием, достаточно эффективно сольубилизируют гидрофобные полифенолы куркумин и капсаицин. Формирующиеся в результате структуры могут быть с успехом использованы в качестве гибридных темплатов для синтеза наноразмерных сферических МЧК с узким распределением по размеру и высоким содержанием обоих капсулированных соединений.

Такие МЧК в перспективе способны обеспечить одновременную доставку в патологическую область организма сразу двух лекарственных агентов, создавая условия для их сочетанного действия. Это представляет значительный интерес с точки зрения повышения эффективности химиотерапии и может, в частности, способствовать решению таких сложных проблем онкологии, как МЛУ и метастазирование опухолей, а также снижение токсической нагрузки на здоровые клетки.

БЛАГОДАРНОСТИ

Мы искренне признательны к. х. н. Н.В. Плявник, к. х. н. Н.Г. Морозовой и д. х. н. М.А. Маслову (МИТХТ им. М.В. Ломоносова, РТУ МИРЭА) за предоставление образца катионного глицеролипида.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по заданию Министерства науки и высшего образования РФ.

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. Valastyan S., Weinberg R.A. Tumor metastasis: molecular insights and evolving paradigms // *Cell*. 2011. V. 147. P. 275–292. <https://doi.org/10.1016/j.cell.2011.09.024>
2. Veisheh O., Kievit F.M., Ellenbogen R.G., Zhang M. Cancer cell invasion: treatment and monitoring opportunities in nanomedicine // *Adv. Drug Delivery*

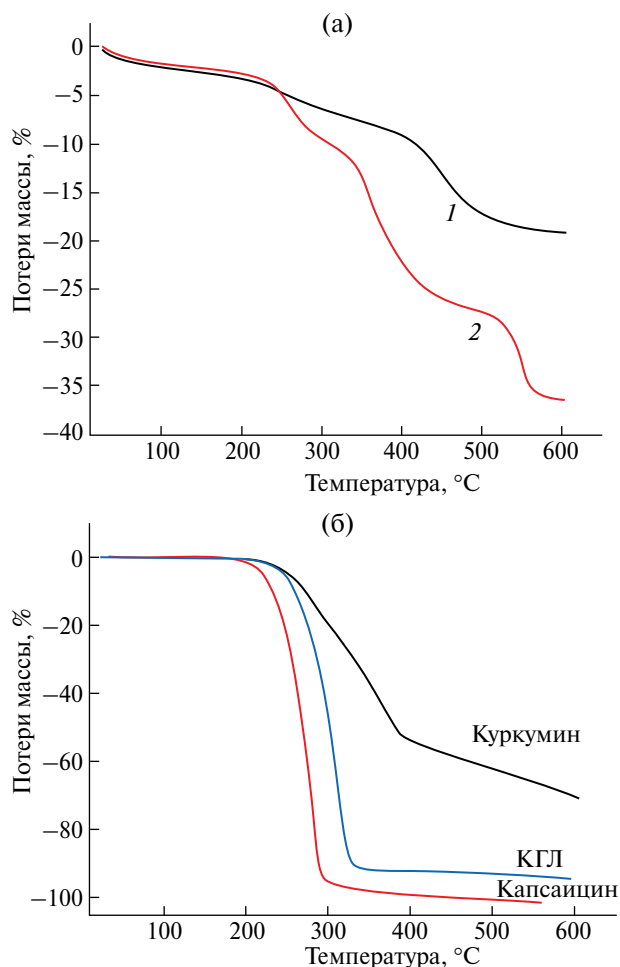


Рис. 7. ТГА-кривые, зарегистрированные для бифункциональных МЧК, синтезированных на темплатах КГЛ-курк (1) и КГЛ-капс (2), а также для индивидуальных темплатирующих соединений.

- Rev. 2011. V. 63. P. 582–596.
<https://doi.org/10.1016/j.addr.2011.01.010>
3. *Fan W., Yung B., Huang P., Chen X.* Nanotechnology for multimodal synergistic cancer therapy // *Chem. Rev.* 2017. V. 117. P. 13566–13638.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00258>
 4. *Piccolo M.T., Menale C., Crispi S.* Combined anticancer therapies: an overview of the latest applications // *Anti-Cancer Agents Med. Chem.* 2015. V. 15. P. 408–422.
<https://doi.org/10.2174/1871520615666150113123039>
 5. *Tsouris V., Joo M.K., Kim S.H., Kwon I.C., Won Y.-Y.* Nanocarriers that enable co-delivery of chemotherapy and RNAi agents for treatment of drug-resistant cancers // *Biotechnol. Adv.* 2014. V. 32. P. 1037–1050.
<https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2014.05.006>
 6. *Feng Y., Liao Z., Li M., Zhang H., Li T., Qin X., Li S., Wu C., You F., Liao X., Cai L., Yang H., Liu Y.* Mesoporous silica nanoparticles-based nanoplatfroms: Basic construction, current state, and emerging applications in anticancer therapeutics // *Adv. Healthcare Mater.* 2023. V. 12. P. 2201884.
<https://doi.org/10.1002/adhm.202201884>
 7. *He Q.J., Gao Y., Zhang L.X., Bu W.B., Chen H.R., Li Y.P., Shi J.L.* One-pot self-assembly of mesoporous silica nanoparticle-based pH-responsive anti-cancer nano drug delivery system // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. P. 15190–15192.
<https://doi.org/10.1039/C1JM13598H>
 8. *Ефимова А.А., Сыбачин А.В.* Стимул-чувствительные системы для доставки лекарств на основе бислойных липидных везикул: новые тенденции // *Коллоид. журн.* 2023. Т. 85. С. 566–582.
<https://doi.org/10.31857/S0023291223600608>
 9. *Tian W.-D., Ma Y.-Q.* Theoretical and computational studies of dendrimers as delivery vectors // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. P. 705–727.
<https://doi.org/10.1039/C2CS35306G>
 10. *Trushina D.B., Akasov R.A., Khovankina A.V., Borodina T.N., Bukreeva T.V., Markvicheva E.A.* Doxorubicin-loaded biodegradable capsules: Temperature induced shrinking and study of cytotoxicity in vitro // *J. Mol. Liq.* 2019. V. 284. P. 215–224.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.152>
 11. *Мищенко Е.В., Гилёва А.М., Марквичева Е.А., Королева М.Ю.* Наноэмульсии и твердые липидные наночастицы с инкапсулированным доксорубицином и тимохиноном // *Коллоид. журн.* 2023. Т. 85. С. 619–628.
<https://doi.org/10.31857/S002329122360058X>
 12. *Sere S., De Roo B., Vervaele M., Gool S.V., Jacobs S., Seo J.W., Locquet J.-P.* Altering the biodegradation of mesoporous silica nanoparticles by means of experimental parameters and surface functionalization // *J. Nanomater.* 2018. P. 7390618.
<https://doi.org/10.1155/2018/7390618>
 13. *Дементьева О.В.* / Мезопористые частицы-контейнеры из кремнезема: новые подходы и новые возможности // *Коллоид. журн.* 2020. Т. 82. С. 523–547.
<https://doi.org/10.31857/S0023291220050031>
 14. *Pal N., Lee J.-H., Cho E.-B.* Recent trends in morphology-controlled synthesis and application of mesoporous silica nanoparticles // *Nanomaterials.* 2020. V. 10. P. 2122.
<https://doi.org/10.3390/nano10112122>
 15. *Chen Y., Chu C., Zhou Y., Ru Y., Chen H., Chen F., He Q., Zhang Y., Zhang L., Shi J.* Reversible pore-structure evolution in hollow silica nanocapsules: Large pores for siRNA delivery and nanoparticle collecting // *Small.* 2011. V. 7. P. 2935–2944.
<https://doi.org/10.1002/sml.201101055>
 16. *Lei Q., Guo J., Noureddine A., Wang A., Wuttke S., Brinker C.J., Zhu W.* Sol–gel-based advanced porous silica materials for biomedical applications // *Adv. Funct. Mater.* 2020. V. 30. P. 1909539.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201909539>
 17. *Lerida-Viso A., Estepa-Fernandez A., García-Fernández A., Martí-Centelles V., Martínez-Manez R.* Biosafety of mesoporous silica nanoparticles; towards clinical translation // *Adv. Drug Delivery Rev.* 2023. V. 201. P. 115049.
<https://doi.org/10.1016/j.addr.2023.115049>
 18. *He Y., Zhang Y., Sun M., Yang C., Zheng X., Shi C., Chang Z., Wang Z., Chen J., Pei S., Dong W., Shao D., She J.* One-pot synthesis of chlorhexidine-templated biodegradable mesoporous organosilica nanoantiseptics // *Colloids Surf. B.* 2020. V. 187. P. 110653.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2019.110653>
 19. *Brezhnev A., Tang F.-K., Kwan C.-S., Basabrain M.S., Tsoi J.K.H., Matinlinna J.P., Neelakantan P., Leung K.C.-F.* One-pot preparation of cetylpyridinium chloride-containing nanoparticles for biofilm eradication // *ACS Appl. Bio Mater.* 2023. V. 6. P. 1221–1230.
<https://doi.org/10.1021/acsabm.2c01080>
 20. *Дементьева О.В., Семилетов А.М., Чиркунов А.А., Рудой В.М., Кузнецов Ю.И.* Золь–гель синтез SiO₂-контейнеров на темплате из мицелл анионного ингибитора коррозии и перспективы создания защитных покрытий на их основе // *Коллоид. журн.* 2018. Т. 80. С. 498–508.
<https://doi.org/10.1134/S0023291218050051>
 21. *Dement'eva O.V., Naumova K.A., Zhigletsova S.K., Klykova, M.V. Somov A.N., Dunaytsev I.A., Senchikhin I.N., Volkov V.V., Rudoy V.M.* / Drug-templated mesoporous silica nanocontainers with extra high payload and controlled release rate // *Colloids Surf., B.* 2020. V. 185. P. 110577.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2019.110577>
 22. *Naumova K.A., Dement'eva O.V., Senchikhin I.N., Rudoy V.M.* Mesoporous silica particles based on complex micelles of poorly water-soluble compounds. One

- simple step to multidrug carriers // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2021. V. 316. 110911.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.110911>
23. Дементьева О.В., Наумова К.А., Шишмакова Е.М., Сенчихин И.Н., Жиглецова С.К., Клыкова М.В., Дунайцев И.А., Козлов Д.А., Рудой В.М. Синтез бифункциональных частиц-контейнеров из кремнезема на мицеллах антисептика с солюбилизированным куркумином и оценка их биологической активности // *Коллоид. журн.* 2021. Т. 83. С. 623–633.
<https://doi.org/10.31857/S0023291221060021>
 24. Shishmakova E.M., Ivchenko A.V., Bolshakova A.V., Staltsov M.S., Urodskova E.K., Grammatikova N.E., Rudoy V.M., Dement'eva O.V. Antibacterial bionanocomposites based on drug-templated bifunctional mesoporous silica nanocontainers // *Pharmaceutics*. 2023. V. 15. P. 2675.
<https://doi.org/10.3390/pharmaceutics15122675>
 25. Маркова А.А., Плявник Н.В., Морозова Н.Г., Маслов М.А., Штиль А.А. Противоопухолевые фосфатсодержащие липиды и бесфосфорные алкильные катионные глицеролипиды: особенности химической структуры и перспективы разработки препаратов на их основе // *Изв. Академии наук. Сер. хим.* 2014. № 5. С. 1081–1087.
 26. Pattni B.S., Chupin V.V., Torchilin V.P. New developments in liposomal drug delivery // *Chem. Rev.* 2015. V. 115. P. 10938–10966.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00046>
 27. Salehi B., Stojanovic-Radic Z., Matejic J., Sharifi-Rad M., Kumar N.V.A., Martins N., Sharifi-Rad J. The therapeutic potential of curcumin: a review of clinical trials // *Eur. J. Med. Chem.* 2019. V. 163. P. 527–545.
<https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2018.12.016>
 28. Zhang Y., Liu K., Yan C., Yin Y., He S., Qiu L. Li G. Natural polyphenols for treatment of colorectal cancer // *Molecules*. 2022. V. 27. P. 8810.
<https://doi.org/10.3390/molecules27248810>
 29. Маркова А.А., Плявник Н.В., Татарский В.В., Штиль А.А., Серебренникова Г.А. Новые алкильные катионные глицеролипиды с гетероциклическим полярным доменом вызывают нарушения клеточного цикла и гибель клеток лейкоза человека // *Биоорг. химия*. 2010. Т. 36. С. 574–576.
 30. Наумова К.А., Дементьева О.В., Зайцева А.В., Рудой В.М. Солюбилизация как способ создания гибридных мицеллярных темплатов для синтеза многофункциональных мезопористых частиц-контейнеров // *Коллоид. журн.* 2019. Т. 81. С. 478–486.
<https://doi.org/10.1134/S0023291219040098>
 31. Маркова А.А., Плявник Н.В., Плетнева М.В., Серебренникова Г.А., Штиль А.А. Противоопухолевые бесфосфорные алкильные катионные глицеролипиды с гетероциклическими полярными доменами вызывают значительно меньший гемолиз, чем препарат-прототип эдельфозин // *Клиническая онкогематология*. 2012. Т. 5. № 2. С. 141–143.
 32. Дементьева О.В., Румянцев Т.Б., Рудой В.М. Первый пример синтеза кремнеземных нанооболочек на везикулах катионного глицеролипида кандидата в противоопухолевые препараты // *Коллоид. журн.* 2016. Т. 78. С. 265–268.
<https://doi.org/10.7868/S0023291216020038>
 33. Dement'eva O.V., Shishmakova E.M., Ivchenko A.V., Staltsov M.S., Markova A.A., Rudoy V.M. Cationic glycerolipid as a templating agent for the synthesis of mesoporous silica nanoparticles // *Mendelev Commun.* 2024. в печати.
 34. Задымова Н.М., Цикурина Н.Н., Потешнова М.В. Солюбилизация перфтордекалина в водных растворах додекаэтоксилированного нонилфенола // *Коллоид. журн.* 2003. Т. 65. С. 347–351.
 35. Manolova Y., Deneva V., Antonov L., Drakalska E., Momekova D., Lambov N. The effect of the water on the curcumin tautomerism: a quantitative approach // *Spectrochim. Acta. A*. 2014. V. 132. P. 815–820.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.05.096>
 36. Zhao Q., Kong D.-X., Zhang H.-Y. Excited-state pKa values of curcumin // *Nat. Prod. Commun.* 2008. V. 3. P. 229–232.
<https://doi.org/10.1177/1934578X0800300225>
 37. Gangabthagirathi R., Joshi R. Antioxidant activity of capsaicin on radiation-induced oxidation of murine hepatic mitochondrial membrane preparation // *Res. Rep. Biochem.* 2015. V. 5. P. 163–171.
<https://doi.org/10.2147/RRBC.S84270>
 38. McLatchie L.M., Bevan S. The effects of pH on the interaction between capsaicin and the vanilloid receptor in rat dorsal root ganglia neurons // *Br. J. Pharmacol.* 2001. V. 132. P. 899–908.
<https://doi.org/10.1038/sj.bjp.0703900>
 39. Pérez-González A., Prejanò M., Russo N., Marino T., Galano A. Capsaicin, a powerful $\cdot\text{OH}$ -inactivating ligand // *Antioxidants*. 2020. V. 9. P. 1247.
<https://doi.org/10.3390/antiox9121247>
 40. Rangel-Yagui C.O., Hsu H.W.L., Pessoa-Jr A., Costa Tavares L. Micellar solubilization of ibuprofen – influence of surfactant head groups on the extent of solubilization // *Braz. J. Pharm. Sci.* 2005. V. 41. P. 237–246.
<https://doi.org/10.1590/S1516-93322005000200012>
 41. Bhat P.A., Dar A.A., Rather G.M. Solubilization capabilities of some cationic, anionic, and nonionic surfactants toward the poorly water-soluble antibiotic drug erythromycin // *J. Chem. Eng. Data*. 2008. V. 53. P. 1271–1277.
<https://doi.org/10.1021/je700659g>
 42. Дементьева О.В., Сенчихин И.Н., Седых Э.М., Громяк И.Н., Огарев В.А., Рудой В.М. Мезоструктурированные SiO_2 -наноконтейнеры, синтезированные на функциональном темплате: емкость и скорость разгрузки // *Коллоид. журн.* 2016. Т. 78. С. 35–48.
<https://doi.org/10.7868/S0023291216010055>

HYDROPHOBIC DRUGS SOLUBILIZATION IN ASSOCIATES OF CATIONIC GLYCEROLIPIDS AND CREATION OF MESOPOROUS PARTICLE-CONTAINERS ON THESE BIFUNCTIONAL TEMPLATES

O. V. Dement'eva, E. M. Shishmakova, A. V. Ivchenko, M. S. Staltsov,
A. A. Markova, V. M. Rudoy

The possibility of using associates of cationic glycerolipid (CGL) *rac*-N-{4-[(2-ethoxy-3-octadecyloxyprop-1-yl)oxycarbonyl]butyl}-N'-methylimidazolium iodide, which has a pronounced antitumor effect, for the solubilization of two hydrophobic biologically active compounds (curcumin and capsaicin) and as a template for the sol–gel synthesis of mesoporous silica nanocontainers (MSNs). The thermodynamic characteristics of solubilization are determined, and it is shown that this process contributes to a significant increase in the solubility of both hydrophobic drugs in water. Hydrolytic condensation of tetraethoxysilane in the presence of CGL associates containing curcumin or capsaicin leads to the production of MSNs characterized by a narrow size distribution and a high content of encapsulated drugs. This combination of the stages of synthesis and loading of MSNs is of undoubted interest in relation to the nanoencapsulation of cationic glycerolipids (including in combination with other drugs).

Keywords: mesoporous silica particles, template sol–gel synthesis, solubilization, drug delivery

УДК 544.723.2.023.2:581.11

ВОДНЫЕ МИЦЕЛЛЯРНЫЕ РАСТВОРЫ TWEEN 80 КАК СМАЧИВАТЕЛИ И УСИЛИТЕЛИ ПРОНИЦАЕМОСТИ ЛИСТЬЕВ КАРТОФЕЛЯ

© 2024 г. Н. М. Задымова^{1,*}, З. Н. Скворцова^{1,2}, Ю. Д. Александров^{1,2}, И. Ю. Ильина²

¹Химический факультет Московского государственного университета

имени М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

²Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, Москва, 117997 Россия

*e-mail: nzaadymova@gmail.com

Поступила в редакцию 21.06.2024 г.

После доработки 21.08.2024 г.

Принята к публикации 31.08.2024 г.

С целью разработки инновационных методов защиты растений исследованы ключевые свойства водных мицеллярных растворов Tween 80, как средств доставки биологически активных веществ, ингибирующих размножение различных патогенов. Показано отсутствие негативного воздействия этих растворов при контакте с листьями картофеля. Изотермы смачивания для водных растворов Tween 80 подтвердили гидрофилизацию листа картофеля и моделирующей его поверхность гидрофобной полимерной пленки. При сочетании методов тензиометрии и смачивания определена предельная адсорбция Tween 80 на поверхности полимера, что позволило прогнозировать структуру адсорбционного слоя данного ПАВ на поверхности листа. Для мицеллярных растворов Tween 80, характеризующихся максимальной смачивающей способностью, зарегистрировано значительное возрастание скорости проникновения в лист.

Ключевые слова: мицеллы Tween 80 в воде, смачивание, поверхностное натяжение, адсорбция, усиление проницаемости, некроз листьев картофеля

DOI: 10.31857/S0023291224060056, **EDN:** VLMPKX

ВВЕДЕНИЕ

Разработка инновационных методов защиты растений, основанных на применении биологически активных веществ, ингибирующих размножение различных патогенов [1], требует комплексного подхода, учитывающего не только биологические, но и коллоидно-химические аспекты доставки целевых компонентов в объем листа. Актуальность разработки таких методов несомненна для наиболее значимых сельскохозяйственных культур, в частности картофеля, подверженного заражению вирусами, бактериями, оомицетами и грибами [2].

При аэрозольном нанесении на растения агрохимических препаратов степень их удерживания на листе определяется смачиванием его защитного гидрофобного воскового слоя (кутикулы), зависящим от состава и морфологии кутикулы и химического состава жидкости [3–6]. Для широкого набора растений было показано возрастание степени удерживания капель на поверхности листа при уменьшении краевых углов смачивания [7]. В конечном счете степень удерживания препарата на поверхности

во многом определяет способность проникновения компонентов жидкости через кутикулярный слой, что регулируется применением поверхностно-активных веществ [8–10].

Известно, что неионогенные немицеллообразующие полиоксиэтилированные силиконизированные ПАВ (Silwets) в виде ультрадисперсий в водной среде применяются как эффективные смачиватели при обработке растений [11]. Для оценки перспективности применения других немицеллообразующих неионогенных полиоксиэтилированных ПАВ в качестве базисных компонентов агрохимических препаратов нами ранее [12] были исследованы целевые свойства водных растворов и дисперсий Tween 85 и Brij L4 в сопоставлении с широко применяемым в агротехнике Silwet L-77. Показано, что возрастание эффективности проницаемости листьев картофеля (Tween 85 < Brij L4 < Silwet L-77) наблюдается исключительно для водных дисперсий ПАВ, но не для их растворов. Предполагается [12], что в случае дисперсий ПАВ (эмульсий) субмикронные капли, оказавшиеся на поверхности листьев картофеля, трансформируются в модифицирующие слои ламеллярного строения [13].

Следует отметить, что исследованные ультра-дисперсии неионогенных немиецеллообразующих полиоксиэтилированных ПАВ в воде относятся к термодинамически неустойчивым системам, которые сохраняют агрегативную устойчивость лишь в течение определенного времени. Поэтому на практике следует применять свежеприготовленные дисперсии. В этой связи исследование мицеллярных водных растворов ПАВ, являющихся термодинамически устойчивыми самоорганизованными системами, представляется весьма перспективным.

В данной работе исследовались целевые свойства водных мицеллярных растворов ПАВ: отсутствие негативного воздействия при контакте с листом картофеля, формирование адсорбционных слоев, смачивающая способность, скорость впитывания в лист. Сочетание этих свойств является необходимым условием использования мицеллярных растворов ПАВ для доставки биологически активных веществ в объем листа при борьбе с патогенами.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследованы мицеллообразующие в водной среде ПАВ: неионогенное — Tween 80 (полиоксиэтилен (20) сорбитан моноолеат), молекулярная масса — 1310 г/моль, плотность — 1082 кг/м³ (25°C), критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) — 1.2×10^{-5} М [14]; катионное — додецилтриметиламмоний хлорид (DTAC), молекулярная масса — 263.89 г/моль, ККМ — 2×10^{-2} М [15]. При оценке воздействия на лист использовали также немиецеллообразующее неионогенное ПАВ — Brij L4 (полиоксиэтилен (4) лауриловый эфир), молекулярная масса — 362 г/моль, плотность — 950 кг/м³ (25°C), растворимость в воде — 5.5×10^{-5} М [12]. Все ПАВ были марки «ч». Производитель Tween 80 и Brij L4 — «Sigma-Aldrich» (США), DTAC от «MACKLIN» (Китай). Применяли дистиллированную воду с удельной электропроводностью 1.5 мкСм/см (22°C).

В работе использовали растения картофеля *Solanum tuberosum* L. сортов Прайм и Индиго. Растения картофеля выращивали на базе ООО «Дока-Генные Технологии» (Рогачево, Россия). Растения получали путем микроклонального размножения *in vitro*, адаптировали к почвенным условиям, выращивали в климатических камерах при 16-часовом световом дне, температуре 22°C и влажности 40%.

Для экспериментов по оценке токсичности ПАВ использовали двухнедельные растения картофеля. Обработка листьев проводилась в комнатных условиях, после чего растения выдерживали в течение 20 минут до высыхания капель, затем переносили обратно в климатическую камеру до окончания эксперимента. Раствор ПАВ наносили с помощью атомайзера на листья растения верхнего и среднего ярусов.

Полиэтилентерефталат (ПЭТ, марки Loralax 7300A), который в трансдермальных пластырях служит удаляемой перед применением защитной пленкой, был выбран нами в качестве модельной полимерной гидрофобной подложки [16]. Выбор Loralax обусловлен его негигроскопичностью, непроницаемостью для компонентов исследованных систем, совпадением краевого угла воды на силиконизированной стороне Loralax с углом на листьях картофеля.

При тестировании на токсичность по отношению к листьям картофеля растворы ПАВ наносили с помощью дозатора по 90 мкл на лист. Для каждого раствора использовали по 3 листа верхнего яруса растения. Через 2 и 24 часа после нанесения раствора листья фотографировали. Проводили визуальные наблюдения на наличие некрозов или иных проявлений токсичности.

Метод динамического светорассеяния использовали для определения среднего гидродинамического диаметра (D_h) и дзета-потенциала (ζ) мицелл ПАВ на высокоскоростном анализаторе NanoBrook Omni (Brookhaven Instruments, США). Источником излучения служил лазер с длиной волны 640 нм, измерения проводили при угле рассеяния 90° в термостатируемой ячейке при 22°C. Для расчета значений D_h и ζ использовалось программное обеспечение производителя. Перед измерениями образцы фильтровали (фильтры «Millipore» с диаметром пор 0.22 мкм) с использованием одноразовых игл и шприцов непосредственно в измерительную кювету.

Смачивание, поверхностное натяжение и скорость впитывания в листья исследовали с помощью оптической системы контурного анализа OCA 15EC (Data Physics Instruments GmbH) с программным обеспечением SCA20.

При измерении контактных углов смачивания применяли режим «сидящая капля». Точность измерения θ составляет $\pm 1^\circ$. При подготовке образцов полоску листа картофеля размером 50×15 мм вырезали на расстоянии 3–4 мм от центральной жилки и приклеивали ее с помощью двухстороннего скотча к предметному стеклу. Исследовалась всегда только верхняя поверхность листа (adaxial). Плоскую полоску Loralax помещали непосредственно на предметный столик. Каплю объемом 6 ± 1 мкл наносили на исследуемый образец с помощью дозирующего шприца. Измерения выполняли в течение 5–10 мин после нанесения капли на поверхность. Для каждой исследуемой жидкости контактный угол измеряли 5 раз и вычисляли среднее значение θ .

Поверхностное натяжение (σ) водных растворов ПАВ измеряли в режиме «висящая капля». В кварцевую кювету толщиной 1 см и объемом 3 мл заранее помещали 0.8 мл испытываемой жидкости и закрывали сверху пленкой парафильма. После установления влажности, соответствующей насыщенному

пару, начинали измерения. Каплю объемом 4–5 мкл формировали на плоском торцевом кончике дозированной металлической иглы (SNS-D, внешний диаметр – 0.51 мм, внутренний диаметр – 0.25 мм). Значения поверхностного натяжения автоматически фиксировали каждые 20 секунд в течение двух часов. Среднеквадратичная ошибка измерений составляла ± 0.15 мН/м. На основе кинетических зависимостей $\sigma(t)$ получали равновесные значения поверхностного натяжения. Измерения проводили для 3–5 капель каждой концентрации раствора.

Определение скорости впитывания растворов в лист проводили по методике, разработанной нами ранее [12]. Методика использует возможности прибора ОСА 15ЕС, способного во времени регистрировать объем капли, площадь поверхности капли на границе жидкость/газ ($S_{ЖГ}$) и диаметр основания капли ($d_{ТЖ}$), что позволяет вычислить площадь контакта капли с поверхностью подложки ($S_{ТЖ}$). Экспериментально установлено, что во всех случаях значения $S_{ЖГ}$ и $S_{ТЖ}$ соответственно с точностью ± 4÷8% и ± 1% оставались неизменными в течение измерений. Вклад испарения в скорость уменьшения объема капли на листе картофеля ($-dV^I/dt$) оценивали по данным для непроницаемой модельной плёнки Лоратех. Скорость проникновения (впитывания) жидкости в лист (v_{pen} в мм/с, в расчете на 1 мм² площади контакта капли с листом, $S_{ТЖ}^I$) вычисляли из уравнения:

$$v_{pen} = \left\{ \frac{(-dV^{ПЭТ}/dt) - (-dV^{ПЭТ}/dt) \times \left(\frac{S_{ТЖ}^I}{S_{ЖГ}^{ПЭТ}} \right)}{S_{ТЖ}^I} \right\}, \quad (1)$$

где $(-dV^{ПЭТ}/dt)$ – скорость уменьшения объема капли на ПЭТ; $S_{ТЖ}^I$ и $S_{ЖГ}^{ПЭТ}$ – соответственно площади поверхности капель на границе жидкость/газ для капель на листе и на ПЭТ.

Все данные получены при температуре 22 ± 1°С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Параметры мицелл, исследованных ПАВ и их смеси, полученные методом динамического рассеяния света, приведены в табл. 1.

Из табл. 1 следует, что наибольшие размеры имеют мицеллы Tween 80, что является следствием

гидратации полиоксиэтилированных звеньев данного ПАВ.

Опыты по проверке токсичности по отношению к листьям картофеля были проведены для мицеллярных растворов ПАВ, представленных в табл. 1, а также для водной дисперсии Brjј L4 ($C_{ПАВ}$ = 0.12 мМ, D_h = 430 нм). Все исследованные жидкости смачивали листья и хорошо на них удерживались (рис. 1а). Уже через 2 часа, и особенно через 24 часа после нанесения, во всех случаях, кроме мицеллярного раствора Tween 80, наблюдались некротические изменения поверхности листьев (рис. 1б, в). Разбавление водой в 10 и 20 раз композиций с негативным воздействием на листья не привело к улучшению. Поэтому для дальнейших исследований были выбраны мицеллярные растворы Tween 80.

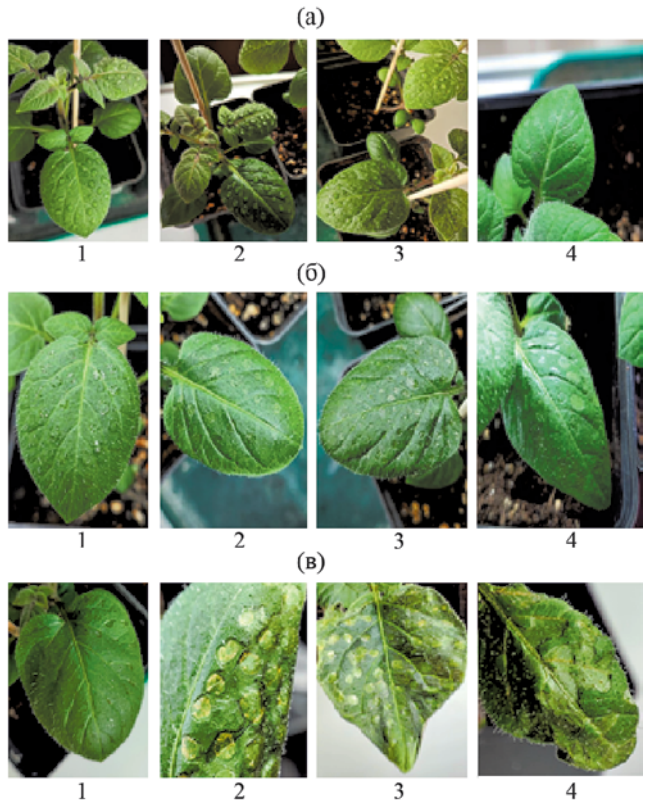


Рис. 1. Вид листьев картофеля сорта Индиго сразу после нанесения (а), через 2 часа (б) и 24 часа (в) для 10 мМ раствора Tween 80 (1), 60 мМ раствора DTAC (2), бинарного раствора 5 мМ Tween 80 + 30 мМ DTAC (3) и 0.12 мМ водной дисперсии Brjј L4 (4).

Таблица 1. Значения гидродинамического диаметра (D_h) и электрокинетического потенциала (ζ) мицелл ПАВ в водной среде

ПАВ	$C_{ПАВ}$, мМ	D_h , нм	ζ , мВ
Tween 80	10	7.2 ± 0.5	± 3
DTAC	60	3.1 ± 0.5	31 ± 3
Tween 80 + DTAC	5 + 30	5.0 ± 0.5	24 ± 3

Изотермы смачивания поверхностей листа картофеля и пленки Лорагех водными растворами Tween 80 в интервале концентраций от 0.008 до 20 мМ приведены на рис. 2 (а, б). Концентрации растворов, кроме самого разбавленного, превышали ККМ. Полученные изотермы смачивания однотипны и свидетельствуют о гидрофилизации ($\theta_{\min} = 67 \pm 2^\circ\text{C}$) изначально гидрофобных исследованных поверхностей ($\theta_{\max} = 105 \pm 2^\circ$). При этом точка инверсии смачивания листа и пленки растворами Tween 80 составляет 0.08 и 0.21 мМ соответственно. Как известно, гидрофилизация гидрофобных поверхностей обусловлена физической адсорбцией ПАВ из водных растворов и структурой модифицирующего адсорбционного слоя на границе ТЖ. В случае мицеллообразующих ПАВ возможно заполнение гидрофобной поверхности как индивидуальными молекулами, так и полусферическими мицеллами [17].

Следует отметить, что вследствие сложной морфологии поверхности количественная оценка адсорбции ПАВ на листе невозможна. Поэтому все расчеты были выполнены для модельной абиотической гладкой поверхности Лорагех. Для оценки строения адсорбционных слоев Tween 80 нами был проведен расчет величины адсорбции в предположении, что поверхность Лорагех заполнена полусферическими мицеллами при максимально плотной гексагональной упаковке, что соответствует степени заполнения плоской поверхности, примерно равной 0.9. При этом количество полумицелл данного ПАВ на 1 м² поверхности зависит от их гидродинамического диаметра (см. Табл. 1) и составляет $n_{\text{mic}} = 0.9/(\pi D_h^2/4) = 2.2 \times 10^{16}$. Зная число агрегации мицелл Tween 80 ($N_m = 34$ молекулы [18]), можно рассчитать величину предельной адсорбции:

$$\Gamma_{\max} = \frac{n_{\text{mic}} N_m}{2 N_A}, \quad (2)$$

где N_A — число Авогадро. Значение $\Gamma_{\max}$ составило 6.2×10^{-7} моль/м². Данная оценка приводит к весьма завышенному результату, поскольку вероятность такой плотной упаковки мицелл ПАВ крайне мала.

Значение $\Gamma_{\max}$ Tween 80 на поверхности Лорагех может быть получено на основе экспериментальных данных по смачиванию и тензиометрии. Совместное решение уравнений Юнга и Гиббса для границы ТЖ при условии постоянства $\sigma_{\text{ТГ}}$ приводит к уравнению:

$$\Gamma_{\text{ТЖ}} = \frac{1}{RT} \frac{d(\sigma_{\text{ЖГ}} \cos \theta)}{d \ln C}, \quad (3)$$

где $\Gamma_{\text{ТЖ}}$ — адсорбция ПАВ на границе Лорагех/раствор Tween 80, $\sigma_{\text{ЖГ}}$ — поверхностное натяжение раствора, θ — краевой угол, C — молярная концентрация ПАВ, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура.

С целью определения равновесных значений $\sigma_{\text{ЖГ}}$ для всех исследованных мицеллярных растворов Tween 80 были получены зависимости поверхностного натяжения от времени. На рис. 3 в качестве примера приведены кинетические зависимости $\sigma_{\text{ЖГ}}$ для 0.12 и 1.18 мМ растворов Tween 80. Видно, что с ростом концентрации раствора время, необходимое для достижения равновесных значений поверхностного натяжения, уменьшается с 33 до 3 минут. При этом равновесное значение $\sigma_{\text{ЖГ}}$ для мицеллярных растворов в среднем составляет 34.0 ± 0.5 мДж/м².

На основе изотермы смачивания (рис. 2) и тензиометрических данных для пленки Лорагех получена зависимость $\sigma_{\text{ЖГ}} \cos \theta$ от $\ln C$ (рис. 4). Как следует из рис. 4, в области концентраций растворов Tween 80 от 1.5 до 20 мМ функция $\sigma_{\text{ЖГ}} \cos \theta$ сохраняет постоянство с точностью $\pm 5.8\%$. Данному плато предшествует участок, определяющий предельную

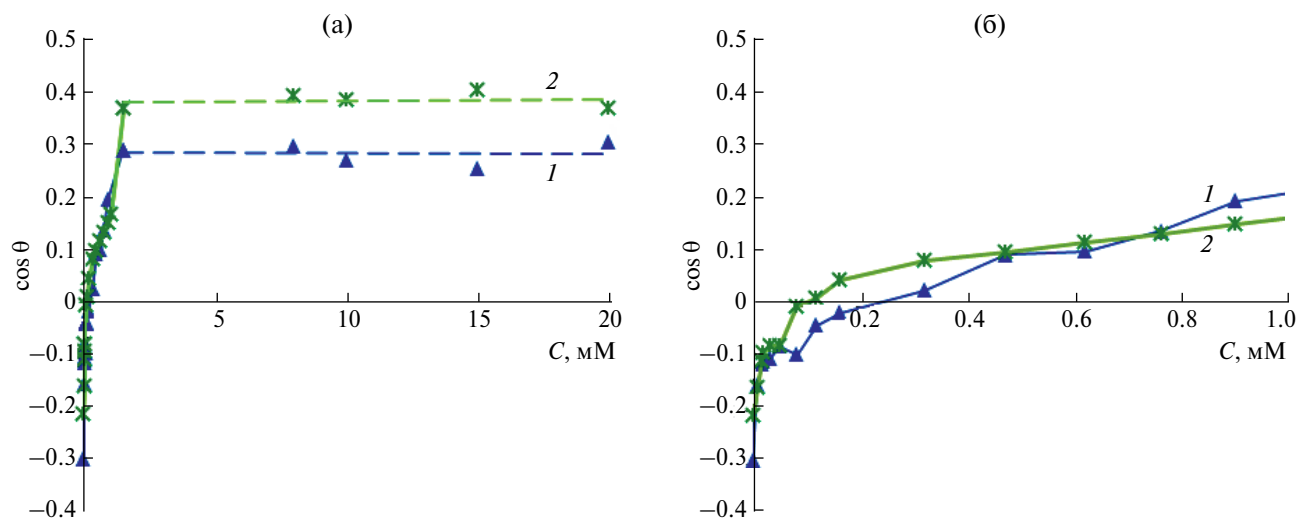


Рис. 2. Изотермы смачивания поверхностей Лорагех (1) и листа картофеля (2) водными растворами Tween 80: а — широкая область концентраций; б — область низких концентраций.

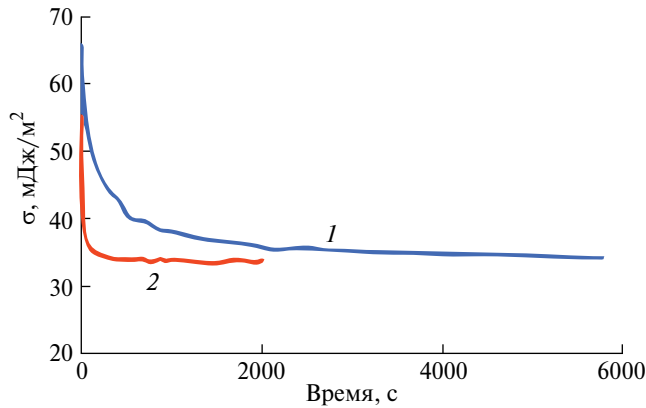


Рис. 3. Зависимости поверхностного натяжения от времени для водных мицеллярных растворов Tween 80 (1 – 0.12 и 2 – 1.2 мМ).

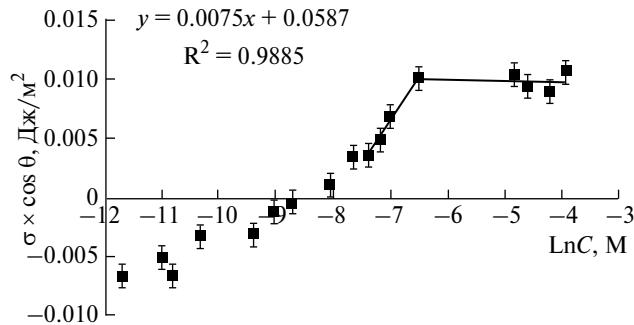


Рис. 4. Зависимость $\sigma_{\text{жГ}} \times \cos\theta$ от $\ln C$ для водных мицеллярных растворов Tween 80 на поверхности Lorarex.

адсорбцию и хорошо описывающийся ($R^2 = 0.9885$) линейным уравнением:

$$\sigma_{\text{жГ}} \cos\theta = 0.0075 \ln C + 0.0587, \quad (4)$$

где $\sigma_{\text{жГ}}$ выражено в Дж/м², а концентрация – в моль/л.

Для концентраций, соответствующих выбранному линейному участку, время установления равновесных значений σ соизмеримо со временем измерения краевых углов. Из уравнения (4) следует, что значение производной $(\sigma_{\text{жГ}} \cos\theta)/d\ln C$ равно 0.0075 Дж/м², что согласно уравнению (3) позволяет рассчитать предельную адсорбцию Tween 80 на поверхности Lorarex ($\Gamma_{\text{max}} = 3,06 \times 10^{-6}$ моль/м²) и площадь на молекулу ПАВ ($S_0 = 0.54$ нм²).

Экспериментально полученное значение Γ_{max} в 4.9 раза превышает рассчитанное в предположении адсорбции полумицелл. При этом экспериментально полученное значение S_0 для границы раздела ТЖ хорошо согласуется с величиной площади, приходящейся на молекулу Tween 80 в предельно заполненном монослое на границе раздела водный раствор/воздух [19]. Таким образом, гидрофилизующий слой на поверхности Lorarex формируется из индивидуальных молекул Tween 80. Поскольку изотермы

смачивания Lorarex и листьев картофеля растворами Tween 80 практически идентичны (рис. 2), с большой долей вероятности можно предположить, что гидрофилизация листьев картофеля также обеспечивается за счет формирования предельно заполненного монослоя индивидуальных молекул.

Для воды, а также для мицеллярных растворов Tween 80 с максимальной смачивающей способностью (рис. 2а) оценивали изменение во времени объемов капель ($V(t)$), нанесенных на поверхности Lorarex и листа. Во всех случаях зависимости $V(t)$ были линейными (см., например, рис. 5). На основе этих данных, в соответствии с предложенной нами ранее методикой [12], по уравнению (1) рассчитывались скорости проникновения исследуемых жидкостей в лист. Оказалось, что вода практически не впитывается в лист, что обусловлено непроницаемостью воскового слоя, защищающего поверхность листа. Результаты для воды и мицеллярных растворов представлены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что значения $v_{\text{пен}}$ в пределах экспериментальной погрешности не зависят от концентрации. Это, по-видимому, обусловлено тем, что для исследованных мицеллярных растворов на поверхности листа сформирован предельно заполненный монослой Tween 80, разрушающий защитный

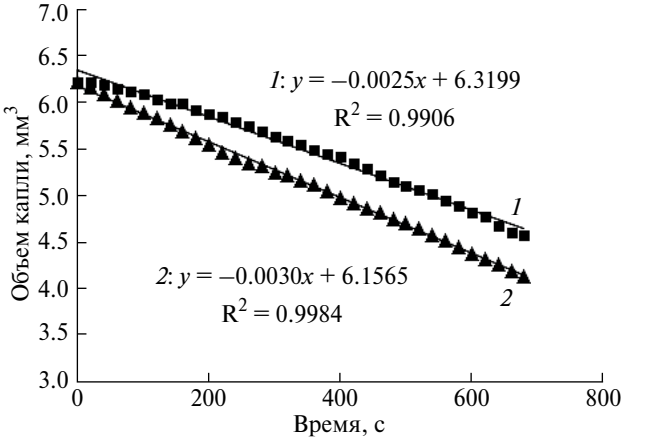


Рис. 5. Изменение объема капли 15 мМ водного раствора Tween 80 во времени на поверхностях Lorarex (1) и листа картофеля (2)

Таблица 2. Скорость проникновения в листья картофеля ($v_{\text{пен}}$) воды и водных растворов Tween 80

Концентрация Tween 80, мМ	$v_{\text{пен}} \times 10^4$, мм/с
0	0.05 ± 0.01
1.5	0.8 ± 0.1
8.0	1.1 ± 0.15
10.0	0.9 ± 0.1
15.0	1.1 ± 0.15
20.0	0.7 ± 0.1

кутикулярный слой. Кроме того, в работах [9, 20] выдвинута гипотеза, что проникновение жидкости в лист происходит через stomаты — микроскопические отверстия, или поры, расположенные вдоль листовых прожилок, и усиливается в присутствии ПАВ. Поэтому можно предположить, что молекулы Tween 80 могут создавать гидрофилизующий монослой на внутренней гидрофобной поверхности этих пор.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что мицеллярные растворы Tween 80 (С от 1.5 до 20 мМ) не повреждают листья картофеля, гидрофилизуют их поверхность, то есть являются эффективными смачивателями, что обеспечивает удержание капель при аэрозольном нанесении препаратов. За счет формирования предельно заполненного монослоя Tween 80 наблюдается заметная скорость впитывания в лист. Комплекс этих свойств позволяет рассматривать исследованные мицеллярные растворы данного ПАВ в качестве перспективной безопасной платформы для доставки биологически активных веществ в объем листа.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-74-30003.

Эксперименты проведены на оборудовании кафедры коллоидной химии химического факультета МГУ, приобретенном МГУ в рамках Программы обновления оборудования (Национальный проект «Наука») и Программы развития МГУ.

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. Морозов С.Ю., Соловьев А.Г., Калинина Н.О., Тальянский М.Э. Двуспиральные РНК как средство защиты растений от патогенных организмов и вирусов культивируемых растений // Acta Nat. (русскаяязычная версия). 2019. Т. 11. № 4. С. 13–21. <https://doi.org/10.32607/20758251-2019-11-4-13-21>
2. Соколов М.С., Санин С.С., Долженко В.И., и др. Концепция фундаментально-прикладных исследований защиты растений и урожая // Агрохимия. 2017. № 4. С. 3–9.
3. Holloway P.J. Surface factors affecting the wetting of leaves // Pestic. Sci. 1970. V. 1. № 4. P. 156–163. <https://doi.org/10.1002/ps.2780010411>
4. Taylor P. The wetting of leaf surfaces // Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 2011. V. 16. P. 326–334. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2010.12.003>
5. Massinon M., Lebeau F. Review of physicochemical processes involved in agrochemical spray retention // Biotechnol. Agron. Soc. Environ. 2013. V. 17. № 3. P. 494–504.
6. Puente D.W., Baur P. Wettability of soybean (*Glycine max* L.) leaves by foliar sprays with respect to developmental changes // Pest Manag. Sci. 2011. V. 67. № 7. P. 798–806. <https://doi.org/10.1002/ps.2116>
7. Forster W.A., Zabkiewicz J.A. Improved method for leaf surface roughness characterization // Proceedings of the 6th International Symposium on Adjuvants for Agrochemicals. ISAA. Amsterdam, Netherlands. 2001. P. 113–118. <https://doi.org/10.1515/ci.2001.23.1.27a>
8. Gaskin R.E., Steele K.D., Forster W.A. Characterising plant surfaces for spray adhesion and retention // N. Z. Plant Prot. 2005. V. 58. P. 179–183. <https://doi.org/10.30843/nzpp.2005.58.4244>
9. van Overbeek J. Absorption and translocation of plant regulators // Annu. Rev. Plant. Physiol. 1956. V. 7. P. 355–372. <https://doi.org/10.1146/annurev.pp.07.060156.002035>
10. Zhu F., Cao C., Lidong Cao L. et al. Wetting behavior and maximum retention of aqueous surfactant solutions on tea leaves // Molecules. 2019. V. 24. P. 2094–3010. <https://doi.org/10.3390/molecules24112094>
11. Silwet™ L-77 Silicone Surfactant/Technical Data Sheet. Производитель Momentive. <https://www.momentive.com/docs/default-source/tds/silwet/silwet-l-77-tds.pdf>
12. Задымова Н.М., Александров Ю.Д., Калинина Н.О., Тальянский М.Э., Скворцова З.Н. Водные субмикронные дисперсии поверхностно-активных веществ как смачиватели и усилители проницаемости листьев картофеля // Журн. Общ. Хим. 2023. Т. 93. № 11. С. 1785–1795. <https://doi.org/10.31857/S0044460X2311015X>
13. Sankaran A., Karakashev S.I., Sett S. et al. On the nature of the superspreaders // Adv. Colloid Interface Sci. 2019. V. 263. P. 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2018.10.006>
14. Критическая концентрация мицеллообразования Tween 80. <https://www.sigmaaldrich.com/RU/en/product/sial/p1754?icid=sharepdp-clipboard-copy-productdetailpage>

15. Критическая концентрация мицеллообразования додецилтриметил аммоний хлорида. <https://www.muctr.ru/upload/iblock/46f/46fc-7278c7280f6d0778207dc9a1213f.pdf>
16. *Zadymova N.M., Poteshnova M.V.* Microemulsions and microheterogeneous microemulsion-based polymeric matrices for transdermal delivery of lipophilic drug (Felodipine) // *Colloid Polym. Sci.* 2019. V. 297. P. 453–468. <https://doi.org/10.1007/s00396-018-4447-z>
17. *Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б., Линдман Б.* Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2007.
18. *Задымова Н.М., Иванова Н.И.* Смешанные мицеллы на основе Твин 80 как носители фелодипина в водной среде // *Коллоид. журн.* 2013. Т. 75. № 2. С. 179–190. <https://doi.org/10.7868/s0023291213020201>
19. *Потешнова М.В., Задымова Н.М.* Водные растворы гидроксипропилцеллюлозы, Твин 80 и их бинарных смесей: коллоидно-химические аспекты // *Коллоидн. журн.* 2017. Т. 79. № 6. С. 766–777. <https://doi.org/10.7868/S002329121706009X>
20. *Dybing C. D., Currier H. B.* Foliar penetration by chemicals // *Plant Physiology.* 1961. V. 36. №2. P. 169–174. <https://www.jstor.org/stable/4259738>

TWEEN 80 AQUEOUS MICELLAR SOLUTIONS AS WETTING AGENTS AND PERMEABILITY ENHANCERS OF POTATO LEAVES

N. M. Zadymova, Z. N. Skvortsova, Yu. D. Aleksandrov, I. Yu. Ilina

In order to develop innovative methods of plant protection, the key properties of Tween 80 aqueous micellar solutions as means of delivery of biologically active substances inhibiting the reproduction of various pathogens have been studied. The absence of negative effects of these solutions upon contact with potato leaves has been shown. The wetting isotherms for Tween 80 aqueous solutions confirmed the hydrophilization of the potato leaf and the hydrophobic polymer film modeling its surface. By combining the methods of tensiometry and wetting, the maximum adsorption of Tween 80 on the surface of the polymer was determined, which made it possible to predict the structure of the adsorption layer of this surfactant on the surface of the potato leaf. For micellar solutions of Tween 80, characterized by maximum wetting ability, a significant increase in the rate of penetration into the leaf was recorded.

Keywords: Tween 80 micelles in water, wetting, surface tension, adsorption, increased permeability, necrosis of potato leaves

ДИНАМИЧЕСКАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ АНСАМБЛЕЙ ИММОБИЛИЗОВАННЫХ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ

© 2024 г. А. Ю. Зубарев, Л. Ю. Исакова, А. Ю. Мусихин*

Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,

ул. Ленина, 51, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: Antoniusmagna@yandex.ru

Поступила в редакцию 04.07.2024 г.

После доработки 31.07.2024 г.

Принята к публикации 31.07.2024 г.

Статья посвящена теоретическому исследованию динамического отклика на внешнее поле ансамблей ферромагнитных наночастиц, иммобилизованных в немагнитной среде. Основное внимание работы уделено анализу влияния магнитного взаимодействия частиц на комплексную магнитную восприимчивость композита и интенсивность выделения в нем тепла под действием переменного магнитного поля. Анализ показывает, что величина теплового эффекта немонотонно, с максимумом, зависит от параметра магнитодипольного взаимодействия частиц. Мы надеемся, что этот результат поможет понять физическую причину качественных противоречий между выводами различных исследований о влиянии межчастичных взаимодействий на компоненты комплексной восприимчивости нанодисперсных магнитных композитов и интенсивность генерирования в них тепла под действием переменного поля.

Ключевые слова: магнитная жидкость, динамическая восприимчивость, тепловой эффект, магнитная гипертермия

DOI: 10.31857/S0023291224060067, **EDN:** VLKGGI

ВВЕДЕНИЕ

Магнитные нанодисперсные композиты (феррогели, эластомеры, биологические ткани с внедренными наночастицами) состоят из коллоидно-стабилизированных магнитных наночастиц, внедренных в немагнитную механически мягкую или жесткую среду. Эти многофункциональные материалы вызывают большой интерес благодаря богатому набору физических свойств, позволяющих использовать их в различных высоких технологиях. Например, как рабочие вещества миниатюрных высокочувствительных датчиков; экранов для селективного поглощения электромагнитного излучения; в медико-биологических приложениях [1–14].

Особенности динамического отклика магнитных нанодисперсных композитов на переменное магнитное поле являются одними из интересных, с общенаучной, а также важных, с практической точки зрения, характеристик этих композитов. Так, они определяют способность материалов к селективному поглощению электромагнитного излучения, а также их способность нагреваться под действием переменного магнитного поля. Как известно, разогрев магнитных наночастиц и содержащей их среды

используется в магнито-гипертермической терапии опухолевых, особенно онкологических заболеваний. Ключевой идеей этого метода является внедрение магнитных наночастиц в диагностированную опухолевую область, где они, благодаря специальным биоактивным покрытиям, захватываются больными клетками, после чего эта область помещается в переменное магнитное поле, создаваемое внешними электромагнитами. Магнитное поле разогревает частицы и, следовательно, захватившие их опухолевые клетки. Если температура такой клетки превышает пороговое значение, обычно оцениваемое как 42°C, белок в ней денатурирует, и она погибает. Помимо прямого воздействия на больные клетки, нагрев опухолевой области улучшает проницаемость в ней клеточных мембран и усиливает кровоток и оксигенацию в этой области, что повышает эффективность химической и радиационной терапии. Важно, что здоровые клетки остаются неповрежденными, примерно, до 52–55°C. Недавние обзоры по различным аспектам магнито-гипертермической терапии можно найти в [15–23]. В литературе отмечается, что преимуществами этого метода перед традиционными является его локальность и практическое отсутствие побочных явлений. Особенно хорошо он

себя зарекомендовал в сочетании с традиционными химическими и радиационными методами, которые после «тепловой атаки» на опухолевые клетки можно проводить в существенно более щадящем для пациента режиме. Отметим, что магнитоhipертермический метод терапии онкологических заболеваний одобрен в ряде стран (см., например, [16, 17, 20, 22]).

По-видимому, первая теория разогрева магнитной частицы внешним полем была предложена [24] на основе общего термодинамического подхода и феноменологического уравнения Дебая перемагничивания однодоменной частицы. Более детальный и общий анализ кинетики перемагничивания одиночных частиц был предложен в [25] на основе решения уравнения Фоккера-Планка для функции распределения (плотности вероятности) ориентации магнитного момента частицы. Однако приближение одиночных частиц оправдано только тогда, когда их концентрация в среде очень мала, и любым их взаимодействием можно пренебречь. Вместе с тем эксперименты показывают, что в биологических тканях магнитные наночастицы часто аккумулируются в определенных областях и образуют структуры, концентрация частиц в которых достаточно велика, и их взаимодействием пренебрегать нельзя (см., например, [26, 27]).

Вопрос о влиянии межчастичного взаимодействия на динамический отклик магнитных нанодисперсных композитов на внешнее поле является дискуссионным в литературе, причем в известных работах сделаны качественно разные выводы о характере этого влияния. Так, результаты [28–35] указывают на существенное усиление интенсивности тепловыделения благодаря взаимодействию частиц друг с другом, в то время как результаты [26, 36–38] демонстрируют ослабление теплового эффекта вследствие этого взаимодействия. Немонотонный, с максимумом, эффект межчастичного взаимодействия на мнимую часть комплексной восприимчивости и, следовательно, интенсивность поглощения композитом магнитной энергии отмечался в работе [39].

Хорошо известно, что учет межчастичных взаимодействий является принципиальной проблемой теории конденсированного состояния вещества и композитных материалов. Возникающая многочастичная задача не может быть решена математически строго. Поэтому очень часто используются различные приближения, а также эвристические методы, имеющие интуитивный характер, точность которых не может быть проконтролирована. Кроме того, влияние межчастичных взаимодействий на динамику перемагничивания композита является комбинацией разнонаправленных факторов. На наш взгляд, качественное различие результатов отмеченных работ могло быть обусловлено различными приближениями и допущениями, используемыми в теоретических работах, а также различными условиями синтеза композитов и измерений в экспериментальных исследованиях.

Так, например, в работах [33–35] теоретический анализ проводился на основе математически последовательного метода парных взаимодействий, свободного от интуитивных «конструкций», однако был ограничен линейным приближением по параметру λ магнитного межчастичного взаимодействия (определенному ниже в уравнении (3)), что привело к выводу об увеличении интенсивности тепловыделения частицами благодаря их взаимодействию. Как показано в представленной работе, выход за рамки линейного приближения способен качественно изменить вывод о влиянии этого взаимодействия на компоненты комплексной восприимчивости композита и интенсивность выделения им тепла.

Цель этой работы – теоретическое исследование влияния межчастичного взаимодействия на динамическую восприимчивость системы иммобилизованных однодоменных феррочастиц на основе математически регулярных методов, свободных от эвристических построений, способных качественно повлиять на окончательные результаты.

Структура работы следующая. В части 2 представлены основная физическая и математическая модель работы. В части 3 приведено и обсуждено уравнение кинетики перемагничивания частицы с учетом эффектов магнитного межчастичного взаимодействия. В части 4 обсуждается кинетика перемагничивания магнитно-взаимодействующих частиц и комплексная магнитная проницаемость рассматриваемого композита; в части 5 – интенсивность выделения тепла частицей под действием переменного магнитного поля. Основная часть математических преобразований, посвященных выводу кинетических уравнений для среднего вектора магнитного момента взаимодействующих наночастиц, а также компонент комплексной магнитной восприимчивости композита, вынесена в Приложения А и Б.

2. ОСНОВНЫЕ ПРИБЛИЖЕНИЯ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Эксперименты показывают, что, будучи внедренными в биологические среды, магнитные наночастицы часто оказываются связанными с окружающей средой и практически иммобилизованными [40, 41]. Учитывая это, мы рассмотрим систему взаимодействующих полностью неподвижных однодоменных ферромагнитных частиц в немагнитной среде.

Для максимального упрощения математической стороны дела и для того, чтобы получить окончательные результаты в прозрачном виде, мы предположим, что оси легкого намагничивания частиц параллельны, а внешнее поле $\mathbf{H}$ направлено вдоль этих осей и осциллирует по закону $H = H_0 \cos \omega t$. Физически такие системы могут быть синтезированы внедрением частиц в жидкую среду с последующей ее полимеризацией в постоянном достаточно сильном магнитном поле. Необходимо отметить, что

при магнитогипертермической терапии внедрение частиц в организм, как правило, осуществляется в отсутствии внешнего магнитного поля, однако полимеризация в поле может быть легко осуществлена в экспериментах *in vitro*.

Взаимодействие частиц друг с другом мы будем рассматривать в рамках известного парного приближения, учитывая взаимодействие только между двумя частицами. Мы также предположим однородное (газообразное) распределение частиц в несущей среде. Другими словами, мы будем предполагать отсутствие любых гетерогенных структур и агрегатов в рассматриваемой среде. Схематическое изображение двух взаимодействующих частиц и используемой в дальнейшем системы координат приведено на рис. 1.

Для максимального упрощения задачи и для того, чтобы сконцентрироваться на ее принципиальных моментах, мы рассматриваем частицы как одинаковые сферы с магнитными моментами $\mathbf{m}_i = \mu_i \mathbf{m}$ ($\mu_i = 1; i = 1, 2$) и диаметром d_p соответственно; объемную концентрацию частиц в системе обозначим Φ . Опыт показывает, что обычно парное приближение и предположение о пространственно однородном расположении частиц оправданы, когда объемная концентрация находится в пределах нескольких процентов (вплоть до десяти процентов), а энергия магнитного взаимодействия частиц не превосходит несколько единиц тепловой энергии kT . Мы будем предполагать выполнение этих условий.

Обозначим $\theta_{1,2}$ и $\varphi_{1,2}$ полярные (показанные на рис. 1) и азимутальные (не показанные) углы отклонения единичных векторов $\mathbf{\mu}_{1,2} = \mathbf{m}_{1,2} / m$ от осей легкого намагничивания частиц, т.е. от направления поля $\mathbf{H}$. Безразмерная (приведенная к kT) энергия пары частиц может быть представлена в виде:

$$u = u_\sigma + u_{dd} + u_h. \quad (1)$$

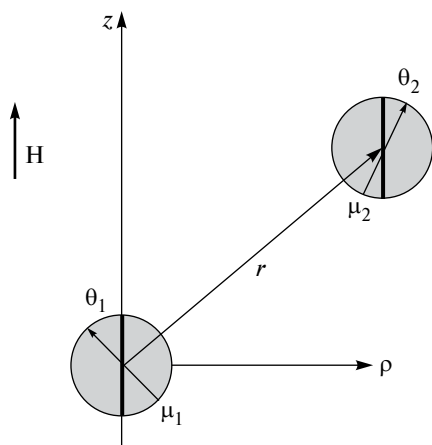


Рис. 1. Иллюстрация двух взаимодействующих магнитных частиц и используемой системы координат. Толстые вертикальные линии — оси легкого намагничивания частиц; $\mathbf{\mu}_{1,2}$ — единичные вектора, направленные вдоль магнитных моментов частиц.

Здесь

$$u_\sigma = -\sigma(\cos^2 \theta_1 + \cos^2 \theta_2), \quad \sigma = \frac{K v_p}{kT} \quad (2)$$

является безразмерной энергией магнитной анизотропии частиц; K — параметр анизотропии в объеме частицы; $v_p = \pi d_p^3 / 6$ — объем частицы.

Потенциал

$$u_{dd} = -\lambda \frac{3(\mu_1 \cdot r)(\mu_2 \cdot r) - r^2(\mu_1 \cdot \mu_2)}{r^5}, \quad (3)$$

$$\lambda = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{m^2}{d_p^3 kT}$$

является безразмерной энергией диполь-дипольного взаимодействия частиц; μ_0 — магнитная проницаемость вакуума; r — безразмерный относительно диаметра d_p частицы радиус-вектор, соединяющий центры частиц; λ — безразмерный параметр магнитного межчастичного взаимодействия, упоминаемый во Введении.

Потенциал

$$u_h = -h(\cos \theta_1 + \cos \theta_2), \quad h = \mu_0 \frac{mH}{kT}, \quad (4)$$

безразмерная энергия Зеемана взаимодействия обеих частиц с полем H . Параметр Ланжевена h может рассматриваться как безразмерное магнитное поле.

Необходимо отметить, что при синтезе феррожидкостей для предотвращения необратимой агломерации частиц их поверхности покрывают специальными слоями, экранирующими коллоидные силы притяжения между ними. Кроме того, как правило, на поверхности ферромагнитной наночастицы из-за структурных дефектов, образуются слои с пониженной, часто — нулевой намагниченностью. Поэтому диаметры магнитного ядра частицы, ее твердой части и частицы с экранирующими слоями, вообще говоря, различаются. Здесь ради максимального упрощения математических соотношений мы не учитываем различий. Их учет приведет к простой перенормировке параметров h и λ .

Введем нормализованную на единицу плотность вероятности $W(\mathbf{\mu}_1, \mathbf{\mu}_2)$ данной ориентации магнитных моментов частиц. Эта функция может быть определена как решение уравнения Фоккера-Планка:

$$2\tau_D \frac{\partial W}{\partial t} = -\frac{1}{\sin \theta_1} \left(\frac{\partial}{\partial \theta_1} \sin \theta_1 j_{\theta 1} + \frac{\partial}{\partial \varphi_1} j_{\varphi 1} \right) - \frac{1}{\sin \theta_2} \left(\frac{\partial}{\partial \theta_2} \sin \theta_2 j_{\theta 2} + \frac{\partial}{\partial \varphi_2} j_{\varphi 2} \right), \quad (5)$$

где

$$j_{\theta i} = -\left(W \frac{\partial u}{\partial \theta_i} + \frac{\partial W}{\partial \theta_i}\right),$$

$$j_{\varphi i} = -\frac{1}{\sin \theta_i} \left(W \frac{\partial u}{\partial \varphi_i} + \frac{\partial W}{\partial \varphi_i}\right), \quad i=1, 2. \quad (6)$$

Здесь $j_{1,2}(\mu_1, \mu_2)$ – безразмерные плотности потока вероятности ориентаций моментов соответствующих частиц на рис. 1; τ_D – характерное время вращательной диффузии момента частицы, определяемое ее внутренней кристаллографической структурой. По порядку величины она совпадает со временем релаксации функции W к ее равновесному виду внутри ямы потенциала u . Например, для магнетита $\tau_D \sim 10^{-9}$ с [42]. Отметим, что соотношения (1, 2) не включают гиромагнитных членов, фигурирующих в классическом уравнении Ландау–Лифшица динамики магнитного момента ферромагнитной частицы. Оценки показывают, что эти члены становятся существенными, только когда частота поля достигает нескольких гигагерц и выше. Однако многие высокотехнологические приложения нанодисперсных магнитных композитов (например, медико-биологические) имеют ограничения по частотам намного ниже гигагерцового диапазона. Поэтому здесь гиромагнитные члены мы не учитываем.

Уравнения (5, 6) при произвольных значениях параметров σ , λ и h представляют собой очень сложную математическую задачу, решение которой вряд ли может быть найдено в аналитической компактной форме. Здесь мы ограничимся анализом ситуации, когда выполняются неравенства:

$$\sigma \gg 1; \quad \sigma \gg \lambda > h; \quad h < 1. \quad (7)$$

Физические характеристики магнетитовых наночастиц, типичных для многих практических приложений, приведены, например, в таблицах книги [42]. В частности, параметр объемной магнитной анизотропии магнетитовой частицы $K \approx 14$ кДж/м³; ее намагниченность насыщения $M_p = m / v_p \approx 450$ кА/м. Используя эти данные, мы можем получить оценку $\sigma \approx 1.3\lambda$, из которой следует, что параметры σ и λ для магнетита имеют близкие значения. Однако очень часто структурные дефекты на поверхностях магнитных наночастиц приводят к особой их поверхностной магнитной анизотропии. Поверхностный вклад в общую магнитную анизотропию такой частицы может быть намного больше объемного вклада [43, 44]. Поэтому условие $\sigma \gg \lambda$ может выполняться для многих реальных ситуаций, даже если при учете только объемной анизотропии оценки приводят к выводу $\sigma \sim \lambda$.

В силу неравенств (7) минимумы энергии $u(\mu_1, \mu_2)$ находятся вблизи ориентаций векторов μ_1, μ_2 вдоль осей легкого намагничивания частиц (т.е. вблизи $\theta_1 = 0; \pi$ и $\theta_2 = 0; \pi$), соответствующих минимумам потенциала анизотропии $u_\sigma(\theta_1, \theta_2)$. Легко можно

показать, что благодаря диполь-дипольному взаимодействию углы θ_i , соответствующие минимумам потенциала u , при выполнении неравенства $\sigma \gg \lambda$ отклоняются от $0, \pi$ на малые величины $\delta\theta_i \approx (3/2)(\lambda/\sigma)(z^2/r^5) \ll 1$. Здесь и далее z и ρ – цилиндрические координаты центра второй частицы, в системе координат с началом в центре первой (рис. 1). Очевидно, выполняется равенство $r^2 = z^2 + \rho^2$.

При значениях $\theta_i = 0; \pi$ обоих полярных углов безразмерная энергия пары частиц $u(\theta_1, \theta_2)$ имеет значения:

$$u(0, 0) = -2\sigma - \frac{\lambda}{r^5} (2z^2 - \rho^2) - 2h, \quad (8)$$

$$u(\pi, \pi) = -2\sigma - \frac{\lambda}{r^5} (2z^2 - \rho^2) + 2h,$$

$$u(0, \pi) = u(\pi, 0) = -2\sigma + \frac{\lambda}{r^5} (2z^2 - \rho^2).$$

При выполнении неравенств (7) перемагничивание пары частиц является температурно-активированным переходом магнитных моментов частиц между потенциальными ямами, содержащими точки $\theta_1 = \theta_2 = 0$ и $\theta_1 = \theta_2 = \pi$. Карта состояний пары частиц в плоскости (θ_1, θ_2) , разделенная на потенциальные «долины», содержащие локальные минимумы близкие к (8), приведена на рис. 2.

Вероятности нахождения системы в потенциальных долинах I–IV и соотношения, описывающие кинетику перехода между ними, представлены в Приложении А. Положения стрелок, иллюстрирующих потоки вероятностей между долинами качественно соответствует «координатам» минимумов

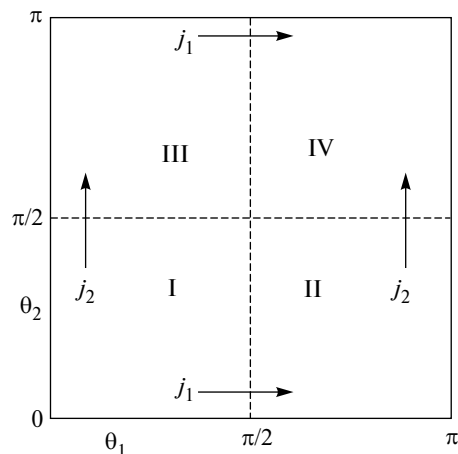


Рис. 2. Схематическая карта состояний пары частиц в плоскости (θ_1, θ_2) . Внутренние штриховые линии приближенно иллюстрируют барьеры между потенциальными «долинами» с локальными минимумами (8). На карте $j_{1,2}$ – плотности потоков вероятности перехода системы через потенциальные барьеры между потенциальными долинами. Стрелки иллюстрируют направления этих потоков.

потенциальных барьеров (см. подробнее Приложение А), где величина плотности потоков максимальна. Например, переход системы из долины I в долину II наиболее вероятен через область, близкую к точке с координатами $\theta_1 = \pi/2; \theta_2 = 0$, соответствующую тому, что магнитный момент первой частицы перпендикулярен оси ее легкой намагниченности, в то время как момент второй частицы направлен вдоль оси этой частицы.

3. КИНЕТИКА ПЕРЕМАГНИЧИВАНИЯ ЧАСТИЦ

Статистически среднее значение μ_h проекции единичного вектора μ_1 на направление поля $\mathbf{H}$, т.е. на ось Oz первой частицы на рис. 1, при заданных координатах z и r второй частицы может быть представлено в виде:

$$\mu_h = \mu_I + \mu_{II} + \mu_{III} + \mu_{IV}. \quad (9)$$

Здесь величины

$$\mu_I = \int_I \cos \theta_1 W \sin \theta_1 \sin \theta_2 d\theta_1 d\theta_2 d\varphi_1 d\varphi_2, \quad (10)$$

$$\mu_{II} = \int_{II} \cos \theta_1 W \sin \theta_1 \sin \theta_2 d\theta_1 d\theta_2 d\varphi_1 d\varphi_2,$$

$$\mu_{III} = \int_{III} \cos \theta_1 W \sin \theta_1 \sin \theta_2 d\theta_1 d\theta_2 d\varphi_1 d\varphi_2,$$

$$\mu_{IV} = \int_{IV} \cos \theta_1 W \sin \theta_1 \sin \theta_2 d\theta_1 d\theta_2 d\varphi_1 d\varphi_2$$

являются статистически средними компонентами вектора μ_1 в соответствующих потенциальных долинах. В рамках используемых приближений $\sigma \gg 1$; $\sigma > \lambda$; $h < 1$ вывод уравнений для величин $\mu_I, \mu_{II}, \mu_{III}, \mu_{IV}$, а также для μ_h дан в Приложении Б. Полученное уравнение для μ_h имеет вид:

$$\frac{\partial \mu_h}{\partial t} = \frac{1}{\tau(z, \rho)} [\mu_h^{\text{eq}}(z, \rho) - \mu_h], \quad (11)$$

$$\mu_h^{\text{eq}}(z, \rho) = \chi^{\text{eq}}(z, \rho) h,$$

$$\chi^{\text{eq}}(z, \rho) = \frac{2}{1 + \exp(u^0 - u^1)} = \frac{2}{1 + \exp(-2\lambda f_0(z, \rho))},$$

$$\frac{1}{\tau(z, \rho)} = \frac{1}{\tau_D \eta} q^0(z, \rho) \sqrt{\frac{\sigma}{\pi}} \exp(u^0(z, \rho)).$$

В силу физического равноправия обеих частиц, это уравнение также справедливо и для второй частицы в паре, показанной на рис. 1.

Величина μ_h^{eq} является равновесным значением μ_h при заданных координатах z, ρ второй частицы (см. рис. 1); $\tau(z, \rho)$ — соответствующее время релаксации магнитного момента частицы. Используя обозначения (A20) и (B7) для η и q^0 , а также (B12) для u^0 , получаем:

$$\tau(z, \rho) \approx \tau_D \left(\frac{\pi}{\sigma} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\exp\left(\sigma + \lambda \left(1 - \frac{\lambda}{\sigma}\right) f_0\right)}{\int_0^{2\pi} \exp\left(\lambda \frac{z\rho}{r^5} \cos \varphi\right) d\varphi}. \quad (12)$$

4. КОМПЛЕКСНАЯ МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ

Пусть магнитное поле осциллирует по закону $h(t) = h_0 \exp(-i\omega t)$. Из уравнения (11) получаем соотношение для статистически среднего значения компоненты $\mu_h(z, \rho)$, при заданных координатах z, ρ , имеет вид:

$$\mu_h(z, \rho) = \chi(z, \rho) h; \quad (13)$$

$$\chi = \chi' + i\chi'';$$

$$\chi' = \chi^{\text{eq}} \frac{1}{1 + (\omega\tau)^2}; \chi'' = \chi^{\text{eq}} \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}.$$

Величины $\chi^{\text{eq}}(z, \rho)$ и $\tau(z, \rho)$ определены в (11) и (12). Функция $\chi = \chi(z, \rho)$ является редуцированной комплексной восприимчивостью пары частиц при данных z, ρ ; χ' и χ'' — ее реальная и мнимая части. Напомним, что соотношения (11, 12) и, следовательно, (13) получены в линейном приближении по малому параметру Ланжевена h .

Соотношения (11), (12) для χ^{eq} и τ включают в себя реакцию первой частицы как на внешнее поле, так и на поле второй частицы. Для того чтобы разделить эти эффекты, введем величины χ_0^{eq} , τ_0 и χ_0 , соответствующие приближению одиночной частицы. Они могут быть получены из (11, 12), если положить $\lambda = 0$, т. е.:

$$\chi_0^{\text{eq}} = 1; \tau_0 = \tau_D \left(\frac{\pi}{\sigma} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\exp(\sigma)}{2\pi}, \quad (14)$$

$$\chi_0 = \chi_0' + i\chi_0'',$$

$$\chi_0' = \chi_0^{\text{eq}} \frac{1}{1 + (\omega\tau_0)^2}; \chi_0'' = \chi_0^{\text{eq}} \frac{\omega\tau_0}{1 + (\omega\tau_0)^2}.$$

Разности $\chi'_{\text{int}} = \chi' - \chi_0'$ и $\chi''_{\text{int}} = \chi'' - \chi_0''$ соответствуют вкладу межчастичного взаимодействия

в редуцированную восприимчивость первой частицы на рис. 1.

Обозначим N — полное число частиц в композите с объемом V . В рамках парного приближения плотность вероятности для второй частицы находится в произвольной физически допустимой точке с радиус-вектором $\mathbf{r}$ равна $n = N/V$.

Учитывая это, приходим к следующему соотношению для статистически средних (измеряемых) частей редуцированной комплексной восприимчивости:

$$\langle \chi' \rangle \geq \chi'_0 + nd_p^3 \int_{r>1} \chi'_{\text{int}} d^3 \mathbf{r}, \quad (15)$$

$$\langle \chi'' \rangle \geq \chi''_0 + nd_p^3 \int_{r>1} \chi''_{\text{int}} d^3 \mathbf{r}.$$

Условие $r > 1$ означает, что частицы не могут перекрываться; множитель d_p^3 появляется вследствие того, что вектор $\mathbf{r}$ — безразмерный радиус-вектор, нормализованный на диаметр частицы d_p .

Величины χ'_{int} и χ''_{int} включают в себя функцию $f_0 = (2z^2 - r^2) / r^5$, которая очень медленно стремится к нулю при увеличении межчастичного расстояния r . В силу этого интегралы, подобные таковым в (15), при интегрировании по бесконечному объему сходятся условно — результат зависит от порядка интегрирования по координатам второй частицы (z и $\mathbf{r}$ в нашем случае) [45]. Физически корректный способ интегрирования был предложен в работе [46]. Основная идея этого подхода состоит в интегрировании по объему цилиндра, бесконечно вытянутого вдоль направления приложенного магнитного поля, т.е. вдоль оси Oz в выбранной системе координат. Размагничивающий фактор такого цилиндра равен нулю, поэтому поле $\mathbf{H}$ внутри объема интегрирования совпадает со средним магнитным полем в веществе в месте нахождения рассматриваемой пары частиц. Математически это означает, что в (15) нужно вначале, при заданной координате z , проинтегрировать по всем допустимым (т.е. не допускающим перекрывания частиц) значениям $\mathbf{r}$, а затем интегрировать по z . Подчеркнем, что этот порядок интегрирования принципиально важен, чтобы получить физически корректные результаты.

Таким образом, соотношение (15) может быть переписано в виде:

$$\langle \chi' \rangle \geq \chi'_0 + 12\Phi \left[2 \int_0^1 \left(\int_{\sqrt{1-p^2}}^{\infty} \chi'_{\text{int}} dz \right) \rho d\rho + \int_1^{\infty} \left(\int_{-\infty}^{\infty} \chi'_{\text{int}} dz \right) \rho d\rho \right], \quad (16)$$

$$\langle \chi'' \rangle = \chi''_0 + 12\Phi \left[2 \int_0^1 \left(\int_{\sqrt{1-p^2}}^{\infty} \chi''_{\text{int}} dz \right) \rho d\rho + \int_1^{\infty} \left(\int_{-\infty}^{\infty} \chi''_{\text{int}} dz \right) \rho d\rho \right],$$

где $\Phi = \pi n d_p^3 / 6$ — объемная концентрация частиц.

Некоторые результаты расчетов реальной $\langle \chi' \rangle$ и мнимой $\langle \chi'' \rangle$ частей редуцированной комплексной восприимчивости композита приведены на рис. 3.

Сдвиг влево максимума графика мнимой части $\langle \chi'' \rangle(\omega)$ при росте λ показывает, что эффективное время перемагничивания композита t_{eff} благодаря межчастичным взаимодействиям увеличивается. Отметим, что аналогичный сдвиг максимума мнимой части восприимчивости феррогеля в сторону боль-

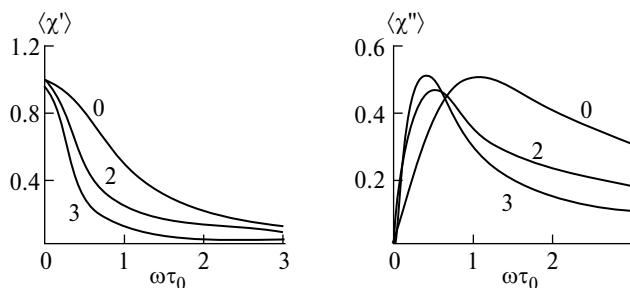


Рис. 3. Реальная $\langle \chi' \rangle$ и мнимая $\langle \chi'' \rangle$ части редуцированной комплексной восприимчивости композита как функции от частоты поля ω . Объемная концентрация частиц $\Phi = 0.05$; безразмерный параметр магнитной анизотропии частицы $\sigma = 10$. Цифры возле кривых — значения параметра λ ; кривая $\lambda = 0$ соответствует одиночным не взаимодействующим частицам.

ших времен релаксации намагниченности отмечался в теоретических работах [34, 35], выполненных в линейном по λ приближении, а также в компьютерном моделировании [47]. В полученных здесь соотношениях (16) линейное приближение по λ не предполагается, что оказывается важным для анализа влияния взаимодействия частиц на интенсивность выделения ими тепла под действием переменного магнитного поля.

5. ВЫДЕЛЕНИЕ ТЕПЛА ЧАСТИЦАМИ

Следуя общим термодинамическим соображениям [24], в случае $h \ll 1$ интенсивность P выделения тепла одной частицей под действием переменного поля можно представить в виде:

$$P = \frac{kT}{2\tau_0} p; \quad p = \omega \tau_0 \langle \chi'' \rangle h_0^2. \quad (17)$$

Здесь p — безразмерная интенсивность тепловыделения. Некоторые результаты расчетов p показаны на рис. 4.

Некоторые результаты расчетов функции $p(\lambda)$ показаны на рис. 5.

Если межчастичное взаимодействие слабое и выполняется неравенство $\lambda < 1$, в линейном приближении по λ из (17) получаем:

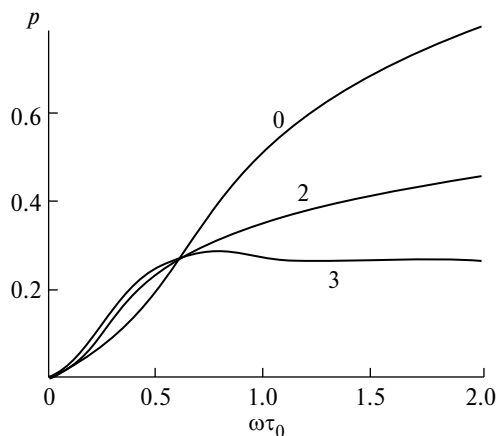


Рис. 4. То же, что на рис. 3 для безразмерной интенсивности p выделения тепла частиц.

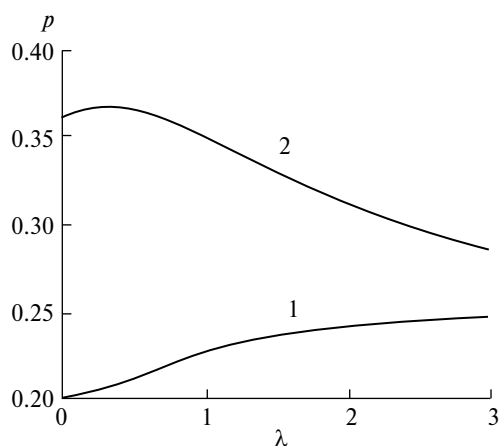


Рис. 5. Безразмерная интенсивность диссипации энергии p как функция параметра λ магнитного взаимодействия частиц. Цифры у кривых 1 и 2 соответствуют $\omega\tau_0 = 0.5$ и 0.75 соответственно. $\Phi = 0.05$; $\sigma = 10$.

$$\begin{aligned} \langle \chi' \rangle &\geq \chi_0'' \left[1 + 0.97\Phi\lambda \frac{1 - (\omega\tau_0)^2}{1 + (\omega\tau_0)^2} \right], \\ \langle \chi'' \rangle &\geq \chi_0'' \left[1 + 1.94\Phi\lambda \frac{1}{1 + (\omega\tau_0)^2} \right]. \end{aligned} \quad (18)$$

Соотношения (18) показывают, что вследствие межчастичного взаимодействия перемангничивание композита не подчиняется классическому закону Дебая. Этот вывод совпадает с выводами, следующими из результатов [33–35].

Подставляя (18) в (17), получаем выражение для безразмерного параметра p интенсивности поглощения энергии в линейном по λ приближении. Видно, что p растет с λ ; этот результат также совпадает с выводами [33–35], основанными на линейном по λ анализе кинетики перемангничивания ферромагнитных наночастиц. Однако результаты, представленные

на рис. 4, 5, показывают, что увеличение λ и усиление роли нелинейных эффектов может привести к немонотонной (наблюдавшейся, например, в [39]) зависимости p от величины межчастичного взаимодействия. Физическая причина немонотонной зависимости p от λ состоит в немонотонной, с максимумом, зависимости p от эффективного времени релаксации t_{eff} магнитного момента частицы и в монотонном росте t_{eff} (рис. 3), а также равновесной восприимчивости $\langle \chi^{\text{eq}} \rangle$ от λ . Поэтому при малых λ оба фактора (рост t_{eff} и $\langle \chi^{\text{eq}} \rangle$ с λ) приводят к росту p ; при относительно больших λ время t_{eff} становится большим, соответствующим убывающей части зависимости p от t_{eff} , что означает уменьшение p при увеличении λ .

Мы полагаем, что полученные результаты позволяют хотя бы на принципиальном уровне понять физические причины качественно различных выводов, сделанных в разных работах о влиянии межчастичного взаимодействия на интенсивность выделения тепла в системах магнитных наночастиц. Необходимо подчеркнуть, что результаты, представленные на рис. 3–5, получены в предположении о выполнении сильного неравенства $\lambda \ll \sigma$ и справедливы именно в рамках этого неравенства. Более того, как известно, при достаточно больших λ однородное состояние магнитных жидкостей оказывается неустойчивым и частицы образуют различные гетерогенные структуры. Это структурирование должно происходить и при синтезе рассматриваемых здесь композитов, когда они находятся в жидком состоянии, предшествующем их полимеризации (или иному способу отвердевания). Влияние таких гетерогенных структур на тепловыделение в магнитных композитах требует отдельного исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты теоретического исследования влияния межчастичного магнитного взаимодействия на компоненты комплексной восприимчивости и интенсивность генерации тепла в композитных материалах, состоящих из однодоменных ферромагнитных наночастиц, иммобилизованных в немагнитной среде. Предполагается высокая магнитная анизотропия частиц; переориентация магнитных моментов частиц происходит как термически активированный переход момента через высокий потенциальный барьер магнитной анизотропии. Анализ выполнен в рамках математически регулярного приближения парного взаимодействия в сочетании с теорией Крамерса диффузии частицы через высокий потенциальный барьер.

Наши результаты показывают, что межчастичные взаимодействия усиливают генерацию тепла под действием переменного поля, когда параметр магнитодипольного взаимодействия частиц λ и частота ω поля достаточно малы. При увеличении ω

возникает немонотонная, с максимумом, зависимость интенсивности тепловыделения p от λ . Мы считаем, что этот результат позволяет понять природу качественных противоречий между результатами различных работ по влиянию взаимодействия частиц на комплексную магнитную восприимчивость и интенсивность генерирования тепла в нанодисперсных магнитных композитах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана грантом Министерства науки и образования РФ, проект FEUZ 2023-0020.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы не имеют конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Boczkowska A., Awietjan S.F.* Tuning active magnetorheological elastomers for damping applications // *Materials Science Forum*. 2010. V. 766. P. 636–637. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.636-637.766>
2. *Lopez-Lopez M. T., Scionti G., Oliveira A.C. et al.* Generation and characterization of novel magnetic field-responsive biomaterials // *PLOS ONE*. 2015. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0133878>
3. *ira N., Dhagat P., Davidson J. R.* A review of magnetic elastomers and their role in soft robotics // *Front. Robot. AI*. 2020. V. 7. P. 588391. <https://doi.org/10.3389/frobt.2020.588391>
4. *Kurlyandskaya G. V., Blyakhman F. A., Makarova E. B. et al.* Functional magnetic ferrogels: From biosensors to regenerative medicine // *AIP Advances*. 2020. V. 10. P. 125128. <https://doi.org/10.1063/9.0000021>
5. *Rajan A., Sahu N.* Review on magnetic nanoparticle-mediated hyperthermia for cancer therapy // *J. Nanopart. Res.* 2020. V. 22. P. 319. <https://doi.org/10.1007/s11051-020-05045-9>
6. *Vilas-Boas V et al.* Magnetic hyperthermia for cancer treatment: main parameters affecting the outcome of *in vitro* and *in vivo* studies // *Molecules*. 2020. V. 25. № 12. P. 2874. <https://doi.org/10.3390/molecules25122874>
7. *Lingbing Li.* Multifunctional hybrid nanogels for medicine. *Handbook of materials for nanomedicine*. 2020.
8. *Chung H-J., Parsons A., Zheng L.* Magnetically controlled soft robotics utilizing elastomers and gels in actuation: A review // *Adv. Intell. Syst.* 2021. V.3. P. 2000186. <https://doi.org/10.1002/aisy.202000186>
9. *Kaewruethai T., Laomeephon C., Pan Y., Luckanagul J.* Multifunctional polymeric nanogels for biomedical applications // *Gels*. 2021. V. 7. P. 228. <https://doi.org/10.3390/gels7040228>
10. *Sung B., Kim M-H., Abelman L.* Magnetic microgels and nanogels: Physical mechanisms and biomedical applications // *Bioeng. Transl. Med.* 2021. V. 6. P. e10190. <https://doi.org/10.1002/btm2.10190>
11. *M. Imran M., A. M. Affandi., M. M. Alam. et al.* Advanced biomedical applications of iron oxide nanostructures based ferrofluids // *Nanotechnology*. 2021. V. 32. P. 422001. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac137a>
12. *Naghdi M. et al.* Magnetic nanocomposites for biomedical applications // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2022. V. 308. P. 102771. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2022.102771>
13. *Socoliuc V., Avdeev M. V., Kuncser V. et al.* Ferrofluids and bio-ferrofluids: looking back and stepping forward // *Nanoscale*. 2022. V. 14. P. 4786–4886. <https://doi.org/10.1039/D1NR05841J>
14. *Montiel Schneider M. G., Martín M. J., Otarola J. et al.* Biomedical applications of iron oxide nanoparticles: current insights progress and perspectives // *Pharmaceutics*. 2022. V. 14. P. 204. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics14010204>
15. *X. Liu et al.* Comprehensive understanding of magnetic hyperthermia for improving antitumor therapeutic efficacy // *Theranostics*. 2020. V. 10. № 8. P. 3793–3815. <https://doi.org/10.7150/thno.40805>
16. *Rajan A., Sahu N.K.* Review on magnetic nanoparticle-mediated hyperthermia for cancer therapy // *J. Nanoparticle Research*. 2020. V. 22. P. 319. <https://doi.org/10.1007/s11051-020-05045-9>
17. *H.Rodrigues et al.* *In vivo* magnetic nanoparticle hyperthermia: a review on preclinical studies, low-field nanoheaters, noninvasive thermometry and computer simulations for treatment planning // *Int. Journal of Hyperthermia*. 2020. V. 37. P. 76. <https://doi.org/10.1080/02656736.2020.1800831>
18. *Ehsani A., Maha R. S., Shaygan S. et al.* A review of the treatment of bone tumours by hyperthermia using magnetic nanoparticles // *J. Nanoanalysis*. 2022. V. 9. P. 206. <https://doi.org/10.22034/jna.2022.1944876.1278>
19. *Sedighi O., Alaghmandfard A., Montazerian M. et al.* A critical review of bioceramics for magnetic hyperthermia // *J. American Ceramic Society*. 2022. V. 105. P. 1723. <https://doi.org/10.1111/jace.17861>

20. *Peiravi M., Eslami H., Ansari M. et al.* Magnetic hyperthermia: potentials and limitations // J. Indian Chem. Society. 2022. V. 99. P. 100269. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2021.100269>
21. *Farzanegan Z., Tahmasbi M.* Pelvis received dose measurement for trauma patients in multi-field radiographic examinations: A TLD dosimetry study // Proceedings of the ISSSD. 2022. V. 1. P. 12.
22. *Włodarczyk A., Gorgon S., Radon A., Bajdak-Rusinek K.* Magnetite nanoparticles in magnetic hyperthermia and cancer therapies: Challenges and Perspectives // Nanomaterials. 2022. V. 12. P. 1807. <https://doi.org/10.3390/nano12111807>
23. *Peeters H., E. M. van Zwol, Brancato L. et al.* Systematic review of the registered clinical trials for oncological hyperthermia treatment // Int. Journal of Hyperthermia. 2022. V. 39. № 1. P. 806–812. <https://doi.org/10.1080/02656736.2022.2076292>
24. *Rosensweig R.E.* Heating magnetic fluid with alternating magnetic field // J. Magn. Magn. Materials. 2002. V. 252. P. 370–374. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(02\)00706-0](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00706-0)
25. *Poperechny I. S., Raikher Yu. L., Stepanov V. I.* Dynamic magnetic hysteresis in single-domain particles with uniaxial anisotropy // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. P. 174423. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.174423>
26. *Guibert C., Dupuis V., Peyre V. et al.* Hyperthermia of magnetic nanoparticles: An experimental study of the role of aggregation // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. P. 28148–28154. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b07796>
27. *Beálle G., Corato R. Di, Kolosnjaj-Tabi J. et al.* Ultra-magnetic liposomes for MR imaging, targeting, and hyperthermia // Langmuir. 2012. V. 28. P. 11834–11842. <https://doi.org/10.1021/la3024716>
28. *Dennis C. L., Jackson A. J., Borchers J. A. et al.* The influence of collective behavior on the magnetic and heating properties of iron oxide nanoparticles // J. Appl. Phys. 2008. V. 103. P. 07A319. <https://doi.org/10.1063/1.2837647>
29. *Mehdaoui B., Tan R. P., Meffre A. et al.* Increase of magnetic hyperthermia efficiency due to dipolar interactions in low-anisotropy magnetic nanoparticles: Theoretical and experimental results // Physical Review B. 2013. V. 87. P. 174419. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.174419>
30. *Valdés D. P., Lima E. Jr., Zysler R. D. et al.* Modeling the magnetic-hyperthermia response of linear chains of nanoparticles with low anisotropy: A key to improving specific power absorption // Phys. Rev. Appl. 2020. V. 14. № 1. P. 014023. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.14.014023>
31. *Anand M.* Hysteresis in a linear chain of magnetic nanoparticles // J. Appl. Phys. 2020. V. 128. № 2. P. 023903. <https://doi.org/10.1063/5.0010217>
32. *Gontijo R.G., Guimarães A.B.* Langevin dynamic simulations of magnetic hyperthermia in rotating fields // J. Magn. and Magn. Materials. 2023. V. 565. P. 1701717. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.170171>
33. *Zubarev A. Yu.* Magnetic hyperthermia in a system of immobilized magnetically interacting particles // Phys. Rev. E. 2019. V. 99. P. 062609. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.99.062609>
34. *Zubarev A. Yu., Iskakova L. Yu.* Dynamic susceptibility of ferrogels. Effect of interparticle interaction // J. Magn. Magn. Materials. 2023. V. 587. P. 171247. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2023.171247>
35. *Ambarov A. V., Zverev V. S., Elfimova E. A.* Numerical modeling of the magnetic response of interacting superparamagnetic particles to an ac field with arbitrary amplitude // J. Magn. and Magn. Materials. 2020. V. 497. P. 166010. <https://doi.org/10.1088/1361-651X/abbfbb>
36. *Urtizberea A., Natividad E., Arizaga A. et al.* Specific absorption rates and magnetic properties of ferrofluids with interaction effects at low concentrations // J. Phys. Chem C. 2010. V. 114. P. 4916. <https://doi.org/10.1021/jp912076f>
37. *Gudoshnikov S. A., Liubimov B. Ya., Usov N. A.* Hysteresis losses in a dense superparamagnetic nanoparticle assembly // AIP Advances. 2012. V. 2. P. 012143. <https://doi.org/10.1063/1.3688084>
38. *Usov N., Serebryakova O., Tarasov V.* Interaction effects in assembly of magnetic nanoparticles // Nanoscale Res. Lett. 2017. V. 12. P. 489. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2263-x>
39. *Martinez-Boubeta K. et al.* Adjustable hyperthermia response of self-assembled ferromagnetic Fe-MgO core-shell nanoparticles by tuning dipole-dipole interactions // Adv. Func. Mater. 2012. V. 22. P. 3737. <https://doi.org/10.1002/adfm.201200307>
40. *Périgo E. A., Hemrey G., Sandre O. et al.* Fundamentals and advances in magnetic hyperthermia // Appl. Phys. Rev. 2015. V. 2. P. 041302. <https://doi.org/10.1063/1.4935688>
41. *Dutz S., Kettering M., Hilger I. et al.* Magnetic multicore nanoparticles for hyperthermia—influence of particle immobilization in tumour tissue on magnetic properties // Nanotechnology. 2011. V. 22. P. 265102. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/26/265102>
42. *Odenbach S.* Magnetoviscous effect in ferrofluids. berlin-heidelberg: Springer-verlag. 2002.
43. *Lartigue L. et al.* Water-dispersible sugar-coated iron oxide nanoparticles. An evaluation of their

- relaxometric and magnetic hyperthermia properties // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 10459–10472. <https://doi.org/10.1021/ja111448t>
44. *Tong S., Quinto C. A., Zhang L. et al.* Size-dependent heating of magnetic. Iron oxide nanoparticles// ACS Nano. 2017. V. 11. P. 6808–6816. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b01762>
45. *de Gennes P. G., Pincus P. A.* Pair correlations in a ferromagnetic colloid // Physics Kondens. Materials. 1970. V. 11. P. 189. <https://doi.org/10.1007/BF02422637>
46. *Buyevich Yu. A., Ivanov A. O.* Equilibrium properties of ferrocolloids // Physica A. 1992. V. 190. P. 276. [https://doi.org/10.1016/0378-4371\(92\)90037-Q](https://doi.org/10.1016/0378-4371(92)90037-Q)
47. *Kalmykov Y. P., Titov S. V., Byrne D. J. et al.* Dipole-dipole and exchange interaction effects on the magnetization relaxation of two macrospins: compared // J. Magn. Magn. Materials. 2020. V. 507. P. 166814. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166814>
48. *Brown W. F.* Thermal fluctuations of a single-domain particle // J. Phys. Rev. 1963. V. 130. P. 1677. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.130.1677>

DYNAMIC SUSCEPTIBILITY OF ENSEMBLES OF IMMOBILIZED MAGNETIC NANOPARTICLES

A. Yu. Zubarev, L. Yu. Iskakova, A. Yu. Musikhin

The article deals with theoretical study of a dynamic response on the external field of ensembles of nano-sized ferromagnetic particles immobilized in a non-magnetic medium. Such systems can be magnetic gels and other magnetopolymer composites with a rigid enough matrix as well as many types of biologically tissues with embedded magnetic particles. The main attention of the work is focused on the analysis of the effect of magnetic interaction of particles on the complex magnetic susceptibility of the composite and the intensity of heat generation in it under the influence of an alternating magnetic field. The analysis shows that the value of the thermal effect non-monotonic, with the maximum, depends on the parameter of the magnetodipole interaction of the particles. We hope that this result helps to understand the physical cause of the qualitative contradictions between conclusions of various studies on the influence of the interparticulate interactions on the components of the magnetic susceptibility of the magnetic composite and intensity of the heat generation under the alternating field.

Keywords: magnetic fluid, dynamic susceptibility, thermal effect, magnetic hyperthermia

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Обсудим теперь переход пары моментов из долины I на рис. 2 в долину II. В первом приближении по отношению к малому отношению λ/σ точка минимума потенциального барьера, разделяющего эти долины, соответствует углам $\theta_1 = \pi/2$; $\theta_2 = 0$ с энергией

$$u_{bI} = u\left(\frac{\pi}{2}, 0\right) = -\sigma - 3\lambda \frac{\rho z}{r^5} \cos \varphi_1 - h. \quad (A1)$$

Нижний индекс b означает “барьер”. Отметим, что в силу симметрии минимальная энергия барьера, разделяющего долины I и III, равна (A1) с заменой угла φ_1 на φ_2 .

Минимум потенциального барьера между долинами II и IV в том же приближении соответствует углам $\theta_1 = \pi$; $\theta_2 = \pi/2$ и равен

$$u_{bII} = u\left(\pi, \frac{\pi}{2}\right) = -\sigma + 3\lambda \frac{\rho z}{r^5} \cos \varphi_2 + h. \quad (A2)$$

То же для перехода из долины III в IV с заменой φ_2 на φ_1 .

Для дальнейшего удобно ввести вероятность:

$$P_I = \int_I W \sin \theta_1 \sin \theta_2 d\theta_1 d\theta_2 d\varphi_1 d\varphi_2 \quad (A3)$$

того, что ориентации магнитных моментов частиц соответствуют потенциальной долине.

I. Интегрирование здесь идет по площади этой долины. Интегрируя обе части уравнения (5) по долине I, учитывая, что все физические величины периодичны по углам $\varphi_{1,2}$ с периодом 2π , получаем

$$\tau_D \frac{\partial P_I}{\partial t} = - \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin \theta_2 \sin \theta_{bI} j_{bI} d\theta_2 d\varphi_1 d\varphi_2. \quad (A4)$$

Здесь j_{bI} — плотность потока вероятности j_{θ_1} через потенциальный барьер между долинами I и II; $\theta_{bI} = \theta_{bI}(\theta_2)$ — угол θ_1 , соответствующий барьеру между долинами; $\Theta \sim \pi/2$ — верхний предел угла θ_2 в области I. Его точное значение в дальнейшем не будет играть роли, потому мы его не определяем. Тот факт, что в силу симметрии, поток между долинами I и II равен потоку между I и III, здесь учтен.

Для того чтобы оценить интегралы в (A4), мы будем учитывать сильное неравенство $\sigma \gg 1$ и использовать идеи классической теории Крамерса диффузии частицы через высокий потенциальный барьер. Отметим, что для решения задачи о кинетике перематгничивания одиночной однодоменной частицы впервые эта теория была применена в работе [48]. Обзор работ, где идеи метода Крамерса использовались для описания перематгничивания

одиночной ферромагнитной частицы, можно найти в [25].

С этой целью мы перепишем первое соотношение в (6) для $i = 1$ следующим образом:

$$j_{\theta_1} e^u = -\frac{\partial}{\partial \theta_1} (e^u W) \quad (A5)$$

и проинтегрируем обе части (A5) по θ_1 от 0 до π :

$$\int_0^\pi j_{\theta_1}(\theta_1, \theta_2) e^{u(\theta_1, \theta_2)} d\theta_1 = - \left[e^{u(\pi, \theta_2)} W(\pi, \theta_2) - e^{u(0, \theta_2)} W(0, \theta_2) \right]. \quad (A6)$$

Потенциал $u(\theta_1, \theta_2)$, как функция от θ_1 , имеет острый максимум u_{bI} при $\theta_1 = \theta_{bI}(\theta_2)$, который приближенно удовлетворяет соотношению:

$$\sin \theta_{bI} \approx 1, \quad (A7)$$

$$\cos \theta_{bI} \approx -\frac{\lambda}{\sigma} f(\theta_2, \varphi_2, z, \rho),$$

$$f(\theta_2, \varphi_2, z, \rho) = \frac{1}{2r^5} \left[3z(z \cos \theta_2 + \rho \sin \theta_2 \cos \varphi_2) - r^2 \cos \theta_2 \right].$$

В первом приближении по малому отношению λ/σ потенциал $u_{bI}(\theta_2) = u(\theta_{bI}, \theta_2)$ может быть оценен так:

$$u_{bI} = -\sigma \cos^2 \theta_2 - \lambda \frac{(z \cos \theta_2 + \rho \sin \theta_2 \cos \varphi_2) \rho \cos \varphi_1}{r^5} - \lambda \frac{\lambda}{\sigma} f \left[f - \frac{(2z^2 - \rho^2) \cos \theta_2 + 3z\rho \sin \theta_2 \cos \varphi_2}{r^5} \right] - h \left(-\frac{\lambda}{\sigma} f + \cos \theta_2 \right). \quad (A8)$$

Здесь f — функция, определенная в (A7).

Используя стандартные соображения метода перерыва, мы можем оценить интеграл в левой части (A6) следующим образом:

$$\int_0^\pi j_{\theta_1}(\theta_1, \theta_2) e^{u(\theta_1, \theta_2)} d\theta_1 \approx j_{bI} e^{u_{bI}(\theta_2)} \sqrt{\frac{\pi}{\omega_I(\theta_2)}}, \quad (A9)$$

$$\omega_I(\theta_2) = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2 u}{\partial \theta_1^2} \Big|_{\theta_1=\theta_{bI}} \approx \sigma.$$

Следуя идеям метода Крамерса, мы будем учитывать, что характерное время перехода через высокий потенциальный барьер много больше времени τ_D релаксации о состояния системы внутри

потенциальной ямы (долины) к равновесию. Поэтому мы можем считать, что между двумя переходами через барьер, состояние системы в каждой долине практически равновесно. Следовательно, функция распределения W внутри каждой ямы удовлетворяет соотношению Больцмана, и мы можем представить правую часть (A6) в виде

$$\begin{aligned} e^{u(\pi, \theta_2)} W(\pi, \theta_2) - e^{u(0, \theta_2)} W(0, \theta_2) \approx \\ e^{u(\pi, 0)} W(\pi, 0) - e^{u(0, 0)} W(0, 0). \end{aligned} \quad (A10)$$

Напомним, что сейчас мы рассматриваем переход системы из долины I, содержащей точку $(\theta_1 = 0, \theta_2 = 0)$, в долину II с $(\theta_1 = \pi, \theta_2 = 0)$. Необходимо подчеркнуть, что равновесное состояние внутри потенциальной долины не означает равновесия между долинами.

Используя соотношения (A9) и (A10) в уравнении (A6), получаем:

$$j_{bI} \approx e^{-u_{bI}(\theta_2)} \sqrt{\frac{\sigma}{\pi}} \left[e^{u(\pi, 0)} W(\pi, 0) - e^{u(0, 0)} W(0, 0) \right]. \quad (A11)$$

Подставляя (A11) в правую часть (A4), приходим к соотношению

$$\begin{aligned} \tau_D \frac{\partial P_I}{\partial t} = q_I \sqrt{\frac{\sigma}{\pi}} \left[e^{u(\pi, 0)} W(\pi, 0) - e^{u(0, 0)} W(0, 0) \right], \quad (A12) \\ q_I = \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \sin \theta_2 e^{-u_{bI}(\theta_2)} d\theta_2 d\varphi_1 d\varphi_2. \end{aligned}$$

Приближенное равенство $\sin \theta_{bI} \approx 1$ здесь учтено.

Чтобы оценить параметр q_I , мы используем метод перевала. Учитывая неравенства (7), а также соотношения (A8), в рамках первого приближения по малому отношению λ / σ , справедливо равенство:

$$\begin{aligned} \exp(-u_{bI}) = \\ = \exp(\sigma \cos^2 \theta_2) \exp\left(\lambda \frac{(z \cos \theta_2 + \rho \sin \theta_2 \cos \varphi_2) \rho \cos \varphi_1}{r^5} + \right. \\ \left. + \lambda \frac{\lambda}{\sigma} f \left[f - \frac{(2z^2 - \rho^2) \cos \theta_2 + 3z\rho \sin \theta_2 \cos \varphi_2}{r^5} \right] + \right. \\ \left. + h \left(-\frac{\lambda}{\sigma} f + \cos \theta_2 \right) \right). \end{aligned} \quad (A13)$$

Первая экспонента в правой части (A13) изменяется с θ_2 намного быстрее, чем вторая. Следовательно, используя стандартные соображения метода перевала, при вычислении интеграла по θ_2 в выражении для q_I мы можем положить $\theta_2 = 0$ во

второй экспоненте (A13). В результате в старшем приближении по λ / σ получаем:

$$\begin{aligned} q_I \approx 2\pi \exp(\psi_I) \int_0^{2\pi} \exp\left(\lambda \frac{z\rho \cos \varphi_1}{r^5}\right) \times \\ \times d\varphi_1 \int_0^{\Theta} \sin \theta_2 \exp(\sigma \cos^2 \theta_2) d\theta_2, \quad (A14) \\ \psi_I = h - (\lambda + h) \frac{\lambda}{\sigma} f_0, \\ f_0 = f(0, 0, z, \rho) = \frac{2z^2 - \rho^2}{2r^5}. \end{aligned}$$

Поскольку функция $\sigma \cos^2 \theta_2$ имеет острый максимум при $\theta_2 = 0$, используя общие идеи метода перевала, интеграл по θ_2 можно оценить так:

$$\begin{aligned} \int_0^{\Theta} \sin \theta_2 \exp(\sigma \cos^2 \theta_2) d\theta_2 \approx \int_0^{\Theta} 2 \exp(\sigma(1 - \theta_2^2)) d\theta_2 \approx \\ \approx \frac{1}{2\sigma} \exp(\sigma). \end{aligned}$$

Следовательно:

$$q_I \approx \frac{\pi}{\sigma} \exp(\psi_I) \exp(\sigma) \int_0^{2\pi} \exp\left(\lambda \frac{z\rho \cos \varphi}{r^5}\right) d\varphi. \quad (A15)$$

Эта оценка q_I может быть использована в (A13). Нижний индекс 1 у угла φ здесь для краткости опущен.

Используя подобные рассуждения, приходим к следующему уравнению для вероятности P_{IV} того, что частица находится в долине IV:

$$\tau_D \frac{\partial P_{IV}}{\partial t} = q_{IV} \sqrt{\frac{\sigma}{\pi}} \left[e^{u(\pi, 0)} W(\pi, 0) - e^{u(\pi, \pi)} W(\pi, \pi) \right] \quad (A16)$$

$$q_{IV} \approx \frac{\pi}{\sigma} \exp(\psi_{IV}) \exp(\sigma) \int_0^{2\pi} \exp\left(\lambda \frac{z\rho \cos \varphi}{r^5}\right) d\varphi,$$

$$\psi_{IV} = -h - (\lambda - h) \frac{\lambda}{\sigma} f_0.$$

Аналогично получаем уравнение для вероятности P_{II} того, что система находится в долине II:

$$\begin{aligned} \tau_D \frac{\partial P_{II}}{\partial t} = -\frac{1}{2} q_I \sqrt{\frac{\sigma}{\pi}} \left[e^{u(\pi, 0)} W(\pi, 0) - e^{u(0, 0)} W(0, 0) \right] - \\ - \frac{1}{2} q_{IV} \sqrt{\frac{\sigma}{\pi}} \left[e^{u(\pi, 0)} W(\pi, 0) - e^{u(\pi, \pi)} W(\pi, \pi) \right]. \end{aligned} \quad (A15)$$

Отметим, что в силу симметрии выполняется условие $P_{III} = P_{II}$, где P_{III} – вероятность нахождения системы в долине III.

Обсудим теперь соотношение между вероятностью P_I и плотностью вероятности $W(0, 0)$.

Поскольку внутри потенциальной ямы распределение моментов практически равновесно, т. е. выполняется приближенное равенство:

$$e^{u(\theta_1, \theta_2)} W(\theta_1, \theta_2) \approx e^{u(0,0)} W(0,0)$$

мы можем переписать уравнение (A3) так:

$$P_I = W(0,0) \int_I \exp(u(0,0) - u(\theta_1, \theta_2)) \times \\ \times \sin \theta_1 \sin \theta_2 d\theta_1 d\theta_2 d\varphi_1 d\varphi_2 \quad (A18)$$

Экспонента в интеграле (A18) может быть представлена в виде:

$$\exp(u(0,0) - u(\theta_1, \theta_2)) = \\ = \exp\left(-\sigma\left(2 - \cos^2 \theta_1 - \cos^2 \theta_2\right)\right) \\ \exp\left(u_{dd}(0,0) - u_{dd}(\theta_1, \theta_2) - \right. \\ \left. - h(2 - \cos \theta_1 - \cos \theta_2)\right), \quad (A19)$$

где потенциал u_{dd} диполь-дипольного взаимодействия частиц определен в уравнении (3). В силу

неравенств (7) первая экспонента в (A19) имеет острый максимум при $\theta_1 = \theta_2 = 0$ и изменяется с увеличением θ_1, θ_2 гораздо быстрее, чем вторая экспонента. Используя стандартные соображения метода перевала, мы можем следующим образом оценить сомножители в (A18, A19):

$$\exp\left(-\sigma\left(2 - \cos^2 \theta_1 - \cos^2 \theta_2\right)\right) \approx \exp\left(-\sigma\theta_1^2 - \sigma\theta_2^2\right), \\ \exp\left(u_{dd}(0,0) - u_{dd}(\theta_1, \theta_2)\right) \times \\ \times \exp\left(-h(2 - \cos \theta_1 - \cos \theta_2)\right) \approx 1,$$

$$\sin \theta_{1,2} \approx \theta_{1,2}$$

и расширить пределы интегрирования по θ_1, θ_2 от 0 до ∞ . В нулевом приближении по малому отношению λ / σ получаем:

$$P_I = W(0,0) \eta, \quad \eta = \left(\frac{\pi}{\sigma}\right)^2 \quad (A20)$$

и, аналогично

$$P_{II} = W(0, \pi) \eta; P_{III} = W(\pi, 0) \eta; P_{IV} = W(\pi, \pi) \eta. \quad (A21)$$

ПРИЛОЖЕНИЕ Б. ВЫВОД УРАВНЕНИЯ КИНЕТИКИ ИЗМЕНЕНИЯ СРЕДНЕГО МАГНИТНОГО МОМЕНТА ЧАСТИЦЫ В ПАРЕ

Для того чтобы оценить μ_I , можно использовать соображения, аналогичные использованным при выводе соотношений (A18–A20), а именно, приближение равновесного распределения по ориентациям моментов внутри потенциальной долины:

$$\mu_I = W(0,0) \int_I \cos \theta_1 \Psi_I \sin \theta_1 \sin \theta_2 d\theta_1 d\theta_2 d\varphi_1 d\varphi_2, \quad (B1)$$

$$\Psi_I = \exp\left(-\sigma\left(2 - \cos^2 \theta_1 - \cos^2 \theta_2\right)\right) \exp(u_{dd}(0,0) - u_{dd}(\theta_1, \theta_2) - h(2 - \cos \theta_1 - \cos \theta_2)).$$

Учитывая сильные неравенства $\sigma \gg 1$ и $\lambda / \sigma \ll 1$, соотношение (B1) в нулевом приближении по отношению λ / σ можно переписать следующим образом:

$$\begin{aligned} \mu_I &\approx W(0,0) \left[2\pi \int_1^\infty \exp\left(-\left(\sigma + \frac{h}{2}\right)\theta^2\right) \theta d\theta \right]^2 = \\ &= W(0,0) \left[\frac{\pi}{\sigma + \frac{h}{2}} \right]^2. \end{aligned} \quad (B2)$$

В линейном приближении по h отсюда получаем:

$$\mu_I = W(0,0) \eta \left(1 - \frac{1}{\sigma} h\right). \quad (B3)$$

Аналогично

$$\mu_{IV} = -W(\pi, \pi) \eta \left(1 + \frac{1}{\sigma} h\right), \quad (B4)$$

$$\mu_{II} = W(0, \pi) \eta, \quad \mu_{III} = -W(\pi, 0) \eta.$$

Следовательно, статистически среднее значение проекции вектора магнитного момента частицы на поле $\mathbf{H}$ определяется суммой $\mu_h = \mu_I + \mu_{IV}$. Пренебрегая малым отношением h / σ , получаем:

$$\mu_h \approx (W(0,0) - W(\pi, \pi)) \eta. \quad (B5)$$

Для дальнейшего удобно также ввести разность

$$\delta \mu_h = \mu_I - \mu_{IV} \approx (W(0,0) + W(\pi, \pi)) \eta. \quad (B6)$$

Наша цель сейчас – вывести уравнение для кинетики изменения μ_h на основе уравнений (A12–A17) для вероятностей P_I, P_{IV} .

Учитывая уравнения (A12, A16) и (A21), в старшем приближении по малому отношению λ / σ получаем:

$$\begin{aligned} \tau_D \eta \frac{\partial W(0,0)}{\partial t} &= \\ &= q_I \sqrt{\frac{\sigma}{\pi}} \left[e^{u(\pi,0)} W(\pi,0) - e^{u(0,0)} W(0,0) \right], \end{aligned} \quad (B7)$$

$$\begin{aligned} \tau_D \eta \frac{\partial W(\pi, \pi)}{\partial t} &= q_{IV} \sqrt{\frac{\sigma}{\pi}} \left[e^{u(\pi,0)} W(\pi,0) - e^{u(\pi,\pi)} W(\pi, \pi) \right], \\ q_I &= q^0 \left(1 + h \left(1 - \frac{\lambda}{\sigma} f_0 \right) \right), \\ q_{IV} &= q^0 \left(1 - h \left(1 - \frac{\lambda}{\sigma} f_0 \right) \right), \end{aligned}$$

$$q^0 = \frac{\pi}{\sigma} \exp(\sigma) \exp\left(\lambda \frac{\lambda}{\sigma} f_0\right) \int_0^{2\pi} \exp\left(\lambda \frac{z p}{r^5} \cos \varphi\right) d\varphi.$$

Эти уравнения могут быть переписаны в виде:

$$\begin{aligned} \tau_D \eta \frac{\partial (W(0,0) + W(\pi, \pi))}{\partial t} &= \\ &= q^0 \sqrt{\frac{\sigma}{\pi}} [2e^{u(\pi,0)} W(\pi,0) - e^{u(0,0)} W(0,0) - e^{u(\pi,\pi)} W(\pi, \pi) + \\ &+ h \left(1 - \frac{\lambda}{\sigma} f_0 \right) (e^{u(\pi,\pi)} W(\pi, \pi) - e^{u(0,0)} W(0,0))] \end{aligned} \quad (B8)$$

и

$$\begin{aligned} \tau_D \eta \frac{\partial (W(0,0) - W(\pi, \pi))}{\partial t} &= \\ &= q^0 \sqrt{\frac{\sigma}{\pi}} [(e^{u(\pi,\pi)} W(\pi, \pi) - e^{u(0,0)} W(0,0)) + \\ &+ h \left(1 - \frac{\lambda}{\sigma} f_0 \right) (2e^{u(\pi,0)} W(\pi,0) - e^{u(0,0)} W(0,0) - e^{u(\pi,\pi)} W(\pi, \pi))] \end{aligned} \quad (B9)$$

Комбинируя условие нормировки

$P_I + P_{II} + P_{III} + P_{IV} = 1$ с (A21), получаем

$$W(\pi, 0) = \frac{1}{2\eta} - \frac{W(0,0) + W(\pi, \pi)}{2}.$$

Подставляя это соотношение в (38, 39), приходим к уравнениям:

$$\begin{aligned} \tau_D \eta \frac{\partial (W(0,0) + W(\pi, \pi))}{\partial t} &= \\ &= q^0 \sqrt{\frac{\sigma}{\pi}} \left[\frac{1}{\eta} e^{u(\pi,0)} - (e^{u(\pi,0)} + e^{u(0,0)}) W(0,0) - \right. \\ &- (e^{u(\pi,0)} + e^{u(\pi,\pi)}) W(\pi, \pi) + \\ &+ h \left(1 - \frac{\lambda}{\sigma} f_0 \right) (e^{u(\pi,\pi)} W(\pi, \pi) - e^{u(0,0)} W(0,0))] \end{aligned} \quad (B10)$$

и

$$\begin{aligned} \tau_D \eta \frac{\partial (W(0,0) - W(\pi, \pi))}{\partial t} = \\ = q^0 \sqrt{\frac{\sigma}{\pi}} \left[(e^{u(\pi, \pi)} W(\pi, \pi) - e^{u(0,0)} W(0,0)) + \right. \\ \left. + h \left(1 - \frac{\lambda}{\sigma} f_0 \right) \left(\frac{1}{\eta} e^{u(\pi,0)} - (e^{u(\pi,0)} + e^{u(0,0)}) W(0,0) - \right. \right. \\ \left. \left. - (e^{u(\pi,0)} + e^{u(\pi, \pi)}) W(\pi, \pi) \right) \right]. \end{aligned} \quad (\text{Б11})$$

Представим потенциалы $u(0,0)$ и $u(\pi, \pi)$ в форме:

$$u(0,0) = u^0 - 2h; \quad u(\pi, \pi) = u^0 + 2h; \quad u(\pi, 0) = u^1 \quad (\text{Б12})$$

$$u^0 = -2\sigma - \lambda f_0; \quad u^1 = -2\sigma + \lambda f_0$$

В линейном приближении по h уравнения (Б10, Б1) могут быть переписаны в виде:

$$\begin{aligned} \tau_D \eta \frac{\partial (W(0,0) + W(\pi, \pi))}{\partial t} = \\ = q^0 \sqrt{\frac{\sigma}{\pi}} \left[\frac{1}{\eta} e^{u^1} - (e^{u^1} + e^{u^0}) (W(0,0) + W(\pi, \pi)) + \right. \\ \left. + h \left(2 + \frac{\lambda}{\sigma} f_0 \right) (W(\pi, \pi) - W(0,0)) e^{u^0} \right] \end{aligned} \quad (\text{Б13})$$

и

$$\begin{aligned} \tau_D \eta \frac{\partial (W(0,0) - W(\pi, \pi))}{\partial t} = \\ = q^0 \sqrt{\frac{\sigma}{\pi}} \left[(W(\pi, \pi) - W(0,0)) e^{u^0} + \right. \\ \left. + h \left((1 - f_0) \frac{1}{\eta} e^{u^1} + \left(2e^{u^0} - \left(1 - \frac{\lambda}{\sigma} f_0 \right) (e^{u^1} + e^{u^0}) \right) \times \right. \right. \\ \left. \left. \times (W(0,0) + W(0,0)) \right) \right]. \end{aligned} \quad (\text{Б14})$$

Используя соотношения (Б5, Б6) в (Б13, Б14), учитывая, что при малых h выполняется линейное соотношение $\mu_h \sim h$, уравнения (Б13, Б14) можно переписать в виде:

$$\tau_D \eta \frac{\partial \delta \mu}{\partial t} = q^0 \sqrt{\frac{\sigma}{\pi}} \left[e^{u^1} - (e^{u^1} + e^{u^0}) \delta \mu \right] \quad (\text{Б15})$$

и

$$\begin{aligned} \tau_D \eta \frac{\partial \mu_h}{\partial t} = \\ = q^0 \sqrt{\frac{\sigma}{\pi}} \left[h \left(\left(1 - \frac{\lambda}{\sigma} f_0 \right) e^{u^1} + \right. \right. \\ \left. \left. + \left(2e^{u^0} - \left(1 - \frac{\lambda}{\sigma} f_0 \right) (e^{u^1} + e^{u^0}) \right) \delta \mu \right) - e^{u^0} \mu_h \right]. \end{aligned} \quad (\text{Б16})$$

Уравнение (Б15) имеет стационарное решение

$$\delta \mu = \frac{e^{u^1}}{e^{u^1} + e^{u^0}}.$$

Подставляя его в (Б16), приходим к релаксационному уравнению (11) для μ_h .

УДК 535.36:541.18.535

ГКР-МЕТКИ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТНЫХ МИКРОЧАСТИЦ С АДсорБИРОВАННЫМИ ЗОЛОТЫМИ НАНОЗВЕЗДАМИ

© 2024 г. О. А. Иноземцева^{1, 2, *}, Е. С. Прихожденко¹, А. М. Карташова¹,
Ю. А. Тюнина^{1, 2}, А. М. Захаревич¹, А. М. Буров², Б. Н. Хлебцов²

¹ Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, 410012 Саратов,
ул. Астраханская, 83, Саратов, 410012 Россия

² Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов Российской академии наук — обособленное
структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный
исследовательский центр “Саратовский научный центр РАН”, просп. Энтузиастов, 13, Саратов, 410049 Россия

*e-mail: Inozemtseva.o@mail.ru

Поступила в редакцию 20.06.2024 г.

После доработки 20.08.2024 г.

Принята к публикации 20.08.2024 г.

Большой интерес в качестве платформы для биоанализа представляют метки гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) благодаря сочетанию сильного оптического сигнала, фотостабильности и узких спектральных линий. Несмотря на значительный прогресс в области синтеза новых типов ГКР-меток на основе золотых наночастиц, получение микрочастиц, имеющих интенсивность комбинационного рассеяния, достаточную для детекции единичной метки с использованием обычного микроскопа комбинационного рассеяния (КР), является нетривиальной задачей. В данной работе были синтезированы и охарактеризованы гибридные коллоидные наноконпозиты на основе микрочастиц диоксида кремния и золотых нанозвезд (НЗВ) состава $\text{SiO}_2/\text{НЗВ}/\text{SiO}_2$. Золотые нанозвезды двух типов, одни с плазмонным резонансом в области 700 нм и другие с двумя максимумами 650 и 900 нм, были предварительно синтезированы и адсорбированы на поверхности монодисперсных коллоидных частиц диоксида кремния диаметром 1.5 мкм. В качестве молекул с высоким сечением комбинационного рассеяния использовали три вида ароматических тиолов: 4-нитробензентиол, нафталентиол и 1,4-бензендитиол. Продемонстрирована возможность измерения ГКР-сигнала от единичной микрочастицы с вариацией интенсивности не более 20%, а также возможность мультиплексного определения различных микрочастиц на одном КР-изображении. Проведена комплексная оценка стабильности, в том числе фотостабильности, измеряемого ГКР-сигнала во времени при изменении физико-химических параметров микроокружения.

Ключевые слова: ГКР-метки, нанозвезды, силикатные микрочастицы, плазмонный резонанс

DOI: 10.31857/S0023291224060078, **EDN:** VLGHAN

ВВЕДЕНИЕ

Гигантское комбинационное рассеяние (ГКР) [1], в основе которого лежит сильное локальное усиление поля вблизи металлических наноструктур, является достойным конкурентом традиционным аналитическим методам благодаря узким спектральным линиям и высокой чувствительности вплоть до обнаружения единичных молекул [2–4]. Тематика гигантского комбинационного рассеяния была подробно рассмотрена в ряде обзоров [5–8]. С практической точки зрения следует различать два основных направления использования комбинационного рассеяния (КР).

В первом случае используют ГКР-субстраты, металлические наноструктурированные поверхности, для усиления интенсивности спектральных линий исследуемого вещества. Во втором случае используют новый вид нанозондов, названных ГКР-метками, которые объединяют металлические наночастицы и специфические органические молекулы с высоким сечением комбинационного рассеяния — репортеры комбинационного рассеяния. Такие ГКР-активные нанозонды генерируют сильные характерные сигналы комбинационного рассеяния и могут быть использованы для косвенного определения молекул-мишеней с помощью лазерной ГКР-микроскопии, по аналогии

с флуоресцентной микроскопией с использованием органических красителей [9] и квантовых точек [10].

Разработку ГКР-меток можно считать значительным шагом вперед в спектроскопическом анализе биологических образцов, поскольку эти метки обладают четырьмя основными преимуществами по сравнению с другими оптическими зондами. Во-первых, ГКР-метки могут обеспечить достаточно высокую чувствительность для анализа следовых количеств анализируемого вещества [3, 11]. Во-вторых, ГКР-метки на основе металлических наночастиц с иммобилизованными молекулами-репортерами пригодны для мультиплексного анализа благодаря наличию колебательных спектральных полос комбинационного рассеяния с узкой шириной линий [12, 13]. В-третьих, чрезвычайно короткое время жизни комбинационного рассеяния света предотвращает фотообесцвечивание, передачу энергии или тушение репортеров в возбужденном состоянии [14, 15], что обеспечивает высокую фотостабильность. И, в-четвертых, оптимальный контраст может быть достигнут за счет использования излучения ближнего инфракрасного диапазона для минимизации автофлуоресценции клеток и тканей, что позволяет использовать ГКР-метки для неинвазивной визуализации живых объектов. Указанные преимущества, а также возможность использования одного источника возбуждения для нескольких меток, выдвигают подобные структуры в качестве яркой альтернативы органическим флуорофорам и другим маркерам для биовизуализации [16].

Среди разработанных к настоящему времени ГКР-меток можно выделить три основных типа. Первый — это плазмонные частицы, имеющие на своей поверхности молекулы с высоким сечением комбинационного рассеяния. В простейшем случае могут использоваться золотые наносферы с тиолированными ароматическими молекулами и красителями [17–19]. Недавний прогресс в области коллоидной химии предоставил исследователям широкий арсенал возможностей по варьированию структуры металлических наночастиц и настройке плазмонного резонанса. Благодаря этому были разработаны различные виды ГКР-меток на основе металлических нанооболочек, включая золотые нанооболочки на основе диоксида кремния [20, 21], полых золотых нанооболочек [22, 23] и наноклеток [24, 25], и многие другие [26–28]. Среди всего многообразия используемых наночастиц особо следует отметить золотые нанозвезды. Помимо сравнительно простой технологии получения таких частиц и возможности настройки плазмонного резонанса в широком диапазоне длин волн от 600 нм до 2 мкм, малые радиусы кривизны на лучах этих наночастиц приводят к формированию областей чрезвычайно сильного усиления электромагнитного поля, что называется «эффектом острого наконечника» [29–31].

Второй тип ГКР-меток включает различные агрегаты, микроагрегаты и частицы «ядро—спутник». Благодаря сверхсильному усилению поля в зазорах агрегаты металлических наночастиц дает большее усиление ГКР по сравнению с изолированными наночастицами [32–35].

По сравнению с традиционными агрегированными системами наночастиц, системы «ядро—спутник» обладают лучшей воспроизводимостью благодаря обеспечению высокого сродства к взаимодействию между «ядром» и «спутниками» [36]. Для синтеза этих систем преимущественно используют неорганические темплаты в качестве основных наноструктур [37], в то время как более мелкие неорганические наночастицы, такие как золото, серебро или полупроводниковые наночастицы, используются в качестве «спутников» [38–40].

Третий тип — метки с усилением поля в зазоре (gap-enhanced Raman tags), в которых репортерные молекулы защищены от нежелательных внешних воздействий и агрегации частиц, демонстрируют превосходные ГКР-характеристики благодаря сильно усиленным электромагнитным полям в зазорах между металлическими структурами «ядра» и «оболочки» [41–43]. Для улучшения биосовместимости меток и снижения их неспецифического связывания и агрегации были разработаны процедуры нанесения защитного покрытия, которое в дальнейшем может быть функционализировано таргетными молекулами [15, 44].

Несмотря на значительный прогресс в области синтеза новых типов ГКР-меток на основе золотых наночастиц получение микрочастиц, имеющих интенсивность комбинационного рассеяния, достаточную для детектирования единичной метки с использованием обычного микроскопа комбинационного рассеяния, является нетривиальной задачей. Для реализации одночастичного комбинационного рассеяния перспективным представляется сборка нескольких (от десятков до сотен) ГКР-меток на поверхности или внутри темплатных микроструктур. В качестве такой матрицы для сборки мы предлагаем использовать монодисперсные микрочастицы диоксида кремния, которые являются одним из наиболее распространенных и широко используемых синтетических материалов, применяемых в катализе, зондировании, визуализации и адресной доставке лекарственных средств благодаря своей биоинертности, химической стабильности, возможности получения частиц в широком диапазоне размеров, а также биофункционализации их поверхности [45, 46].

В данной работе золотые нанозвезды (НЗВ) двух типов, одни с плазмонным резонансом в области 700 нм и другие с двумя максимумами 650 и 900 нм, были предварительно синтезированы и адсорбированы на поверхность монодисперсных силикатных частиц диаметром 1.5 мкм. Нанозвезды ГКР активировали с использованием трех видов молекул

с высоким сечением КР: 4-нитробензентииол (НБТ), нафталентииол (НТ) и 1,4-бензедитииол (БДТ), затем вторично покрывали силикатной оболочкой с образованием структуры $\text{SiO}_2/\text{HЗВ}/\text{SiO}_2$. Разработанные нами гибридные композиты позволяют расширить возможности использования золотых нанозвезд в качестве ГКР-меток, благодаря возможности измерения ГКР-сигнала от единичной микрочастицы с возможностью мультиплексного определения различных микрочастиц на одном микроскопическом изображении. Использованные в работе силикатные микрочастицы являются интересной альтернативой другим ГКР-меткам благодаря своей стабильности и легкой химической функционализации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В работе использовали следующие реагенты: аммиак (30% водный раствор), 4-нитробензентииол, нафталентииол, 1,4-бензедитииол, цитрат натрия, поливинилпирролидон (ПВП, $M_w = 10$ кДа и $M_w = 40$ кДа), L-аскорбиновая кислота (АК, > 99.9), соляная кислота (HCl, 37 масс.% в воде), тетраэтоксисиликат (ТЭОС, 98%), аминопропилтриметоксисилан (АПТМС, 98%) были получены из Sigma-Aldrich; тригидрат тетрахлораурата водорода ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 3ХВК) и нитрат серебра (AgNO_3 , > 99%) были приобретены у Alfa Aesar. В работе использовались 96% этиловый спирт (Кировский БиоХим завод) и деионизованная вода, очищенная с помощью системы Milli-Q Integral 5.

Получение золотых нанозвезд

В данной работе мы использовали два вида нанозвезд, отличающихся по размеру, форме лучей и положению плазмонного резонанса.

Первый тип нанозвезд (НЗВ1) был синтезирован по двухэтапному протоколу с использованием золотых зародышевых частиц [47, 48] с небольшими изменениями. На первом этапе с использованием метода Френса [49] были синтезированы золотые наносферы со средним диаметром 15 нм, которые использовались в качестве затравок для синтеза золотых нанозвезд. Для этого в колбе Эрленмейера вскипятили 238 мл воды при перемешивании на магнитной мешалке. Добавили 2.5 мл 1% раствора HAuCl_4 и 7.75 мл 1% раствора цитрата натрия. Раствор перемешивали в течение 15 минут, при этом цвет раствора изменился с бесцветного на красный. Затем к коллоиду при перемешивании добавили 250 мг ПВП (40 кДа). Золотые наносферы, покрытые ПВП, центрифугировали при 20000 g в течение часа. Полученный осадок ресуспензировали в этаноле. Концентрация наночастиц составила около $6 \cdot 10^{12} \text{ мл}^{-1}$, что соответствует оптической плотности 4, измеренной в кювете

с длиной оптического пути 1 см. На втором этапе 10 г ПВП (40 кДа) растворяли в 100 мл диметилформамида. После этого к раствору добавляли 1 мл золотых наносфер ($6 \cdot 10^{12} \text{ мл}^{-1}$) и 0.4 мл 8% раствора HAuCl_4 . Реакцию роста нанозвезд проводили в течение суток. Затем золотые нанозвезды очищали от избытка продуктов реакции центрифугированием (5000 об/мин, 10 мин) и ресуспензировали в 20 мл этанола.

Для получения второго вида нанозвезд (НЗВ2) использовали цитратные золотые зародышевые наносферы, полученные аналогично вышеприведенному протоколу, но без стабилизации поливинилпирролидоном. На втором этапе для синтеза нанозвезд к 4.5 мл 15 нм зародышевых частиц с концентрацией $1.6 \cdot 10^{12} \text{ мл}^{-1}$ добавляли последовательно 46.25 мл воды, 3.75 мл 10 mM HAuCl_4 и 150 мкл 1M HCl. Далее при перемешивании (700 об/мин) добавили 750 мкл 4 mM нитрата серебра и 750 мкл аскорбиновой кислоты (АК; 100 mM). Раствор перемешивали в течение 30 секунд, при этом его цвет быстро изменился со светло-красного на сине-зеленый. Затем к коллоиду при перемешивании добавили 5 мл 1% раствора ПВП (10 кДа) в этаноле и перемешивали еще 10 минут. Затем золотые нанозвезды очищали от продуктов реакции центрифугированием (5000 об/мин, 10 мин) и ресуспензировали в 20 мл этанола.

Получение композитных микрочастиц

Для синтеза изодисперсных микрочастиц диоксида кремния использовали методику многостадийного перероста, детально описанную в нашей работе [50]. Число циклов доращивания подбирали таким образом, чтобы размер силикатных частиц был около 1.5 мкм.

Для адсорбции золотых нанозвезд (как НЗВ1, так и НЗВ2) поверхность микрочастиц диоксида кремния была функционализирована аминогруппами путем допирования аминопропилтриметоксисиланом. К коллоиду 1.5 мкм силикатных частиц в этаноле добавляли соответствующий силан в количестве 1% от объема реакционной смеси. Суспензию частиц инкубировали 1 час при комнатной температуре при перемешивании. Полученные аминированные частицы центрифугировали при 5000 об/мин 1 минуту и повторно ресуспензировали в этаноле с помощью ультразвуковой обработки.

Далее 1 мл коллоида функционализированных силикатных частиц добавляли к 4 мл концентрированного коллоида золотых нанозвезд. Полученную смесь инкубировали в течение суток при перемешивании 500 об/мин. Затем добавляли 10 мкл 2mM спиртового раствора ароматического тиола и инкубировали 30 минут при перемешивании 500 об/мин. Для дополнительной стабилизации добавляли поливинилпирролидон в этаноле (10 кДа, 1%) в количестве 10% от объема. Инкубировали дополнительно 30 минут при перемешивании 500 об/мин.

Далее частицы центрифугировали при 5000 об/мин 1 минуту и ресуспензировали в 1 мл этанола. Для каждого вида золотых нанозвезд было получено три вида ГКР-меток, содержащих различные репортерные молекулы: 4-нитробензентиол, нафталентиол и 1,4-бензендитиол. Полученные ГКР-метки на основе силикатных микросфер с ГКР-активированными золотыми нанозвездами на поверхности использовали для дальнейшей характеристики и формирования вторичной силикатной оболочки.

Формирование вторичной силикатной оболочки

Для формирования вторичной силикатной оболочки использовали полученные выше ГКР-метки без какой-либо модификации. На 1 мл исходной суспензии ГКР-меток добавляли 1 мл этанола, 50 мкл аммиака и 10 мкл ТЭОСа. Затем аналогичную аликвоту ТЭОСа добавили еще дважды с интервалом 1 час. Реакционную смесь оставили на ночь при перемешивании. Полученные композитные ГКР-метки структуры $\text{SiO}_2/\text{НЗВ}/\text{SiO}_2$ с толщиной вторичной силикатной оболочки 32 ± 5 нм центрифугировали (5000 об/мин 1 минуту), затем диспергировали в этаноле. Эту процедуру повторяли трижды. Далее композиты характеризовали с помощью ПЭМ и ГКР-спектроскопии и микроскопии.

Характеризация образцов

Спектры экстинкции были записаны с помощью спектрофотометра Spacord S300 (Analytik Jena, Германия). Измерения проводили в диапазоне длин волн 320–1100 нм с использованием кварцевых кювет с длиной оптического пути 2 и 10 мм. Изображения методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) были получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа Libra-120 (Carl Zeiss, Германия) в Центре коллективного пользования исследовательским оборудованием в области физико-химической биологии и нанобиотехнологий “Симбиоз” (ИБФРМ РАН, Саратов). Сканирующие электронно-микроскопические изображения получали с использованием микроскопа Mira-II LMU (Tescan, Чехия) в Центре коллективного пользования (СГУ, Саратов). Для анализа образцы нано- и микрочастиц наносили на кремневую подложку, ускоряющее напряжение при исследовании было 30 кВ.

Концентрацию силикатных микрочастиц определяли гравиметрически, путем взвешивания сухого остатка после лиофилизации коллоида на аналитических весах. Общий вес частиц в 1 мл коллоида вместе с данными ПЭМ позволяет однозначно определять числовую концентрацию частиц по формуле:

$$N = \frac{3m}{4\pi\rho R^3}, \quad (1)$$

где m — масса кремнезема, выраженная в мг, ρ — плотность кремнезема, выраженная в мг/см³, R — радиус частиц, выраженный в сантиметрах.

Измерение размера и электрокинетического потенциала золотых наночастиц и силикатных частиц проводили с использованием анализатора Zetasizer Nano ZS (Malvern).

Измерение ГКР-спектров от единичных меток

Для измерений ГКР-спектров от единичных частиц 1 мкл образца (или смеси образцов) наносили на поверхность кварцевого стекла. Измерения гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) света проводили с помощью конфокального КР-микроскопа Renishaw inVia (Renishaw, Великобритания), оснащенного лазером 785 нм. Лазерное излучение было сфокусировано на образце с помощью объектива 50х/0.5 N.A. Регистрацию единичных спектров проводили при мощности лазера 25 мкВт (0.1%) и времени накопления сигнала 5 с. Для оценки степени деградации образцов под воздействием лазерного излучения проводили регистрацию 60 спектров с частицы, при этом мощность лазера и время накопления сигнала были аналогичны регистрации единичных спектров. Также проводилось картирование высохшей капли смеси образцов: 40×40 точек (1600 отдельных спектров), шаг сканирования 1 мкм, мощность лазера и время накопления сигнала аналогичны регистрации единичных спектров.

Для регистрации спектров использовали ПО КР-микроскопа Renishaw WiRE (Renishaw, Великобритания). Дальнейшую обработку и анализ данных ГКР-спектроскопии проводили на языке Python 3 в среде Jupyter Notebook. Данные были загружены с помощью renishawWiRE.WDFReader. Удаление полиномиального фона проводили полиномом 5 степени с помощью функции polyfit библиотеки NumPy. Проводили нормировку единичных спектров образцов, их усреднение и приведение к диапазону 0–1. Для получения карты распределения меток (БДТ, НБТ и НТ) использовали умножение матриц по следующему уравнению:

$$A=Y \cdot X^{-1} \quad (2)$$

Y — матрица спектров — результатов картирования, размерность 1600×1011 (1600 спектров, 1011 интенсивностей), X^{-1} — инвертированная (с помощью linalg.pinv библиотеки NumPy) матрица нормализованных усредненных по 5 измерениям спектров с образцов БДТ, НБТ и НТ, размерность 1011×3, A — матрица коэффициентов, размерность 1600×3.

Далее определяли пороговые значения коэффициентов для каждого вещества по Оцу (filters.threshold_otsu библиотеки skimage): коэффициент компонента для спектров ниже порога становился нулевым. Для получения RGB изображения матрицу коэффициентов после фильтрации по Оцу приводили к диапазону 0–1.

Исследования коллоидной и фотостабильности

Исследование проводили для двух коллоидов $\text{SiO}_2/\text{HЗВ2}$ и $\text{SiO}_2/\text{HЗВ2}/\text{SiO}_2$. В качестве репортерной молекулы был выбран нитробензентиол. Для оценки стабильности комбинационного рассеяния в зависимости от физико-химических параметров внешней среды 100 мкл коллоида микрочастиц добавляли в растворы соляной кислоты ($\text{pH} = 2$), гидроксида натрия ($\text{pH} = 10$) и культуральной среды DMEM. Спектры комбинационного рассеяния от суспензии частиц записывали через каждые 30 минут в течение 4 часов. Для измерения спектров комбинационного рассеяния использовали установку PeakSeeker Pro (Ocean optics, США). Измерения проводили в 1 см четырехсторонних кварцевых кюветах при возбуждении длиной волны 785 нм. Мощность лазерного излучения равнялась 30 мВт, время накопления сигнала 10 секунд. Для уменьшения эффекта внутреннего фильтра лазерный луч был сфокусирован вблизи стенки кюветы. В качестве параметра, характеризующего стабильность образца, использовали интенсивность комбинационного рассеяния со сдвигом 1335 см^{-1} , соответствующим вибрации нитрогруппы.

Коллоидную стабильность силикатных частиц характеризовали путем измерения электрокинетического потенциала в воде и буферных смесях с использованием анализатора Zetasizer Nano ZS (Malvern). Регистрацию pH осуществляли на pH-метре pH-150МИ с точностью измерения $\text{pH} \pm 0.05$ единиц pH. Для приготовления буферных растворов использовали универсальную буферную смесь (фосфорная, уксусная и борная кислоты, 0.04 М). Для получения буферного раствора заданной величины pH к 100 мл указанной смеси добавляли аликвоту 0.2 н NaOH согласно справочным данным [51].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методы получения золотых нанозвезд делятся на два принципиально различных подхода: с использованием зародышевых частиц [29, 52] и беззародышевые протоколы синтеза [53, 54]. В данной работе мы применили две вариации зародышевых протоколов. В обоих случаях в качестве центров роста нанозвезд использовали 15 нм квазисферические золотые частицы. В первом случае (образец НЗВ1) восстановителем золота являлся диметилформамид, а анизотропные условия роста создавались путем адсорбции поливинилпирролидона на кристаллических

гранях частицы в процессе роста. Во втором случае (образец НЗВ2) восстановление золота на поверхности зародышей осуществлялось аскорбиновой кислотой, а для создания анизотропных условий роста использовался хлорид серебра, получаемый непосредственно в коллоиде путем реакции нитрата серебра с соляной кислотой. Следует отметить принципиально разную скорость реакции синтеза нанозвезд для двух описанных выше подходов. В первом случае для полного восстановления золота необходимо как минимум 12 часов, а во втором реакция длится около 30 секунд. Для обоих протоколов, варьируя концентрацию золотых зародышей и количество золото-содержащего прекурсора, можно регулировать размер звезд и число «лучей» [29, 55].

Синтезированные наночастицы были охарактеризованы методом просвечивающей электронной микроскопии. Для золотых нанозвезд принято говорить не о среднем размере как таковом, а о группе геометрических параметров, таких как средний размер ядра, длина и число лучей.

Так, из данных просвечивающей электронной микроскопии (рис. 1а) видно, что для образца НЗВ1

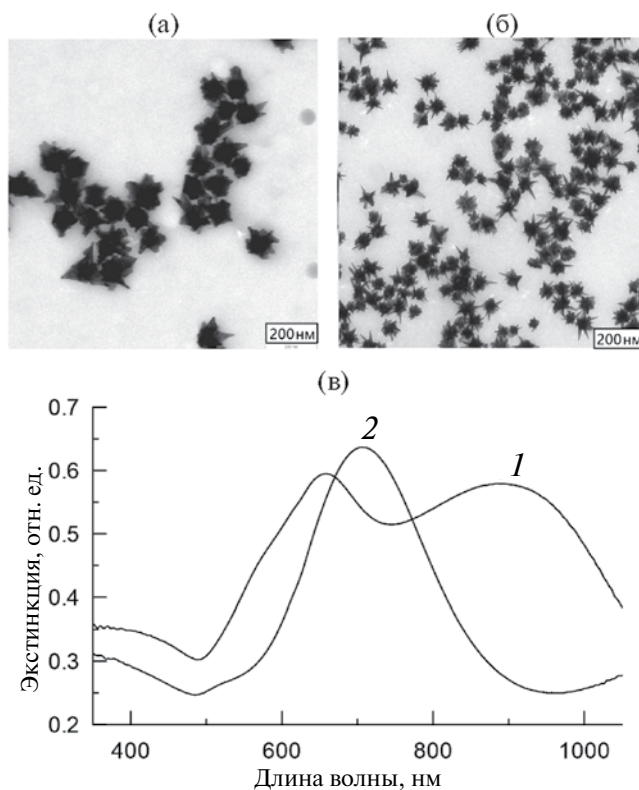


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения золотых нанозвезд, полученных восстановлением ЗХВК на поверхности 15 нм «зародышей» диметилформамидом (а) и аскорбиновой кислотой (б). Размерная шкала равна 200 нм. Панель (в) показывает спектры экстинкции синтезированных наночастиц. Спектр 1 — для нанозвезд на панели (а), спектр 2 — для нанозвезд на панели (б).

средний размер ядра составил 100 нм, длина лучей 20–30 нм и количество лучей от 1 до 4. Микрофотография ПЭМ, приведенная на рис. 1б, соответствует нанозвездам, полученным восстановлением золота аскорбиновой кислотой (НЗВ2). Видно, что средний размер ядра таких частиц составлял 42 нм, длина лучей 15–20 нм и число лучей от 3 до 10. Следует также отметить, что для НЗВ2 лучи были существенно более острыми, чем для НЗВ1. Данные размерных параметров нанозвезд, полученные из микрофотографий ПЭМ, хорошо согласуются с величинами, определенными методом динамического светорассеяния (измеренными в этаноле), которые составили 82.4 ± 38.8 нм для образца НЗВ1 и 68.8 ± 26.2 нм — для НЗВ2.

Другим существенным различием в образцах является различие в условных размерах частиц приблизительно в 2.5 раза. Это объясняется тем, что для синтеза НЗВ2 использовали концентрации золотых зародышевых наносфер, которые составили 4.5 мл золотых зародышей (с концентрацией $1.6 \cdot 10^{12}$ мл⁻¹), а для НЗВ1 — 1 мл золотых наносфер (то есть $6 \cdot 10^{12}$ мл⁻¹). При этом количество восстановленной ЗХВК также существенно отличалось: для НЗВ2 добавляли 3.75 мл 10 мМ HAuCl_4 , а для НЗВ1 — 0.4 мл 240 мМ HAuCl_4 . Исходя из указанных соотношений, разница в объемах частиц должна составлять 11.5 раз, что соответствует разнице в размерах около 2.3 раз.

Обсудим далее оптические свойства полученных частиц. На рис. 1в показаны спектры экстинкции золотых коллоидов. В согласии с данными наших предыдущих исследований [56] в спектре существуют два максимума, первый — отвечает за колебания электронов в шероховатом ядре нанозвезды, второй — за плазмонные волны в тонких лучах (в особенности в лучах, расположенных напротив друг друга). Для НЗВ1 в спектре экстинкции (1) первый максимум локализован около 650 нм, а второй — около 900 нм.

Для образца НЗВ2, за счет наличия острых и тонких лучей, длинноволновый резонанс смещен в область за пределами детекции спектрометра и виден только как подъем в «красной» части спектра. Коротковолновый резонанс шероховатого ядра находится в спектральном диапазоне около 700 нм (2). В целом, можно ожидать, что измеренные оптические свойства для обоих видов наночастиц позволят получать усиленное электромагнитное поле вблизи лучей при возбуждении лазерным излучением ближнего инфракрасного диапазона.

В качестве матрицы для сборки золотых нанозвезд в ГКР активные микроструктуры использовали изодисперсные частицы диоксида кремния. На рис. 2а показаны сканирующие электронно-микроскопические изображения таких частиц.

На вставке показано увеличенное изображение, демонстрирующее идеальную сферическую форму частицы. На рис. 2б приведена гистограмма распределения силикатных микрочастиц по размерам. Средний диаметр составил 1493 нм, а среднеквадратичное отклонение 21 нм. Для последующей адсорбции золотых нанозвезд силикатные микрочастицы были функционализированы аминопропилтриметоксисиланом для введения аминогрупп, обладающих положительным зарядом. Исходные силикатные микрочастицы в воде имели электрокинетический потенциал -31.4 ± 5.3 мВ. После процедуры аминирования величина электрокинетического потенциала составила $+14.5 \pm 5.7$ мВ.

В работе [57] были проведены систематические исследования влияния концентрации аminosилана и содержания воды на плотность аминогрупп, привитых на поверхность силикатных частиц в смеси этанол-вода. Показано, что контроль гидролиза и конденсации аminosилана позволяет регулировать плотность аминогрупп на поверхности кремнезема, смещая величину изоэлектрической точки в широком

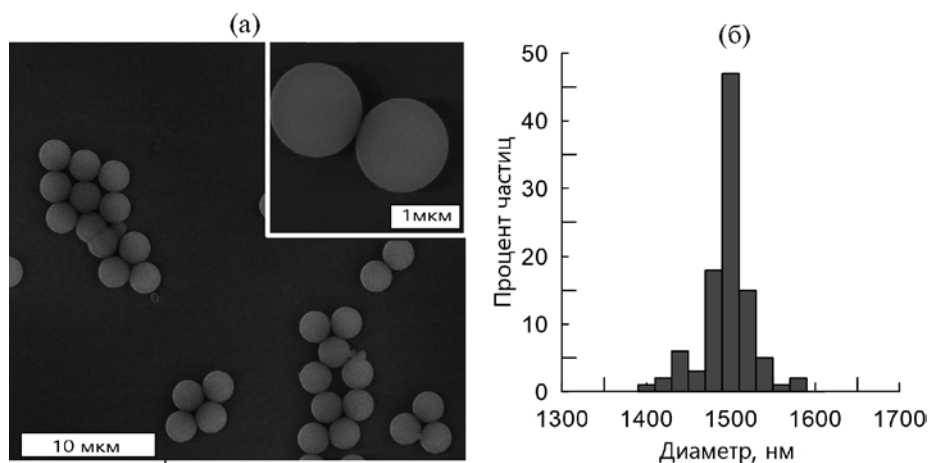


Рис. 2. Сканирующее электронно-микроскопическое изображение силикатных микрочастиц (а). Масштабная шкала 10 мкм. На вставке показано увеличенное изображение отдельных частиц. Масштабная шкала 1 мкм. Гистограмма распределения силикатных частиц по размерам (б).

диапазоне pH (2.9–9.2) [57]. Измерения электрокинетического потенциала наших образцов при различных pH показали значение изоэлектрической точки силикатных микрочастиц, функционализированных аминопропилтриметоксисилоном, равное 4.8. Для исходных силикатных частиц изоэлектрическая точка находилась в области значения pH 2.4, что соответствует литературным данным [58–60].

В отличие от обычно используемых ГКР-меток, основанных на отдельных сферических наночастицах золота или серебра, [12, 15, 61] в данной работе золотые нанозвезды двух видов, стабилизированные поливинилпирролидоном, были собраны посредством электростатических взаимодействий на поверхности положительно заряженных аминированных силикатных микросфер. Для достижения относительно интенсивных сигналов комбинационного рассеяния света использовали молекулы с высоким сечением комбинационного рассеяния света, такие как различные ароматические тиолы (нафталентиол, бензедитиол, нитробензентиол), которые благодаря сродству тиольной группы к золоту и относительной прочности связи Au-S могут связываться с поверхностью золотых нанозвезд.

На вставках на рис. 3 представлены изображения сканирующей электронной микроскопии микросфер диоксида кремния с адсорбированными на поверхности ГКР-активированными золотыми нанозвездами двух видов. При этом нанозвезды независимо от их вида и размерных характеристик равномерно распределены по поверхности силикатной частицы, без формирования агрегатов.

Важно отметить, что микрочастицы диоксида кремния после адсорбции золотых нанозвезд также сохранили коллоидную стабильность, не агрегированы, на СЭМ-изображении (рис. 3) микросферы отстоят отдельно друг от друга.

Интересно определить число наночастиц золота на поверхности силикатных частиц и сопоставить

расчетные данные с изображениями СЭМ. Учитывая, что масса единичной микросферы диоксида кремния с диаметром 1.5 мкм равна $3 \cdot 10^{-9}$ мг, а в 1 мл суспензии содержится 6 мг частиц, то мы получаем число частиц в одном миллилитре $2 \cdot 10^9$ штук.

Так, для больших нанозвезд (НЗВ1), согласно экспериментальным данным, из 1 мл золотых зародышей с концентрацией $6 \cdot 10^{12}$ частиц/мл было получено 20 мл коллоида нанозвезд. Для адсорбции на силикатные микросферы взяли одну пятую часть, т.е. $1.2 \cdot 10^{12}$ частиц. Таким образом на одну силикатную частицу приходится максимум 600 таких нанозвезд.

Для НЗВ2 брали 4.5 мл золотых зародышей с концентрацией $1.6 \cdot 10^{12}$ частиц, в результате получали 20 мл коллоида нанозвезд, где находилось $7.2 \cdot 10^{12}$ частиц. Для адсорбции на силикатные микросферы также брали одну пятую часть, т.е. $1.44 \cdot 10^{12}$ звезд. В этом случае для образца малых золотых звезд (НЗВ2) максимальное число частиц равно 720 шт. на одну силикатную микросферу.

Спектры экстинкции для НЗВ1 и НЗВ2, приведенные на рис. 3б, демонстрируют, что положения пиков поверхностного плазмонного резонанса для звезд, адсорбированных на силикатных микросферах, не отличаются от таковых для исходных коллоидов нанозвезд. Таким образом, покрывая поверхность темплатной микрочастицы, золотые нанозвезды оптически не взаимодействуют друг с другом, и их оптические характеристики остаются без изменений. В целом, это дает нам право ожидать, что полученные композитные структуры способны проявить себя в качестве эффективных ГКР-меток при возбуждении лазерным излучением ближнего ИК-диапазона.

Полученные композитные микросферы диоксида кремния повторно капсулировали в оболочку из диоксида кремния для защиты молекул с высоким сечением комбинационного рассеяния. Сканирующая электронная микроскопия образцов показала, что частицы сохраняют монодисперсность и коллоидную

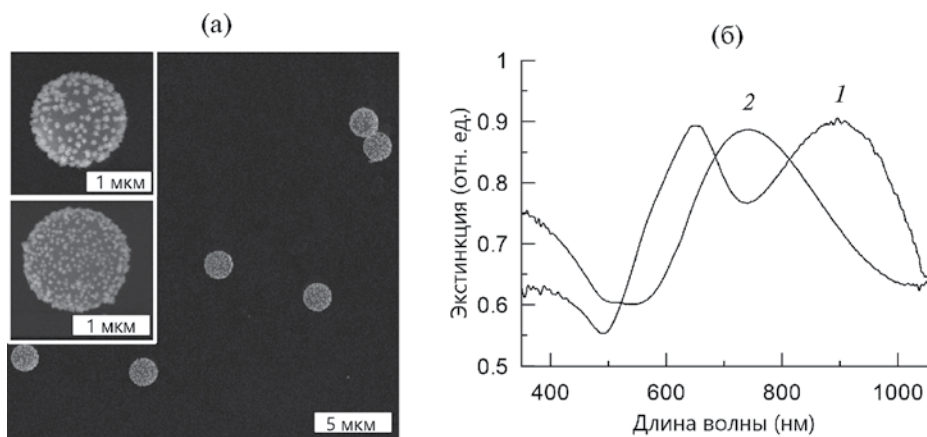


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения двух типов композитных ГКР-меток с большими ($\text{SiO}_2/\text{H3B1}$) и малыми ($\text{SiO}_2/\text{H3B2}$) звездами на поверхности силикатных микросфер (а). Масштабная шкала 1 мкм. Спектры экстинкции композитных ГКР-меток (б). Спектр 1 — для образца ($\text{SiO}_2/\text{H3B1}$), спектр 2 — для образца ($\text{SiO}_2/\text{H3B2}$).

стабильность на всех этапах получения композитного образца (рис. 4).

В результате ГКР-метки защищены, а толщина вторичной силикатной оболочки составляет 32 ± 5 нм независимо от вида нанозвезд на поверхности силикатной частицы.

Для демонстрации возможности детектирования единичных микрочастиц с использованием микроскопа комбинационного рассеяния полученные ГКР-метки наносили на поверхность кварцевого стекла. Локализация отдельных микрочастиц определялась с использованием светового микроскопа, оснащенного 50х объективом. Далее микроскоп переключали в режим накопления сигнала комбинационного рассеяния и для каждого образца записывали спектр ГКР от пяти отдельных микрочастиц. На рис. 5а в верхнем ряду показан спектр ГКР, полученный от пяти частиц с 1.5 мкм силикатным ядром и адсорбированными на его поверхности НЗВ1, функционализированными 1,4-бензедитиолом в качестве молекулы с высоким сечением комбинационного рассеяния.

Локализация этих микрочастиц отмечена цифрами на микроскопическом изображении (рис. 5б). Видно, что для данного образца линии гигантского комбинационного рассеяния соответствуют бензедитиолу [62] и представлены в исследуемом спектральном диапазоне вибрацией С-С связи при 730 см^{-1} , двойным пиком, определяемым колебаниями (С6-С1-С2)+(С3-С4-С5) при 1007 см^{-1} и вибрацией бензольного кольца при 1058 см^{-1} , вибрацией С-Н

связи совместно с колебаниями (С2-С3)+(С5-С6) при 1177 см^{-1} , и наиболее выраженным пиком, определяемым растяжением бензольного кольца, при 1560 см^{-1} . В дальнейшем для простоты при обсуждении мы будем называть величину наиболее выраженного пика ГКР от меток «интенсивностью ГКР». Следует отметить, что для бензедитиола наиболее выраженный неперекрывающийся с другими ароматическими тиолами пик проявляется при 1560 см^{-1} , для нафталентииола при 1379 см^{-1} , а для нитробензедитиола – это пик, связанный с вибрацией нитрогруппы, при 1335 см^{-1} . На средней панели на рис. 5а показаны аналогичные спектры ГКР, измеренные для микрочастиц с адсорбированными нанозвездами меньшего размера НЗВ2. Видно, что спектральные характеристики не меняются, однако интенсивность ГКР для данных меток была приблизительно в 5 раз ниже. Это демонстрирует, что использование крупных нанозвезд является более эффективной стратегией по сравнению с более мелкими, вероятно, за счет большего усиления локального поля вблизи поверхности при облучении лазером с длиной волны 785 нм. На нижней панели рис. 5а показаны спектры ГКР после покрытия образца $\text{SiO}_2/\text{НЗВ2}$ силикатной оболочкой. Видно, что для этого образца формирование на поверхности защитной силикатной оболочки не влияет на уровень ГКР сигнала от отдельных частиц. Суммированные данные по интенсивности ГКР для меток с различными адсорбированными нанозвездами до и после силикатного покрытия и для трех видов репортерных молекул показаны на рис. 5б. По результатам полученных данных можно сделать ряд выводов. Во-первых, следует отметить существенно большую интенсивность ГКР для образцов с НЗВ1 по сравнению с образцами с НЗВ2 для всех выбранных ароматических тиолов. Например, для образца $\text{SiO}_2/\text{НЗВ1}$ с адсорбированным нитробензедитиолом интенсивность ГКР до покрытия силикатной оболочкой была около 13000 отсчетов, а для $\text{SiO}_2/\text{НЗВ2}$ около 5000 отсчетов. Во-вторых, покрытие силикатной оболочкой не оказывает влияние на ГКР интенсивность от меток на основе НЗВ2 и приводит к уменьшению интенсивности ГКР от меток на основе НЗВ1 приблизительно в 2.5 раза. В-третьих, для всех типов исследуемых микрочастиц вариации интенсивности ГКР при измерении с одинаковыми условиями фокусировки и времени накопления сигнала не превышали 20%. Наконец, следует отметить, что измеряемые уровни сигнала ГКР от отдельных частиц на порядки превосходили уровни шума, что позволяет говорить о безусловной детектируемости отдельных ГКР-меток методом спектроскопии комбинационного рассеяния.

Далее мы решили проверить возможность одновременного детектирования различных ГКР меток, имеющих одинаковую структуру, но отличающихся видом используемой репортерной молекулы. Для данного исследования смесь ГКР-меток вида

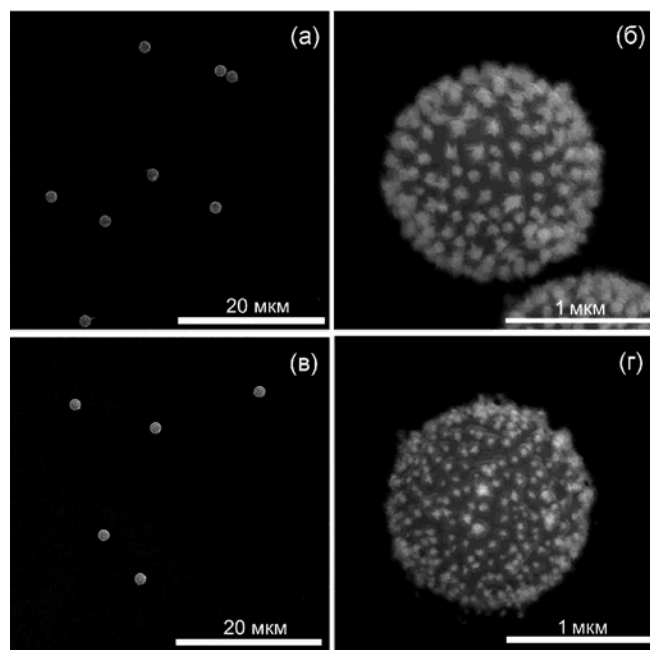


Рис. 4. Электронно-микроскопические изображения двух типов композитных ГКР-меток: с большими ($\text{SiO}_2/\text{НЗВ1}$) (а, б) и малыми ($\text{SiO}_2/\text{НЗВ2}$) звездами (в, г) на поверхности силикатных микросфер. Масштабные шкалы 20 мкм (а, в) и 1 мкм (б, г).

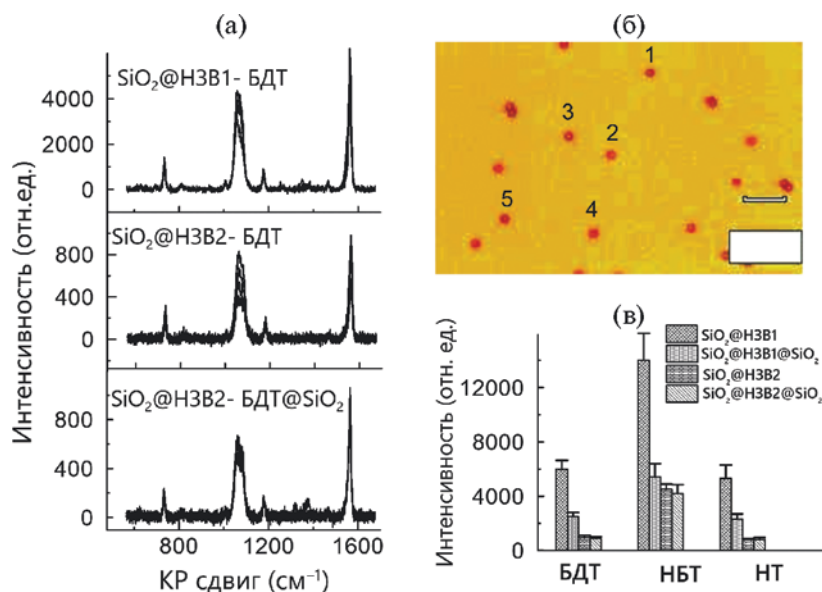


Рис. 5. ГРП спектры от пяти единичных микрочастиц $\text{SiO}_2@\text{H3B1}$ (сверху), $\text{SiO}_2@\text{H3B2}$ (посередине) и $\text{SiO}_2@\text{H3B1}@\text{SiO}_2$ (а). В качестве репортерной молекулы использовали бензедитиол. Микроскопическое изображение единичных микрочастиц $\text{SiO}_2@\text{H3B1}$ (б). Цифрами отмечены частицы, от которых получали спектр ГРП. Суммированные данные относительной интенсивности ГРП от единичных микрочастиц для двух видов нанозвезд (H3B1 и H3B2) с и без силикатной оболочки, для трех видов ароматических тиолов (1,4-бензедитиол (БДТ), нитробензентииол (НБТ) и нафталентииол (НТ)) представлены на панели (в).

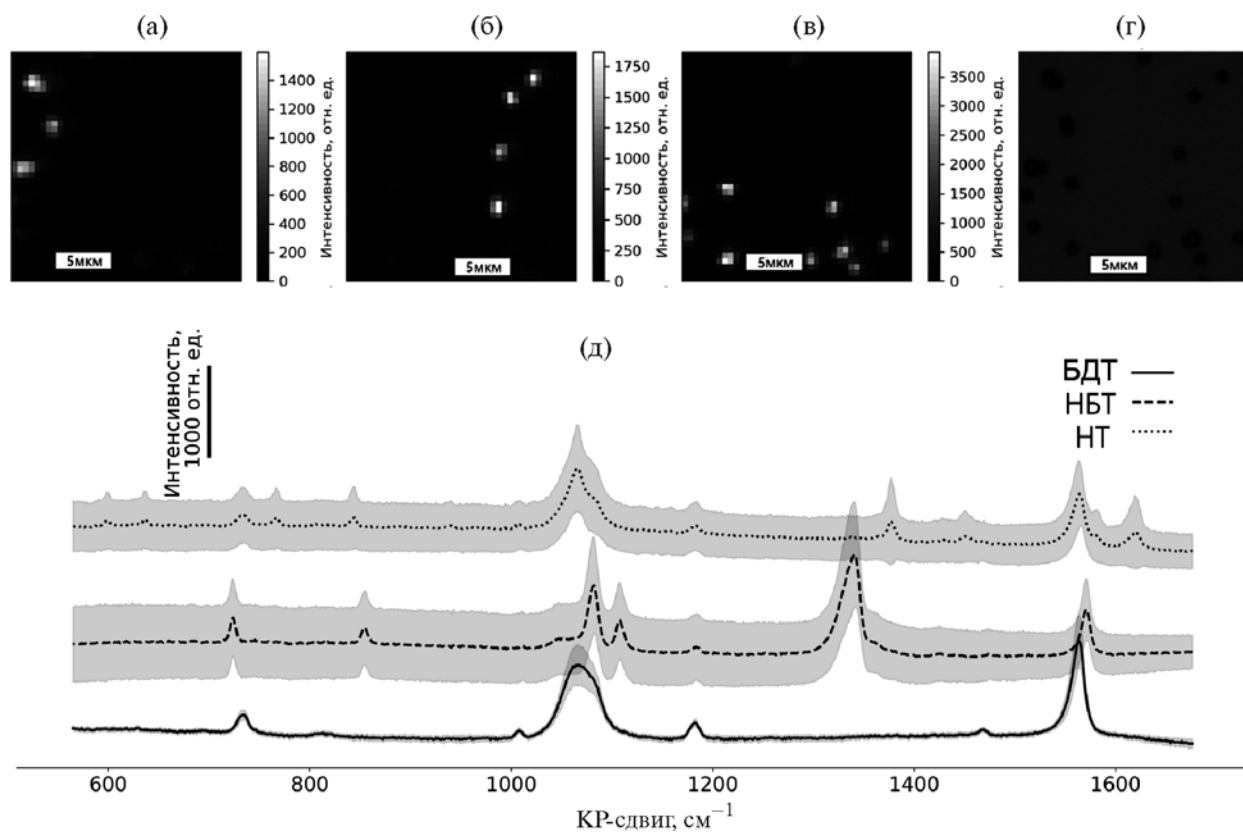


Рис. 6. ГРП-картирование области с нанесенной смесью микрочастиц, кодированных различными ароматическими тиолами. Изображение декодировано по интенсивности характерной линии бензедитиола при 1563 cm^{-1} (а), нафталентииола – при 1385 cm^{-1} (б), нитробензентииола – при 1335 cm^{-1} (в). Панель (г) показывает оптическое микроскопическое изображение сканируемой области. Панель (д) показывает типичные ГРП-спектры исследуемых микрочастиц и вариации интенсивности (среднее значение и стандартное отклонение) линий комбинационного рассеяния.

$\text{SiO}_2@\text{H3B1}@\text{SiO}_2$ была нанесена на поверхность кварцевого стекла и на выбранном участке, содержащем группу агрегированных и неагрегированных микрочастиц, проведено ГКР-картирование. На рис. 6а показано декодированное по основной линии бензедитиола изображение интенсивности ГКР в исследуемой области. На рис. 6б показано аналогичное изображение для нитробензентиола, рис. 6в – нафталентиола.

Для сопоставления точек высокой интенсивности с положением микрочастиц на рис. 6г показано оптическое изображение указанной области. Несмотря на то, что на обычном микроскопическом изображении все частицы выглядят одинаково, КР-картирование позволяет однозначно отличить ГКР-метки, «кодированные» различными ароматическими тиолами. Типичные спектры ГКР из наиболее интенсивных точек КР-карты показаны на рис. 6д. Видно четкое различие спектральных линий для каждой репортерной молекулы. Дополнительно микронный размер меток, соответствующий шагу сканирования, позволяет различать число частиц в агрегате. В случае картирования больших по размеру образцов, например интраоперационной ГКР биовизуализации опухолей [63–65], когда пятно фокусировки значительно превышает размер микрочастиц, их число можно оценить, сопоставляя абсолютные значения интенсивности ГКР. Проведенное исследование позволяет предположить, что разработанные ГКР-метки могут использоваться для мультиплексного мечения различных образцов или для мультиплексного ГКР-иммуноанализа [6, 66].

Стабильность ГКР-сигнала является ключевым параметром, определяющим эффективность использования таких меток для многих приложений. Несмотря на то, что комбинационное рассеяние гораздо в меньшей степени подвержено фотообесцвечиванию по сравнению с флуоресценцией, возможный разогрев металлических наночастиц под действием резонансного лазерного облучения может приводить к фотохимическим реакциям репортерных молекул и падению интенсивности ГКР. Другим возможным механизмом фотообесцвечивания ГКР-меток является плавление металлических наночастиц, в результате которого происходит полное исчезновение сигнала ГКР. В данной работе мы исследовали эффекты фотообесцвечивания разработанных ГКР-активных микрочастиц при облучении сфокусированным лазерным излучением в течение 300 секунд. Данное время значительно превышает типичные времена накопления сигнала в точке для всех видов ГКР-исследований. На рис. 7 показаны данные изменения интенсивности ГКР для образцов с адсорбированными H3B1 (а) и H3B2 (б), покрытых и непокрытых вторичной стабилизирующей силикатной оболочкой. В качестве репортерной молекулы использовали нитробензентиол.

Видно, что для обоих видов образцов в случае непокрытых частиц падение интенсивности ГКР за 300 секунд составляет около 50%. Покрытие ГКР-меток силикатной оболочкой существенно повышает фотостабильность, и после облучения ГКР-метки сохраняют 85% своей яркости. Мы предполагаем, что основным стабилизирующим механизмом здесь является препятствие проникновению кислорода к поверхности нанозвезд и уменьшение фотоокисления.

Помимо фотостабильности, другим немаловажным фактором является коллоидная и химическая стабильность меток в агрессивных средах. Для исследования такой стабильности мы инкубировали ГКР-метки $\text{SiO}_2@\text{H3B1}$ и $\text{SiO}_2@\text{H3B1}@\text{SiO}_2$ в средах с $\text{pH} = 2$, $\text{pH} = 10$ и в культуральной клеточной среде DMEM. В качестве репортерной молекулы снова использовали нитробензентиол. ГКР-спектры от меток измеряли в коллоиде каждые 30 минут в течение 4 часов. Такой вид исследования позволил комплексно оценить коллоидную и химическую стабильность по изменению интенсивности сигнала ГКР. На рис. 8 представлены суммированные данные.

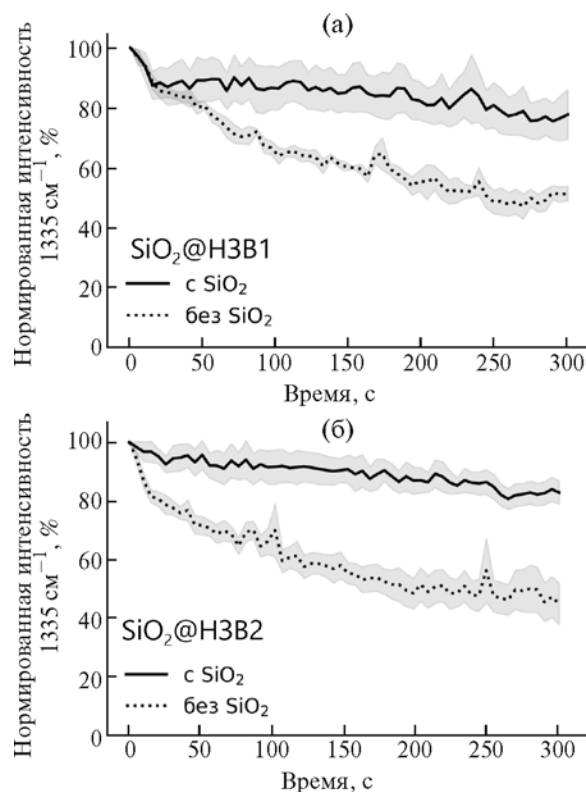


Рис. 7. Изменение интенсивности комбинационного рассеяния от образцов с адсорбированными H3B1 (а) и H3B2 (б) для микрочастиц, покрытых (штриховая кривая) и непокрытых (сплошная кривая) силикатной оболочкой, при облучении лазером в течение 300 секунд. В качестве репортерной молекулы использовали нитробензентиол. Исследовали значение интенсивности линии, соответствующей вибрации нитрогруппы.

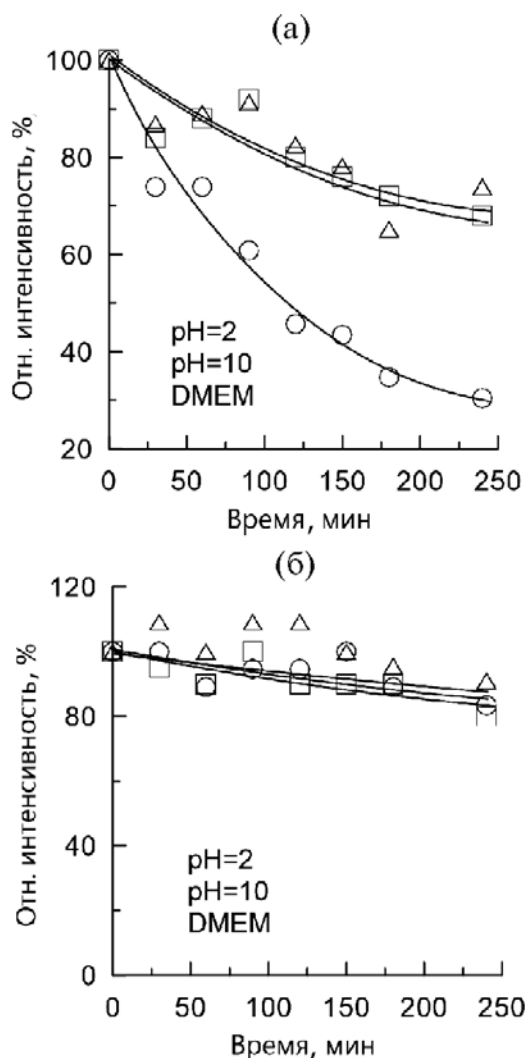


Рис. 8. Изменение относительной интенсивности комбинационного рассеяния от образцов с адсорбированными НЗВ1 для микрочастиц непокрытых (а) и покрытых (б) силикатной оболочкой при инкубации в среде с pH = 2 (кружки), pH = 10 (квадраты) и культуральной клеточной среде DMEM (треугольники). В качестве репортерной молекулы использовали нитробензентиол. Исследовали значение интенсивности линии, соответствующей вибрации нитрогруппы.

Видно, что для ГКР-меток без силикатной оболочки интенсивность комбинационного рассеяния падает до 73% от исходной величины при инкубации в щелочной и культуральной средах и до 30% при инкубации в кислой среде с pH = 2. Важно отметить, что микрочастицы не агрегируют при таких значениях pH благодаря перемешиванию. Из-за высокой массы композитные частицы оседают на дно пробирки за 1 час. Однако они могут быть легко ресуспендированы перемешиванием. В случае вторичной силикатной оболочки ультразвуковая обработка позволяет полностью ресуспендировать коллоид после оседания и месяца хранения. Покрытие ГКР-меток вторичной силикатной оболочкой позволяет увеличить

коллоидную и химическую стабильность, а уровень сигнала после инкубации составляет 85–90% и не зависит от вида среды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, были получены композитные структуры состава $\text{SiO}_2/\text{НЗВ}/\text{SiO}_2$, на основе силикатных микросфер, содержащих адсорбированный слой ГКР активированных золотых нанозвезд. Такие частицы показали себя отличными ГКР-метками для получения интенсивных сигналов комбинационного рассеяния от молекул с высоким сечением КР (4-нитробензентиол, нафталентиол и 1,4-бензедитиол), сохранившими собственные сигналы после покрытия вторичной оболочкой диоксида кремния. Частицы сохраняют монодисперсность и коллоидную стабильность на всех этапах получения композитного образца. Частицы, вторично покрытые диоксидом кремния, достаточно стабильны в кислой (pH = 2) и щелочной среде (pH = 10), а также в клеточном субстрате. Эту процедуру можно использовать для включения различных органических КР-соединений в ГКР-метки для получения большого числа сигналов, а благодаря возможности измерения ГКР-сигнала от единичной микрочастицы, можно реализовать мультиплексное определение различных микрочастиц на одном микроскопическом изображении.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФ (грант № 23-24-00062).

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. Schlücker S. Surface-enhanced Raman spectroscopy: concepts and chemical applications // *Angew. Chemie. Int. Ed.* 2014. V. 53. № 19. P. 4756–4795. <https://doi.org/10.1002/anie.201205748>
2. Nie S., Emory S.R. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering // *Science* 1997. V. 275. № 5303. P. 1102–1106. <https://doi.org/10.1126/science.275.5303.1102>
3. Michaels A.M., Nirmal M., Brus L.E. Surface enhanced Raman spectroscopy of individual rhodamine 6G molecules on large Ag nanocrystals // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. V. 121. № 43. P. 9932–9939. <https://doi.org/10.1021/ja992128q>

4. Jiang., Bosnick K., Maillard M. et al. Single molecule Raman spectroscopy at the junctions of large Ag nanocrystals // *J. Phys. Chem. B*. 2003. V. 107. № 37. P. 9964–9972.
<https://doi.org/10.1021/jp034632u>
5. Wang Y., Yan B., Chen L. SERS tags: novel optical nanoprobe for bioanalysis // *Chem. Rev.* 2013. V. 113. № 3. P. 1391–1428.
<https://doi.org/10.1021/cr300120g>
6. Wang Z., Zong S., Wu L. et al. SERS-activated platforms for immunoassay: probes, encoding methods, and applications // *Chem. Rev.* 2017. V. 17. № 12. P. 7910–7963.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00027>
7. Laing S., Jamieson L.E., Faulds K. et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy for *in vivo* biosensing // *Nat. Rev. Chem.* 2017. V. 1. № 8. P. 0060.
<https://doi.org/10.1038/s41570-017-0060>
8. Smith B.R., Gambhir S.S. Nanomaterials for *in vivo* imaging // *Chem. Rev.* 2017. V. 117. № 3. P. 901–986.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00073>
9. Wang R., Yu C., Yu F. et al. Molecular fluorescent probes for monitoring pH changes in living cells // *TrAC Trends Anal. Chem.* 2010. V. 29. № 9. P. 1004–1013.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2010.05.005>
10. Wang Y., Chen L. Quantum dots, lighting up the research and development of nanomedicine // *Nanomed. Nanotech. Biol. Med.* 2011. V. 7. № 4. P. 385–402.
<https://doi.org/10.1016/j.nano.2010.12.006>
11. Kneipp K., Wang Y., Kneipp H. et al. Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS) // *Phys. Rev. Lett.* 1997. V. 78. № 9. P. 1667–1670.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1667>
12. Cao Y.C., Jin R., Mirkin C.A. Nanoparticles with Raman spectroscopic fingerprints for DNA and RNA detection // *Science*. 2002. V. 297. № 5586. P. 1536–1540.
<https://doi.org/10.1126/science.297.5586.1536>
13. Yuan H., Fales A.M., Khoury C.G. et al. Spectral characterization and intracellular detection of surface-enhanced Raman scattering (SERS)-encoded plasmonic gold nanostars // *J. Raman. Spectrosc.* 2013. V. 44. № 2. P. 234–239.
<https://doi.org/10.1002/jrs.4172>
14. Wang Y., Seebald J.L., Szeto D.P. et al. Biocompatibility and biodistribution of surface-enhanced Raman scattering nanoprobe in zebrafish embryos: *in vivo* and multiplex imaging // *ACS Nano*. 2010. V. 4. № 7. P. 4039–4053.
<https://doi.org/10.1021/nn100351h>
15. Doering W.E., Nie S. Spectroscopic tags using dye-embedded nanoparticles and surface-enhanced Raman scattering // *Anal. Chem.* 2003. V. 75. № 22. P. 6171–6176.
<https://doi.org/10.1021/ac034672u>
16. Qian X., Peng X.-H., Ansari D.O. et al. *In vivo* tumor targeting and spectroscopic detection with surface-enhanced Raman nanoparticle tags // *Nat. Biotechnol.* 2008. V. 26. № 1. P. 83–90.
<https://doi.org/10.1038/nbt1377>
17. Cheng Y., Samia A.C., Meyers J.D. et al. Highly efficient drug delivery with gold nanoparticle vectors for *in vivo* photodynamic therapy of cancer // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. № 32. P. 10643–10647.
<https://doi.org/10.1021/ja801631c>
18. Ghosh P., Han G., De M. et al. Gold nanoparticles in delivery applications // *Adv. Drug. Deliv. Rev.* 2008. V. 60. № 11. P. 1307–1315.
<https://doi.org/10.1016/j.addr.2008.03.016>
19. Grubisha D.S., Lipert R.J., Park H.-Y. et al. Femtomolar detection of prostate-specific antigen: an immunoassay based on surface-enhanced Raman scattering and immunogold labels // *Anal. Chem.* 2003. V. 75. № 21. P. 5936–5943.
<https://doi.org/10.1021/ac034356f>
20. Wang H., Kundu J., Halas N.J. Plasmonic nanoshell arrays combine surface-enhanced vibrational spectroscopies on a single substrate // *Angew. Chemie. Int. Ed.* 2007. V. 46. № 47. P. 9040–9044.
<https://doi.org/10.1002/anie.200702072>
21. Lal S., Grady N.K., Kundu J. et al. Tailoring plasmonic substrates for surface enhanced spectroscopies // *Chem. Soc. Rev.* 2008. V. 37. № 5. P. 898.
<https://doi.org/10.1039/b705969h>
22. Schwartzberg A.M., Oshiro T.Y., Zhang J.Z. et al. Improving nanoprobe using surface-enhanced Raman scattering from 30-nm hollow gold particles // *Anal. Chem.* 2006. V. 78. № 13. P. 4732–4736.
<https://doi.org/10.1021/ac060220g>
23. Ochsenkühn M.A., Jess P.R.T., Stoquert H. et al. Nanoshells for surface-enhanced Raman spectroscopy in eukaryotic cells: cellular response and sensor development // *ACS Nano*. 2009. V. 3. № 11. P. 3613–3621.
<https://doi.org/10.1021/nn900681c>
24. Rycenga M., Wang Z., Gordon E. et al. Probing the photothermal effect of gold-based nanocages with surface-enhanced Raman scattering (SERS) // *Angew. Chemie. Int. Ed.* 2009. V. 48. № 52. P. 9924–9927.
<https://doi.org/10.1002/anie.200904382>
25. Fang J., Lebedkin S., Yang S. et al. A new route for the synthesis of polyhedral gold mesocages and shape effect in single-particle surface-enhanced Raman spectroscopy // *Chem. Commun.* 2011. V. 47. № 18. P. 5157.
<https://doi.org/10.1039/c1cc10328h>
26. Boca S.C., Astilean S. Detoxification of gold nanorods by conjugation with thiolated poly(ethylene glycol) and their assessment as SERS-active carriers of Raman tags // *Nanotech.* 2010. V. 21. № 23. P. 235601.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/23/235601>
27. Jiang L., Qian J., Cai F. et al. Raman reporter-coated gold nanorods and their applications in multimodal

- optical imaging of cancer cells // *Anal. Bioanal. Chem.* 2011. V. 400. № 9. P. 2793–2800.
<https://doi.org/10.1007/s00216-011-4894-6>
28. *Su P.-J., Wu M.-H., Wang H.-M. et al.* Circulating tumour cells as an independent prognostic factor in patients with advanced oesophageal squamous cell carcinoma undergoing chemoradiotherapy // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. № 1. P. 31423.
<https://doi.org/10.1038/srep31423>
 29. *Senthil Kumar P., Pastoriza-Santos I., Rodríguez-González B. et al.* High-yield synthesis and optical response of gold nanostars // *Nanotech.* 2008. V. 19. № 1. P. 015606.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/01/015606>
 30. *Barbosa S., Agrawal A., Rodríguez-Lorenzo L. et al.* Tuning size and sensing properties in colloidal gold nanostars // *Langmuir.* 2010. V. 26. № 18. P. 14943–14950.
<https://doi.org/10.1021/la102559e>
 31. *Guerrero-Martínez A., Barbosa S., Pastoriza-Santos I. et al.* Nanostars shine bright for you // *Curr. Opin. Colloid. Interface. Sci.* 2011. V. 16. № 2. P. 118–127.
<https://doi.org/10.1016/j.cocis.2010.12.007>
 32. *Fang J., Huang Y., Li X. et al.* Aggregation and surface-enhanced Raman activity study of dye-coated mixed silver–gold colloids // *J. Raman. Spectrosc.* 2004. V. 35. № 11. P. 914–920.
<https://doi.org/10.1002/jrs.1225>
 33. *Wei G., Zhou H., Liu Z. et al.* A simple method for the preparation of ultrahigh sensitivity surface enhanced Raman scattering (SERS) active substrate // *Appl. Surf. Sci.* 2005. V. 240. № 1–4. P. 260–267.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.06.116>
 34. *Su X., Zhang J., Sun L. et al.* Composite organic–inorganic nanoparticles (coins) with chemically encoded optical signatures // *Nano. Lett.* 2005. V. 5. № 1. P. 49–54.
<https://doi.org/10.1021/nl0484088>
 35. *Zhang G., Qu G., Chen Y. et al.* Controlling carbon encapsulation of gold nano-aggregates as highly sensitive and spectrally stable SERS tags for live cell imaging // *J. Mater. Chem. B.* 2013. V. 1. № 35. P. 4364.
<https://doi.org/10.1039/c3tb20801j>
 36. *Gandra N., Abbas A., Tian L. et al.* Plasmonic planet–satellite analogues: hierarchical self-assembly of gold nanostructures // *Nano. Lett.* 2012. V. 12. № 5. P. 2645–2651.
<https://doi.org/10.1021/nl3012038>
 37. *Rossner C., Fery A.* Planet-satellite nanostructures from inorganic nanoparticles: from synthesis to emerging application // *MRS Commun.* 2020. V. 10. № 1. P. 112–122.
<https://doi.org/10.1557/mrc.2019.163>
 38. *Wu L.-A., Li W.-E., Lin D.-Z. et al.* Three-dimensional sers substrates formed with plasmonic core-satellite nanostructures // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. № 1. P. 13066.
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-13577-9>
 39. *Meng D., Ma W., Wu X. et al.* DNA-driven two-layer core–satellite gold nanostructures for ultrasensitive microRNA detection in living cells // *Small.* 2020. V. 16. № 23.
<https://doi.org/10.1002/sml.202000003>
 40. *San Juan A.M.T., Chavva S.R., Tu D. et al.* Synthesis of SERS-active core–satellite nanoparticles using heterobifunctional PEG linkers // *Nanoscale. Adv.* 2022. V. 4. № 1. P. 258–267.
<https://doi.org/10.1039/D1NA00676B>
 41. *Khlebtsov N.G., Lin L., Khlebtsov B.N. et al.* Gap-enhanced Raman tags: fabrication, optical properties, and theranostic applications // *Theranostics.* 2020. V. 10. № 5. P. 2067–2094.
<https://doi.org/10.7150/thno.39968>
 42. *Li Z.-Y., Xia Y.* Metal nanoparticles with gain toward single-molecule detection by surface-enhanced Raman scattering // *Nano. Lett.* 2010. V. 10. № 1. P. 243–249.
<https://doi.org/10.1021/nl903409x>
 43. *Hu C., Shen J., Yan J. et al.* Highly narrow nanogap-containing Au@Au core–shell SERS nanoparticles: size-dependent Raman enhancement and applications in cancer cell imaging // *Nanoscale.* 2016. V. 8. № 4. P. 2090–2096.
<https://doi.org/10.1039/C5NR06919J>
 44. *Mulvaney S.P., Musick M.D., Keating C.D. et al.* Glass-coated, analyte-tagged nanoparticles: a new tagging system based on detection with surface-enhanced Raman scattering // *Langmuir.* 2003. V. 19. № 11. P. 4784–4790.
<https://doi.org/10.1021/la026706j>
 45. *Sanles-Sobrido M., Exner W., Rodríguez-Lorenzo L. et al.* Design of SERS-encoded, submicron, hollow particles through confined growth of encapsulated metal nanoparticles // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. № 7. P. 2699–2705.
<https://doi.org/10.1021/ja8088444>
 46. *Hwang D.W., Ko H.Y., Kim S. et al.* Development of a quadruple imaging modality by using nanoparticles // *Chem. – A Eur. J.* 2009. V. 15. № 37. P. 9387–9393.
<https://doi.org/10.1002/chem.200900344>
 47. *Khlebtsov B.N., Burov A.M., Zarkov S. V. et al.* Surface-enhanced Raman scattering from Au nanorods, nanotriangles, and nanostars with tuned plasmon resonances // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2023. V. 25. № 45. P. 30903–30913.
<https://doi.org/10.1039/D3CP04541B>
 48. *Pazos-Perez N., Guerrini L., Alvarez-Puebla R.A.* Plasmon tunability of gold nanostars at the tip apexes // *ACS Omega.* 2018. V. 3. № 12. P. 17173–18179.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02686>
 49. *Frens G.* Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions // *Nat. Phys. Sci.* 1973. V. 241. № 105. P. 20–22.
<https://doi.org/10.1038/physci241020a0>
 50. *Khlebtsov B.N., Burov A.M.* Synthesis of monodisperse silica particles by controlled regrowth // *Colloid*

- Journal. 2023. V. 85. № 3. P. 376–389.
<https://doi.org/10.31857/S0023291223600293>
51. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Москва: Химия. 1989.
 52. Zou X., Ying E., Dong S. Seed-mediated synthesis of branched gold nanoparticles with the assistance of citrate and their surface-enhanced Raman scattering properties // *Nanotech.* 2006. V. 17. №18. P. 4758–4764.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/18/038>
 53. Hao E., Bailey R.C., Schatz G.C. et al. Synthesis and optical properties of “branched” gold nanocrystals // *Nano. Lett.* 2004. V. 4. № 2. P. 327–330.
<https://doi.org/10.1021/nl0351542>
 54. Bakr O.M., Wunsch B.H., Stellacci F. High-yield synthesis of multi-branched urchin-like gold nanoparticles // *Chem. Mater.* 2006. V. 18. № 14. P. 3297–3301.
<https://doi.org/10.1021/cm060681i>
 55. Xie J., Zhang Q., Lee J.Y. et al. The synthesis of SERS-active gold nanoflower tags for *in vivo* applications // *ACS Nano.* 2008. V. 2. № 12. P. 2473–2480.
<https://doi.org/10.1021/nn800442q>
 56. Khlebtsov N.G., Zarkov S. V., Khanadeev V.A. et al. A novel concept of two-component dielectric function for gold nanostars: theoretical modelling and experimental verification // *Nanoscale.* 2020. V. 12. № 38. P. 19963–19981.
<https://doi.org/10.1039/D0NR02531C>
 57. Liu C., Han Y., Wang Z. et al. Preparation of (3-aminopropyl)triethoxysilane-modified silica particles with tunable isoelectric point // *Langmuir.* 2024. V. 40. № 24. P. 12565–12572.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.4c01027>
 58. Айлер Р.К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. Москва: Госстройиздат. 1959.
 59. Сидорова М.П., Кибирова Н.А., Дмитриева И.Б. Адсорбция неионогенных поверхностно-активных веществ на кварце // *Коллоидный Журнал.* 1979. Т. 41. С. 277–282.
 60. Сидорова М.П., Дмитриева И.Б., Голуб Т.П. Комплексное исследование электроповерхностных свойств кварца в растворах 1: 1 электролитов // *Коллоидный Журнал.* 1979. Т. 41. С. 488–493.
 61. Nam J.-M., Thaxton C.S., Mirkin C.A. Nanoparticle-based bio-bar codes for the ultrasensitive detection of proteins // *Science.* 2003. V. 301. № 5641. P. 1884–1886.
<https://doi.org/10.1126/science.1088755>
 62. Shao Y., Li C., Feng Y. et al. Surface-enhanced Raman scattering and density functional theory study of 1,4-benzenedithiol and its silver complexes // *Spectrochim. Acta Part. A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2013. V. 116. P. 214–219.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.07.037>
 63. Liu H., Gao X., Xu C. et al. SERS tags for biomedical detection and bioimaging // *Theranostics.* 2022. V. 12. № 4. P. 1870–1903.
<https://doi.org/10.7150/thno.66859>
 64. Wojtynek N.E., Mohs A.M. Image-guided tumor surgery: The emerging role of nanotechnology // *WIREs Nanomed. Nanobiotech.* 2020. V. 12. № 4.
<https://doi.org/10.1002/wnan.1624>
 65. Lane L.A. Biomedical SERS: spectroscopic detection and imaging *in vivo*. 2022. P. 451–522.
https://doi.org/10.1142/9789811235252_0012
 66. Laing S., Gracie K., Faulds K. Multiplex *in vitro* detection using SERS // *Chem. Soc. Rev.* 2016. V. 45. № 7. P. 1901–1918.
<https://doi.org/10.1039/C5CS00644A>

SERS TAGS BASED ON SILICA MICROSPHERES WITH ADSORBED GOLD NANOSTARS

O. A. Inozemtseva, E. S. Prikhodzhenko, A. M. Kartashova,
 Yu. A. Tyunina, A. M. Zakharevich, A. M. Burov, B. N. Khlebtsov

SERS tags are of great interest as bioanalysis platforms due to their combination of strong optical signal, photostability, and narrow spectral lines. Despite significant progress in the synthesis of new types of SERS tags based on gold nanoparticles, obtaining microparticles with a Raman scattering intensity sufficient for detection of a single tag using a conventional Raman microscope is not a trivial task. In this paper, hybrid colloidal nanocomposites based on silica microparticles and gold nanostars (AuNSTs) with the composition $\text{SiO}_2/\text{AuNSTs}/\text{SiO}_2$ were synthesized and characterized. Two types of gold nanostars, one with a plasmon resonance at 700 nm and the other with two maxima at 650 and 900 nm, were pre-synthesized and adsorbed on the surface of monodisperse colloidal silica particles with a diameter of 1.5 μm . Three types of thiolated aromatic molecules were used as Raman reporters: 4-nitrothiophenol, naphthalenethiol, and 1,4-benzenedithiol. The possibility of measuring the SERS signal from a single microparticle with an intensity variation of no more than 20% has been demonstrated, as well as the possibility of multiplex determination of various microparticles in one Raman image. A comprehensive assessment of the stability, including photostability, of the measured SERS signal over time was carried out when the physicochemical parameters of the microenvironment changed.

Keywords: SERS tags, nanostars, silica particles, plasmon resonance

ОСАЖДЕНИЕ СУБМИКРОННЫХ АЭРОЗОЛЕЙ В ФИЛЬТРАХ ИЗ ВОЛОКОН, ПОКРЫТЫХ СЛОЯМИ НАНОВИСКЕРОВ

© 2024 г. В. А. Кирш*

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия*

**e-mail: va_kirsch@mail.ru*

Поступила в редакцию: 24.05.2024

После доработки: 27.06.2024

Принята к публикации: 03.07.2024

Рассмотрено осаждение субмикронных аэрозольных частиц в модельных фильтрах, состоящих из микронных волокон с радиальными нановискерами (иголочками) на поверхности волокон. Проведено численное моделирование 3D стока поля течения в модельном фильтре – изолированном ряду параллельных волокон с иголочками с учетом эффекта скольжения газа на их поверхности. Рассчитаны зависимости силы сопротивления волокна поперечному потоку и коэффициента захвата частиц волокном от длины и плотности иголочек на волокне и от расстояния между волокнами. Определены зависимости коэффициента захвата от радиуса частиц.

Ключевые слова: аэрозоли, волокнистый фильтр, нановискеры, критерий качества фильтра

DOI: 10.31857/S0023291224060089, **EDN:** VLGAJL

ВВЕДЕНИЕ

Высокоэффективные фильтрующие тонковолокнистые материалы для тонкой очистки воздуха обеспечили возможность научно-технической революции в 1980-х годах благодаря созданию «чистых комнат». Только с помощью этих фильтров можно обеспечить длительную защиту органов дыхания от биологических взвешенных частиц, таких как вирусы нанометрового размера, особенно в случае, когда они осели на субмикронные частицы пыли и тумана. Тонкая фильтрация биоаэрозолей остается всегда актуальной из-за опасности эпидемий и решается с помощью респираторов. По этой причине необходимо разрабатывать высокоэффективные волокнистые фильтрующие материалы специально для респираторов с минимально возможным сопротивлением потоку при сохранении заданной высокой эффективности улавливания частиц. На протяжении целого столетия эту проблему пытаются решить с помощью электризации фильтра. В результате зарядки волокон или введения в толщу фильтра наэлектризованных заряженных кусочков смолы возрастает начальная эффективность улавливания частиц [1]. Но влияние зарядов продолжается недолго, так как они стекают, а в случае электретных волокон их слабое электрическое взаимодействие с частицами быстро исчезает из-за растущего на волокнах

осадка частиц. Другим методом совершенствования фильтрующих материалов является добавка нановолокон. Рыхлый слой нановолокон обладает большой эффективностью улавливания при малом собственном сопротивлении потоку. Однако сам по себе он непрочный, а создание плотных нановолокнистых слоев ведет к неприемлемому росту сопротивления потоку. Перспективным является метод модификации поверхности волокон фильтра при создании на них высокопористых проницаемых коаксиальных слоев. Такие слои представляют собой вторичную фильтрующую структуру, которая увеличивает эффективность улавливания частиц. С момента публикаций [2, 3] интерес к фильтрации с помощью игольчатых волокон заметно вырос. К настоящему времени пористые проницаемые слои на волокнах выращивают из самых разных материалов, включая углеродные нанотрубки и оксиды металлов [4–7]. Следует отметить, что свойства игольчатых покрытий на волокнах и других поверхностях также интенсивно исследуются для интенсификации каталитических, электрохимических и теплофизических процессов.

В наших предыдущих работах [8–11] была обоснована целесообразность использования фильтров с высокопористыми проницаемыми слоями на волокнах. Было исследовано гидродинамическое поле течения в системах волокон с пористыми

проницаемыми оболочками в рамках модели течения Стокса-Бринкмана [8], а в [9, 10] проведено прямое численное моделирование обтекания системы композитных волокон с учетом обтекания каждого элемента структуры пористого слоя и рассчитано осаждение частиц. В результате было показано, что нанесение высокопористого слоя иголок увеличивает критерий качества фильтра — отношение эффективности улавливания к перепаду давления:

$$\gamma^* = -\ln P / \left(\Delta p^* / U \mu \right) = 2a_0 \eta / F, \quad (1)$$

где $P = n/n_0$ — коэффициент проскока частиц, n и n_0 — концентрация частиц после и до фильтра, Δp^* — размерный перепад давления, U — скорость потока перед фильтром, μ — динамическая вязкость газа, η — безразмерный коэффициент захвата частиц волокном, F — безразмерная сила сопротивления потоку единицы длины волокна, a_0 — радиус волокна без пористой оболочки. Также в [9] мы обратили внимание, что эффективность улавливания частиц плотного слоя иголок на волокне мала из-за его малой проницаемости и что выгодно создавать как можно более проницаемый слой. Этот вывод следовал из теоретических оценок и из анализа опубликованных экспериментальных результатов других авторов [4, 5] с плотными слоями, в которых небольшой наблюдавшийся прирост эффективности улавливания субмикронных частиц был вызван шероховатостью поверхности плотного слоя иголок (за счет увеличения эффекта зацепления). Критерий качества был экспериментально исследован в работе [6], где авторы измерили проскок субмикронных частиц и перепад давления через волокнистые фильтры, состоящие из металлических моносферных волокон с диаметром 4, 8 и 12 мкм при входной скорости потока $U = 10$ см/с в зависимости от толщины слоя наноиголок. Они определили размеры наиболее проникающих частиц и показали, что несмотря на рост эффективности улавливания частиц, существенно возрастал и перепад давления, так что критерий качества не только не возрастал, а весьма заметно уменьшался. Это было получено с исходными фильтрами с диаметром волокон 4 мкм. Для фильтров с большим радиусом волокон величина γ незначительно возросла, но фильтры из толстых волокон с диаметром 10 мкм не используются для улавливания субмикронных аэрозолей, т.е. не используются для тонкой фильтрации. Поэтому в данной статье неоднократно подчеркивается, что слой нановолокон на поверхности тонких волокон исходного фильтра должен быть как можно более проницаемым. Все это относится и к исходным тонким субмикронным волокнам. Причем здесь уместно напомнить, что в режиме тонкого обеспыливания частицы, коснувшиеся наноиголок

и нановолокон, не сдуваются потоком, даже если их размер заметно превышает радиус волокон [10]. Расчеты в [8, 9] были выполнены без учета эффекта скольжения газа на иголочках, но было отмечено, что его учет должен заметно увеличить критерий γ . В настоящей статье с помощью методов вычислительной гидродинамики впервые проведено моделирование процесса осаждения субмикронных частиц на волокна модельного фильтра, покрытые перпендикулярными к поверхности, т.е. радиально ориентированными наноиголочками, с учетом скольжения газа. В качестве модельного фильтра выбран ряд равноотстоящих параллельных волокон, перпендикулярных потоку (рис. 1), отражающий специфику течения газа при малых числах Рейнольдса в реальных фильтрах [11].

ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ УРАВНЕНИЯ

Поля скоростей и концентрации при обтекании ряда волокон с радиальными цилиндрическими иголочками находились в расчетной ячейке, показанной на рис. 1, численным решением безразмерных стационарных уравнений Стокса [12]:

$$\nabla p = \Delta \mathbf{u}, \quad \nabla \cdot \mathbf{u} = 0, \quad (2)$$

и конвективной диффузии [13]:

$$2Pe^{-1} \Delta n - \mathbf{u} \cdot \nabla n = 0, \quad (3)$$

описывающих соответственно течение вязкой несжимаемой жидкости при малых числах

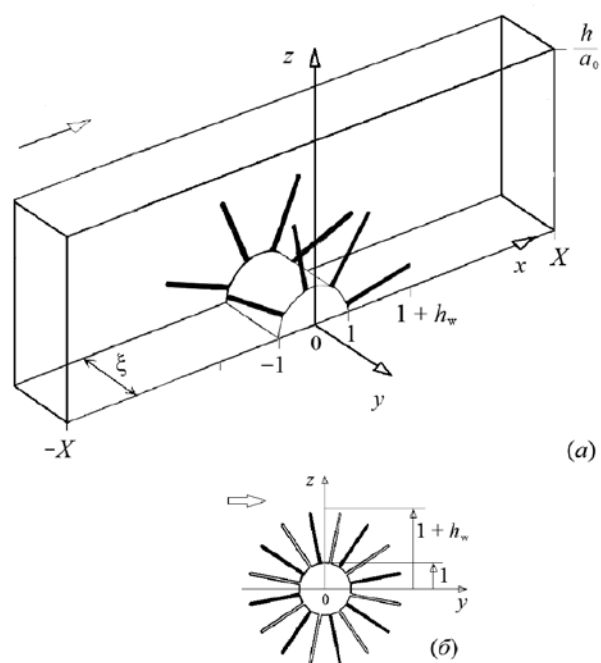


Рис. 1. Схема расчетной ячейки (а); (б) — сечение, поперечное волокну.

Рейнольдса $Re = 2aU/v \ll 1$ и перенос взвешенных броуновских частиц в конвективном потоке, $\mathbf{u}$ – вектор скорости потока, p – давление, n – концентрация, v – кинематическая вязкость газа, $Re = 2aU/D$ – диффузионное число Пекле. Здесь все переменные приведены к безразмерному виду с использованием характерных масштабов длины и скорости – радиуса волокна без иголок a_0 и скорости набегающего потока U . Коэффициент диффузии частиц D определялся по формуле Эйнштейна с поправкой Милликена-Каннингема на скольжение газа на частице [14]:

$$D = k_B T \left(1 + A\lambda/r_p + B e^{-br_p/\lambda} \lambda/r_p \right) / 6\pi\eta r_p, \quad (4)$$

где r_p – радиус сферических частиц, k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, $A = 1.246$, $B = 0.42$, $b = 0.87$, λ – средняя длина свободного пробега газовых молекул. В качестве граничных условий для компонент скорости на поверхности волокон с иголочками при $Kn = 0$ ставилось условие прилипания:

$$\mathbf{u} = 0, \quad (5)$$

а при $Kn > 0$ – условие прилипания для нормальных компонент скорости u_n и условие скольжения для тангенциальных компонент [15]:

$$u_n = 0, \quad \mathbf{u}_s = \tau Kn (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n}) \cdot (\mathbf{I} - \mathbf{n}\mathbf{n}), \quad (6)$$

где $Kn = \lambda/a_0$ – число Кнудсена, определенное по волокну-стержню, $\boldsymbol{\sigma}$ – тензор напряжений, $\mathbf{I}$ – единичный тензор, $\mathbf{n}$ – единичный вектор внешней нормали к поверхности, $\tau = 1.147$ – средний коэффициент изотермического скольжения, учитывающий взаимодействие газовых молекул с поверхностью волокон. Для концентрации на поверхности, отстоящей от поверхности волокна с иголочками на безразмерный радиус частицы R , ставилось условие:

$$n = 0, \quad (7)$$

На входной границе при $x = -X$ ставились условия невозмущенной скорости $\mathbf{u} = 1$ и однородной концентрации $n = 1$, при $x = X$ – условия отсутствия вязких напряжений, нулевого давления и выравнивания концентрации. На боковых, верхней и нижней гранях ячейки ставились условия симметрии для компонент скорости и концентрации. Метод численного решения задачи изложен в [9]. Безразмерная сила сопротивления единицы длины волокна $F = F^*/U\mu$ определялась интегрированием проекции локального потока импульса на направление потока жидкости:

$$F = \int_S T_x dS, \quad (8)$$

где поток импульса равен $\mathbf{T} = (-p\mathbf{I} + \boldsymbol{\sigma}')\mathbf{n}$ [12], $\boldsymbol{\sigma}'$ – тензор вязких напряжений, $\mathbf{n}$ – вектор внешней нормали к поверхности, dS – элемент поверхности, S – площадь поверхности волокна с иголочками.

Коэффициент захвата частиц волокном находится по формуле:

$$\eta = \frac{2a}{hPe} \int_S (\partial n / \partial N) dS, \quad (9)$$

где N – внешняя нормаль к поверхности. Здесь коэффициент захвата волокна определен как отношение интегрального нормального диффузионного потока частиц на волокно с вискерами к диффузионному потоку на входе в расчетную ячейку на площади проекции волокна. Для точечных частиц интеграл в (9) берется непосредственно по поверхности обтекаемого тела при $\rho = 1$ (поверхность волокна) или $\rho = a_w$ (поверхность иголки, где ρ – полярный радиус в связанной с иголочкой локальной системе координат), для частиц конечного размера поверхность интегрирования не совпадает с обтекаемой поверхностью, а отстоит от нее на безразмерный радиус частицы R . В последнем случае $\rho = 1 + R$ и $\rho = a_w + R$, соответственно. Коэффициент захвата определяет коэффициент проскока и эффективность улавливания частиц E , которые для одного ряда волокон связаны соотношением:

$$P = 1 - E = 1 - b\eta, \quad (10)$$

где $b = a_0/h$ – геометрический параметр ряда волокон (blockage parameter).

Расчеты для волокна с иголочками сравнивались с оценками для волокна с гладкой поверхностью. Безразмерная сила сопротивления волокна стоксову потоку в ряду параллельных волокон была найдена ранее численно в [16], где были определены границы применимости известных формул для сил сопротивления волокон в разреженном и плотном рядах, а для промежуточного интервала $0.5 \leq b \leq 0.7$ получена следующая аппроксимационная формула:

$$F_2 = [1 - A \exp(-B\zeta)] F_1 + [1 - C \exp(-E/\zeta)] F_3, \quad (11)$$

где $\zeta = h/a - 1$, $A = 1.3884$, $B = 1.0083$, $C = 1.4$, $E = 0.9748$, F_1 – сила сопротивления волокна в разреженном ряду волокон [17];

$$F = \frac{4\pi}{k}, \quad k = \frac{1}{2} - \ln 2t + \frac{1}{3}t^2 - \frac{1}{18}t^4 + \frac{4}{135}t^6 - \frac{53}{2700}t^8 + \dots, \quad (12)$$

где $t = \pi b/2$, $b = a/h$; F_3 — сила сопротивления волокна в плотном ряду [18];

$$F_3 = \frac{9\pi}{2\sqrt{2}}(1-b)^{-5/2}, \quad (13)$$

Максимальные и средние относительные погрешности приведенной аппроксимации не превышают $\max(\epsilon) = 2\%$ и $\epsilon = 0.1\%$ соответственно. Во всем интервале изменения значений b сила сопротивления рассчитывалась по формуле

$$F = F_1, b \leq 0.5; F_2, 0.5 \leq b \leq 0.7; F_3, b \geq 0.7. \quad (14)$$

Коэффициенты захвата частиц волокнами без слоев иглоочек определялись также численно (отметим, что результаты расчетов находятся в хорошем согласии с формулами классической теории фильтрации [11]).

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

Сила сопротивления волокна с радиальными иглоочками. Результаты расчета сил сопротивления волокон с радиусом $a_0 = 1.5$ мкм, покрытых коаксиальными слоями цилиндрических иглоочек с радиусом a_w с длиной h_w показаны на рис. 2. Волокна расположены в ряду перпендикулярно потоку. Расстояние между осями волокон определяется

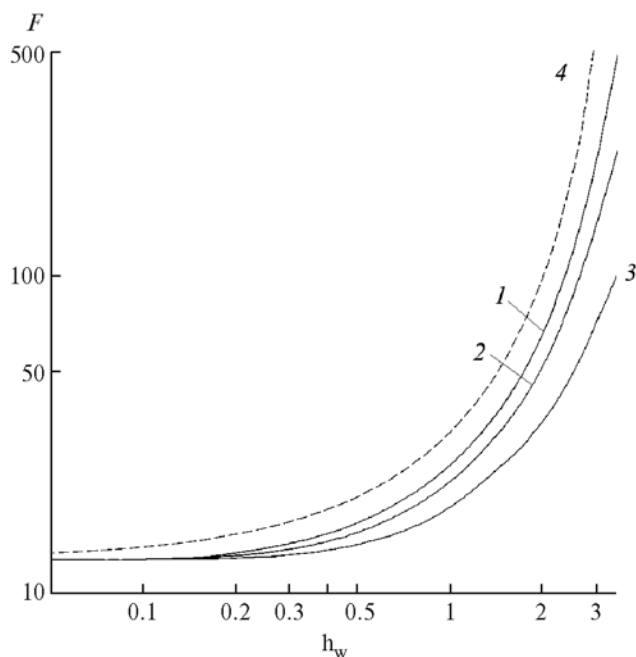


Рис. 2. Зависимости силы сопротивления волокна с иглоочками от длины иглоочек h_w при разных расстояниях между слоями иглоочек по оси волокна $\xi = 0.2$ (1), 0.4 (2), 1 (3); 4 — сила сопротивления непроницаемого волокна с эквивалентным радиусом $1 + h_w$, по формуле (14); число иглоочек в поперечном сечении $N = 8$, безразмерный радиус иглоочки $a_w = 0.025$, $Kn = 0$.

отношением $b = a_0/h$. Отметим, что в случае ряда параллельных волокон наиболее наглядно проявляется специфика стесненного течения при $Re < 1$, характеризующая тем, что F не зависит от скорости (от Re), а однозначно определяется величиной b . Мы видим, что сила сопротивления волокна с иглоочками резко возрастает с увеличением h_w и увеличением плотности упаковки «шубы» иглоочек (числа иглоочек в расчетной ячейке N). Рост силы сопротивления становится заметным, начиная с $h_w \approx 0.2 - 0.3$, причем это значение почти не зависит от исходной пористости фильтра (т.е. от b). Сила сопротивления F растет с ростом h_w тем более резко, чем меньше пористость фильтра (чем больше b). Поэтому, чтобы избежать резкого увеличения перепада давления на фильтре длина иглоочек должна быть меньше диаметра волокна, и слой иглоочек желательнее создавать малой плотности. При этом исходные фильтры должны быть очень рыхлыми (с малым b). Здесь также интересно отметить, что плотный слой иглоочек не только увеличивает силу сопротивления волокна, но и экранирует само волокно, уменьшая его собственное сопротивление. Более подробно этот эффект проиллюстрирован на рис. 3 и рис. 4. Здесь представлены зависимости сил сопротивления волокон с высокопористыми слоями наноиглоочек ($N = 4$) от их длины, рассчитанные для разных b (разной плотности упаковки фильтра). Откуда видно, что силы сопротивления волокна-стержня (кривые 2) с ростом длины иглоочек уменьшаются не только по сравнению с силой сопротивления волокна с иглоочками (1), но и по сравнению с начальной силой волокна без иглоочек (при $h_w = 0$). Здесь для сравнения показана кривая (3) зависимости силы сопротивления эквивалентного по диаметру непроницаемого волокна (14), которая во всем интервале заметно превышает F волокна с иглоочками и в пределе большого радиуса волокна (при фиксированном расстоянии между волокнами) соответствует силе, рассчитываемой по формуле гидродинамической теории смазки (13). Эти результаты получены без учета скольжения газа на иглоочках.

Вклад эффекта скольжения проиллюстрирован на следующем рис. 5, где показаны рассчитанные зависимости сил сопротивления волокон с иглоочками для рядов с различным b от числа Кнудсена, полученные линейной экстраполяцией расчетных зависимостей $1/F(Kn)$. Расчеты F выполнены в рамках модели течения с граничным условием скольжения при $Kn \ll 1$ (пунктирные кривые б) и на их основе по методу работы [19] построены линейные экстраполяции величин $1/F(Kn)$ на область промежуточных чисел Кнудсена. Здесь эффект резкого уменьшения сопротивления волокна с иглоочками при их малой длине связан не только с действием эффекта скольжения, но и с сильным уменьшением силы сопротивления

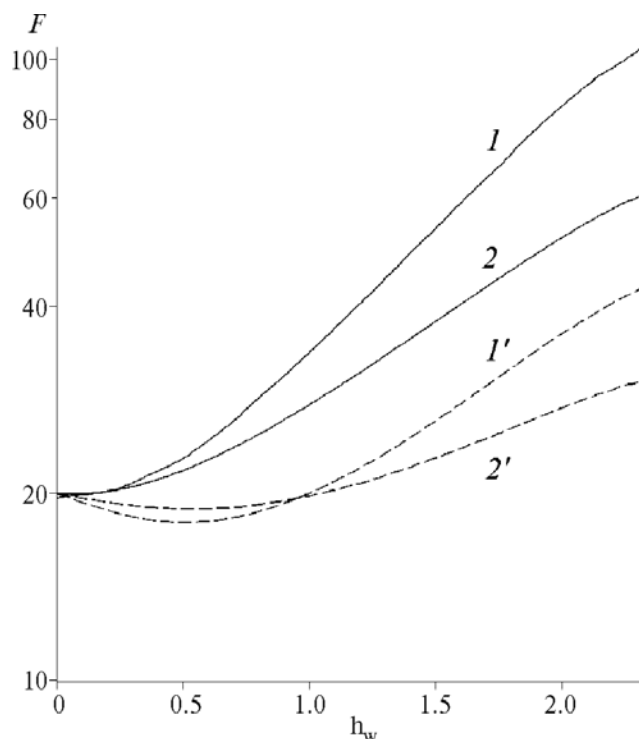


Рис. 3. Зависимости сил сопротивления волокна с «шубой» из иглолочек (1, 2) и волокон-стержней, экранированных слоем иглолочек, от h_w : (1, 1') – $N = 8$, (2, 2') – $N = 4$; $\xi = 1$, $b = 0.3$.

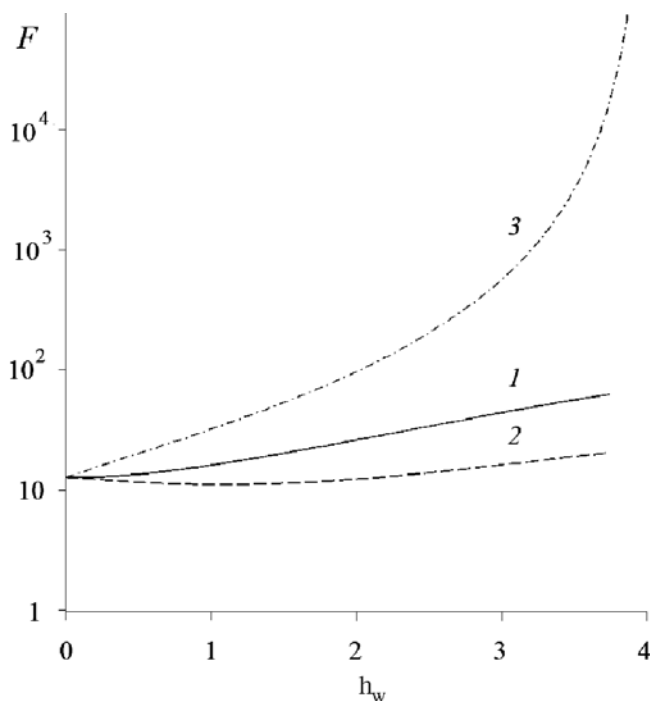


Рис. 4. Зависимости сил сопротивления волокон с «шубами» из радиальных иглолочек (1–3) от длины иглолочек для разных плотностей упаковки волокон $b = 0.2$; 2 – волокно-стержень, экранированное слоем иглолочек, 3 – эквивалентное непроницаемое волокно с радиусом $1 + h_w$; $\xi = 1$, $a_w = 0.025$, $N = 4$.

экранированного волокна-стержня (минимум сил сопротивления от h_w на рис. 3). В результате можно ожидать, что из-за эффекта скольжения газа рост сопротивления потоку от слоя иглолочек будет мал. Но в любом случае величина критерия качества фильтра с нанесенными на волокна иглолочками должна возрасти. Вначале это будет показано для точечных наночастиц.

Диффузионное осаждение точечных частиц с учетом эффекта скольжения газа. Осаждение точечных частиц из потока газа на волокнах фильтра происходит по единственному механизму – броуновскому смещению частиц с линий тока около волокна. Для гладких волокон этот процесс давно изучен теоретически и экспериментально для разных модельных фильтров, включая отдельный ряд волокон, перпендикулярных направлению потока. При этом все известные методы расчета эффективности осаждения частиц основаны на использовании плоского поля течения около волокна. В данном случае для точного расчета осаждения частиц на волокна с иглолочками учитывается трехмерность течения вблизи поверхности волокна. Расчет осаждения точечных частиц будет выполнен с учетом и без эффекта скольжения газа.

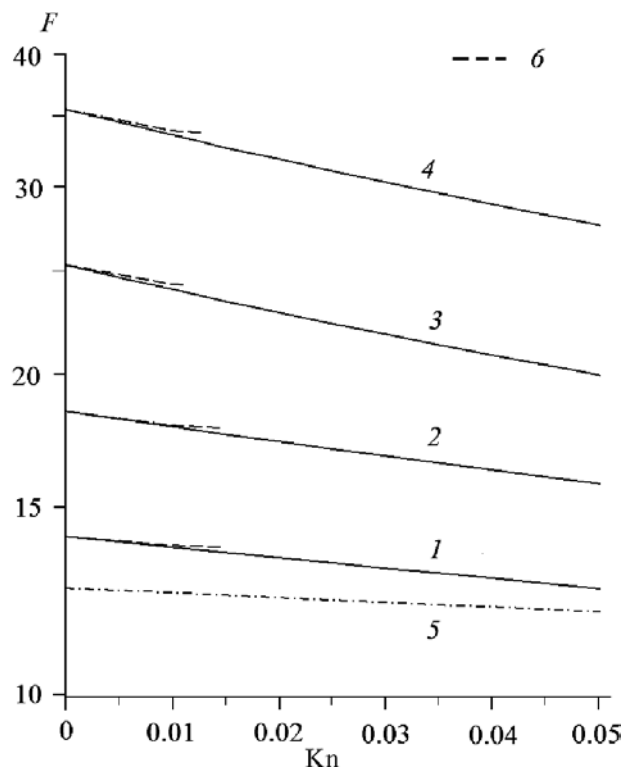


Рис. 5. Зависимости силы сопротивления волокна с иглолочками от числа Кнудсена Kn , полученные линейной экстраполяцией расчетных зависимостей $1/F$ (модель течения с граничным условием скольжения, $Kn \ll 1$, кривые б) на область промежуточных чисел Kn : $h_w = 0.5$ (1), 1 (2), 1.5 (3), 2 (4), 0 (5); $a_0 = 1.5$ мкм, $a_w = 0.025$, $b = 0.2$, $\xi = 1$, $N = 8$.

На рис. 6 и рис. 7 представлены расчетные зависимости диффузионного коэффициента захвата точечных частиц волокном с «шубой» из радиальных наноиголок разной длины. Сплошные линии соответствуют расчетам от числа Пекле с учетом эффекта скольжения газа и пунктирные — без учета, откуда следует, что эффект скольжения на волокнах с нановискерами слабо влияет на коэффициент захвата в области малых чисел Пекле, характерных для фильтрации газа ультратонкими волокнами. Вклад эффекта скольжения газа становится заметным при больших числах Pe . Из рис. 7 видно, что эффект скольжения заметно увеличивает критерий качества при увеличении h_w . Очевидно, что вклад скольжения может резко увеличить критерий качества для частиц конечного размера, которые осаждаются за счет диффузии и зацепления. Этот вопрос будет рассмотрен в следующем разделе статьи. Отметим, что исследование осаждения наноаэрозолей, соответствующее $Pe < 10$, имеет только «академический» интерес, поскольку коэффициент захвата в этом диапазоне Pe близок к максимально возможному, когда требуемая высокая эффективность достигается с помощью простых грубоволокнистых фильтров.

Осаждение субмикронных частиц конечного размера за счет диффузии и зацепления. Аэрозольные частицы субмикронного размера при обычной для режима тонкой фильтрации скорости, не превышающей 10 см/с, осаждаются также в основном

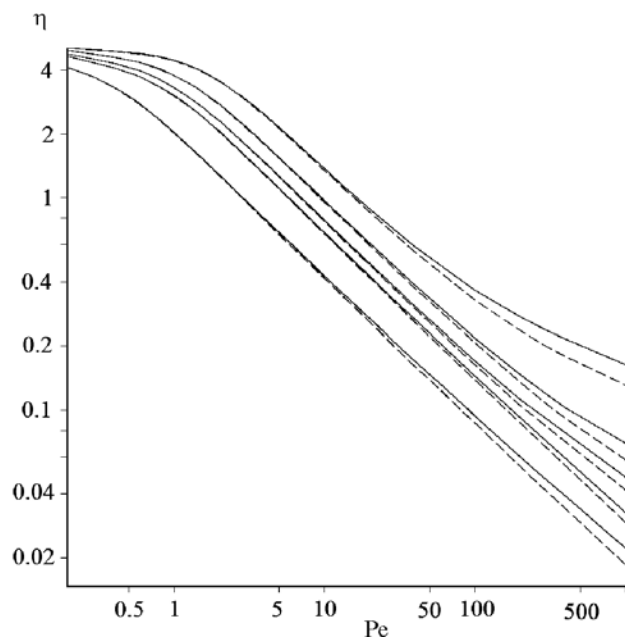


Рис. 6. Зависимости диффузионного коэффициента захвата точечных частиц волокном с «шубой» из иголок с учетом эффекта скольжения газа (сплошные линии) и без учета (пунктирные) от числа Пекле, где $h_w = 0$ (1), 0.1 (2), 0.5 (3), 1 (4), 2 (5); $a_0 = 1.5$ мкм, $a_w = 0.025$, $Kn = 0.043$ ($\lambda = 0.065$ мкм), $\xi = 0.2$, $N = 8$, $b = 0.2$, $U = 10$ см/с.

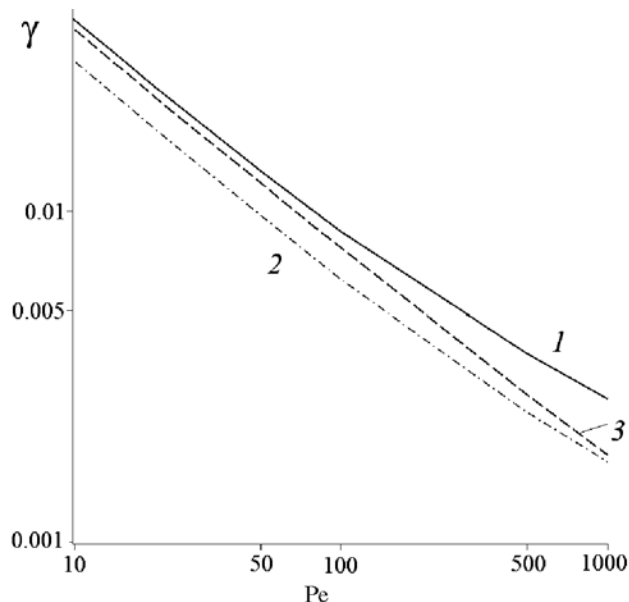


Рис. 7. Критерий качества фильтра $\gamma = \gamma^*/2a_0$ из волокон с иголочками с длиной $h_w = 0.5$ в зависимости от числа Пекле: 1 — прямое моделирование с учетом скольжения газа при $Kn = 0.043$, 2 — $Kn = 0$, 3 — волокно без «шубы» нановискеров. Остальные параметры те же, что на рис. 6.

благодаря броуновской диффузии. Но при вычислении коэффициента захвата следует учитывать собственный размер частиц и, следовательно, учитывать их свойства. Однако в практике тонкого обеспыливания при оценке эффективности НЕРА-фильтров считается достаточным учитывать дополнительно только размер частиц, принимая при этом, что частица имеет сферическую форму, и использовать формулу Ленгмюра для эффективности фильтра, в которой параметр, характеризующий зацепление частицы, пропорционален квадрату отношения радиусов частицы и волокна. При этом число Кнудсена, определенное по наноиглочкам, всегда велико. Однако, ожидаемый большой эффект от скольжения газа на иглочках ограничен влиянием диффузии, т.к. число Пекле иголок невелико, и диффузия доминирует над конвекцией. Однако, как увидим, и в этом случае влияние эффекта скольжения дает заметный рост критерия качества. На рис. 8–12 показаны результаты расчетов осаждения аэрозольных частиц конечного размера на волокно с «шубой» из наноиглочек в зависимости от радиуса частиц и геометрических параметров h_w и b при $U = 10$ см/с и $a_w = 0.025$. В рассмотренном примере число Кнудсена, определенное по волокну-стержню $Kn = \lambda/a_0 = 0.043$, соответствует достаточно большому числу Кнудсена для наноиглочек, равному $Kn_w = \lambda/a_w^* = 2.58$, когда влияние эффекта скольжения газа для иголок весьма существенно. Во всех случаях с увеличением размера частиц справа от минимума на кривых $\eta(r_p)$ эффект скольжения заметно увеличивает

коэффициент захвата. На рис. 11 показаны зависимости коэффициентов захвата волокном с иглолочками разной длины от радиуса частиц, рассчитанные с учетом эффекта скольжения газа, откуда следует, что в области максимально проникающих частиц эффективность осаждения частиц растет с учетом эффекта скольжения, причем эффект скольжения не влияет на положение минимума $\eta(r_p)$, т.е. на оценку радиуса наиболее проникающих частиц. На рис. 12 даны результаты сравнения величин критерия качества фильтров с иглолочками разной длины в зависимости от размера частиц. Во-первых, из этого рисунка следует, что с увеличением длины иглолочек величина γ возрастает, причем область минимума резко смещается в сторону меньших размеров частиц. Здесь важно отметить, что в данном примере длина иглолочек $h_w \approx 1.5 a_0$ является оптимальной, т.е. дальнейшее увеличение длины иглолочек не ведет к существенному увеличению γ . Во-вторых, величина γ резко растет в области минимума эффективности исходного фильтра при $r_p \approx 0.15$ мкм. На этом рисунке видно, как сильно эффект скольжения газа на иглолочках влияет на расчетную величину критерия качества (из сравнения кривых 2 и 2', где пунктирная кривая 2', рассчитана без учета скольжения).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дано количественное обоснование перспективности интенсификации фильтрации газов путем создания на поверхности волокон слоя наноиглолочек — вискерсов. Этот способ начал широко применяться для специальных целей, поскольку научились выращивать «шубу» из разных материалов на микронных волокнах из иглолочек нанометрового диаметра. В данной работе впервые методами вычислительной гидродинамики рассчитаны трехмерное поле течения и силы сопротивления потоку микронных волокон с радиальными наноиглолочками конечной длины с учетом влияния соседних волокон и с учетом эффекта скольжения газа на иглолочках и рассчитаны коэффициенты захвата субмикронных аэрозольных частиц волокнами в зависимости от параметров иглолочек, размера частиц и условий фильтрации. (Отметим, что аналогичная проблема осаждения субмикронных частиц при различных условиях в модельных нановолоконных фильтрах была недавно теоретически изучена в работах [20, 21]). Даны примеры расчета оптимальных параметров слоя иглолочек для выбранных фильтров с заданными диаметром волокон и плотностью упаковки волокон, обеспечивающие увеличение «критерия качества» фильтра γ — отношения эффективности улавливания частиц фильтра к его перепаду давления. Теоретически показано, что по сравнению с гладкими волокнами игольчатые волокна при улавливании

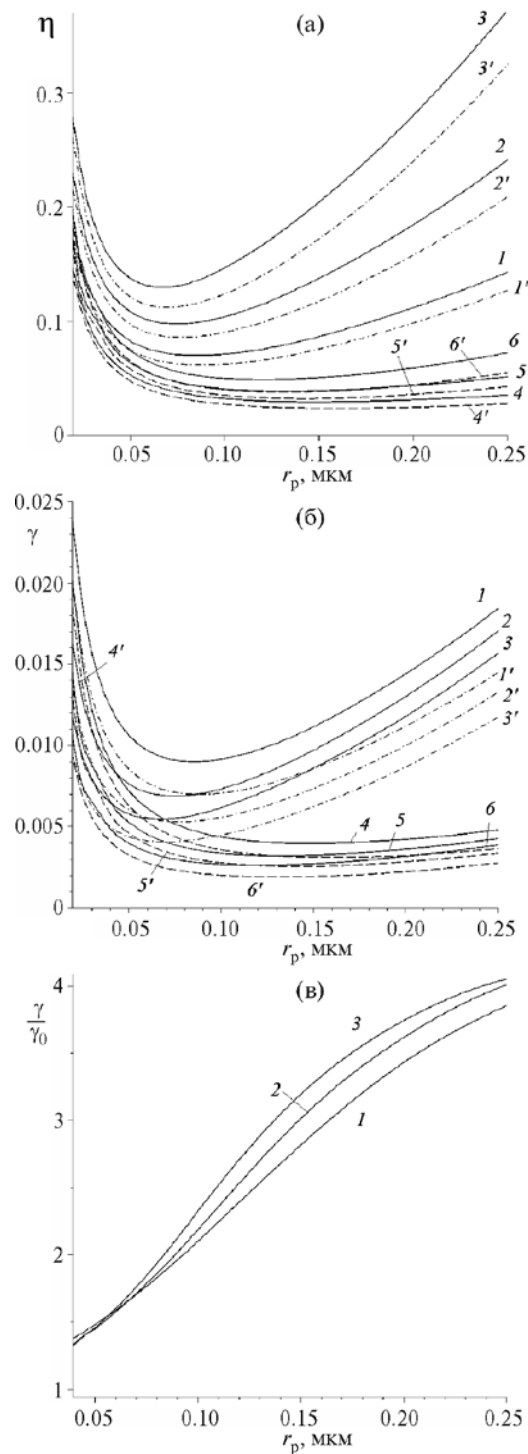


Рис. 8. Зависимости коэффициентов захвата (а) и критериев качества (б) модельных фильтров из волокон с «шубами» из иглолочек от радиуса частиц: (1–3) — расчет для композитного волокна с $h_w = 1$, (4–6) — для волокна без иглолочек, сплошные линии — с учетом эффекта скольжения газа при $\text{Kn} = 0.043$, пунктирные — без учета, $\text{Kn} = 0$: $b = 0.1$ (1), 0.2 (2), 0.3 (3); (в) — отношение критериев качества от r_p при $b = 0.1$ (1), 0.2 (2), 0.3 (3) при $\text{Kn} = 0.043$; $a_w = 0.025$, $h_w = 1$, $a_0 = 1.5$ мкм, $\xi = 1$, $N = 4$, $U = 10$ см/с.

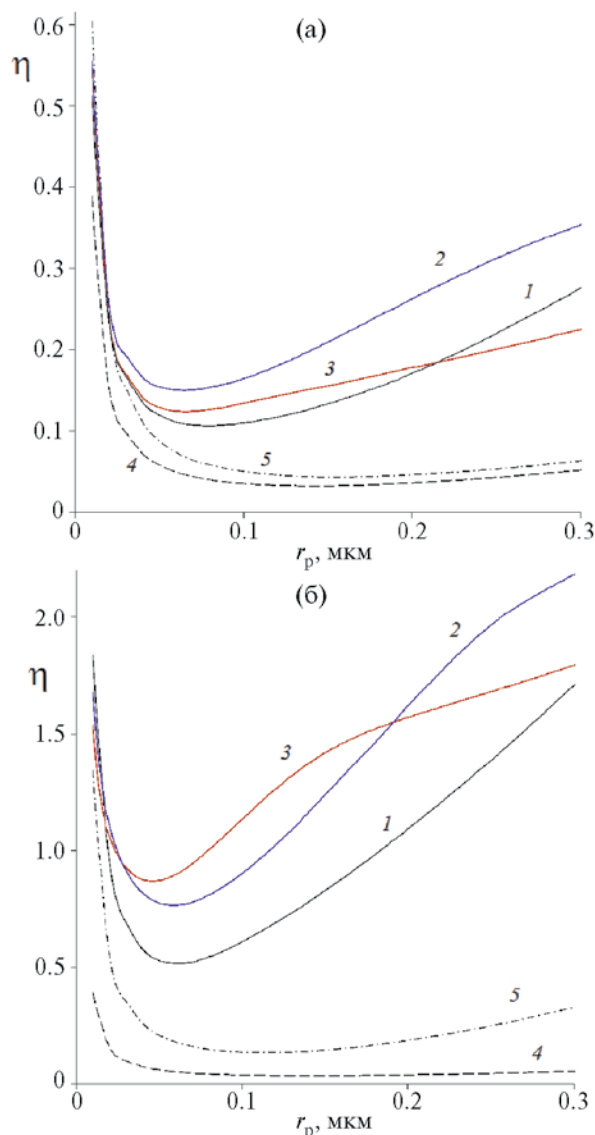


Рис. 9. Зависимости коэффициентов захвата от радиуса частиц при $h_w = 1$ (а), 3 (б), где $\xi = 1$ (1), 0.4 (2), 0.2 (3); 4 – стержень без слоя иголок, 5 – непроницаемое волокно эквивалентного внешнего радиуса, $K_n = 0$, $b = 0.2$, параметры те же, что и на рис. 8.

субмикронных аэрозолей способны обеспечить увеличение критерия качества фильтра в несколько раз. Как и в предыдущем сообщении [9], здесь также подчеркивается, что приоритетным и эффективным исходным материалом являются высокопористые слои волокнистых фильтров, а наносимые или выращиваемые слои наноиглочек также должны обладать высокой проницаемостью. Полученные результаты представляют интерес при создании респираторов длительного пользования, особенно состоящих из полимерных волокон с вискерами, непосредственно получаемыми в процессе образования волокон. В заключение отметим, что здесь мы рассмотрели режим тонкой

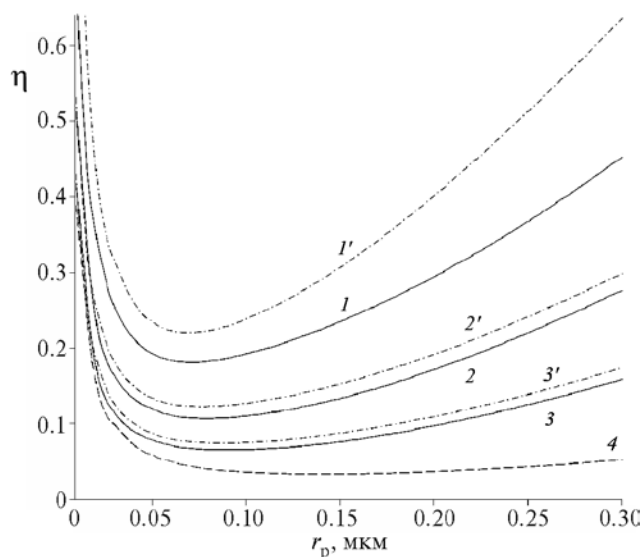


Рис. 10. Зависимости коэффициентов захвата волокном с «шубой» из иголок от радиуса частиц для $h_w = 1.5$ (1, 1'), 1 (2, 2'), 0.5 (3, 3'), 0 (4) без учета (1–4) и с учетом эффекта скольжения газа при $K_n = 0.043$ (1'–3') $b = 0.2$, $\xi = 1$, $a_0 = 1.5 \mu\text{m}$, $a_w = 0.025$, $U = 10 \text{ cm/s}$, $N = 8$.

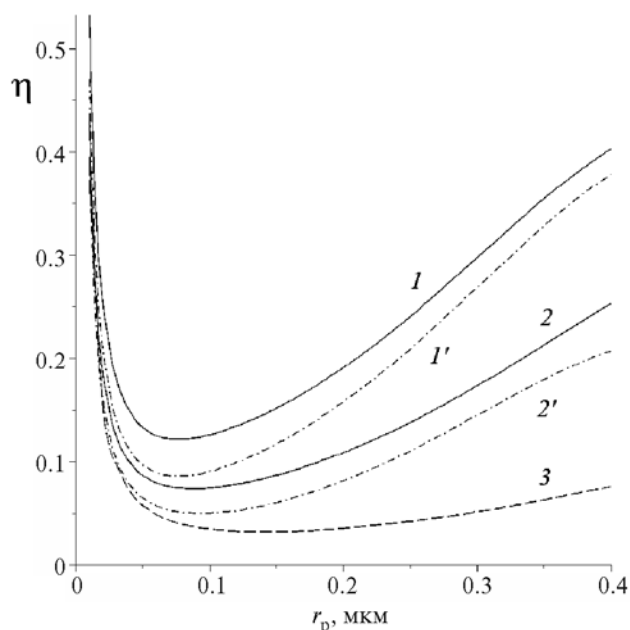


Рис. 11. Зависимости коэффициентов захвата волокном с «шубой» из иголок от радиуса частиц для $h_w = 1$ (1, 1'), 0.5 (2, 2') с учетом эффекта скольжения газа при $N = 8$ (1, 2), 4 (1', 2'): $b = 0.2$, $\xi = 1$, $a_0 = 1.5 \mu\text{m}$, $a_w = 0.025$, $U = 10 \text{ cm/s}$, $K_n = 0.043$.

фильтрации, в котором не проявляется инерция частиц. Для инерционных частиц [21] критерий качества модифицированных волокон будет еще выше. В следующих сообщениях будет рассмотрено осаждение инерционных частиц конечного размера на волокнах с иглочками (в том числе с

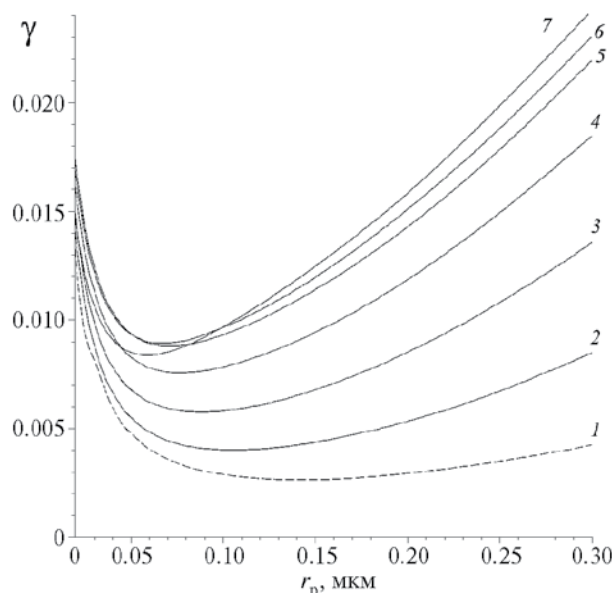


Рис. 12. Зависимости критериев качества фильтра из волокон с иглолочками (1 – 6) от радиуса частиц при $h_w = 0.2$ (2), 0.5 (3), 1 (4), 1.5 (5), 2 (6), 3.5 (7), $1 - h_w = 0$, $Kn = 0.043$; $2' - h_w = 0.5$, $Kn = 0$. Остальные параметры те же, что на рис. 11.

учетом инерционности среды), имеющее значение для расчета предфильтров в многоступенчатых системах абсолютной очистки воздуха, а также для решения задач т.н. грубой очистки воздуха от микронных частиц. Полученные в работе результаты также могут также найти применение при решении задач в областях катализа, электрохимии и конвективной теплопередачи.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в ИФХЭ РАН при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Davies C.N. Air filtration. N.Y.: Academic Press, 1973.
2. Pfefferkorn, G. Elektronenmikroskopische untersuchungen über den oxydationsvorgang von metallen. Naturwissenschaften. 1953. 40. Bd. 551–552. Electron microscopic observations of aerosols (in German). Proc. Aerosol Technology Workshop, Physical Institute of the University of Mainz, Sept. 29. 1954. pp. 599–603. <https://doi.org/10.1007/BF00639678>
3. Brewer J.M., Goren S.L. Evaluation of metal oxide whiskers grown on screens for use as aerosol filtration media // Aerosol Sci. Technol. 1984. V. 3. № 4. P. 411–429. <https://doi.org/10.1080/02786828408959029>
4. Li P., Wang C., Zhang Y., Wei F. Air filtration in the free molecular flow regime: a review of high-efficiency particulate air filters based on carbon nanotubes // SMALL. 2014. V. 10. № 22. P. 4543–4561. <https://doi.org/10.1002/sml.201401553>
5. Zhang R., Wei F. High-efficiency particulate air filters based on carbon nanotubes // Ch. 26 in Nanotube Superfiber Materials. Science, Manufacturing, Commercialization. Micro and Nano Technologies, 2-nd Ed. 2019. P. 643–666. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812667-7.00026-4>
6. Karwa A.N., Tatarchuk B.J. Aerosol filtration enhancement using carbon nanostructures synthesized within a sintered nickel microfibrillar matrix // Sep. Purif. Technol. 2012. V. 87. P. 84–94. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.11.026>
7. Park S.J., Lee D.G. Performance improvement of micron-sized fibrous metal filters by direct growth of carbon nanotubes // Carbon. 2006. V. 44. P. 1930–1935. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.02.005>
8. Кирш В.А. Аэрозольные фильтры из пористых волокон // Коллоид. журн. 1996. Т. 58. № 6. С. 786–790.
9. Кирш А.А., Кирш В.А. Улавливание аэрозольных частиц фильтрами из волокон, покрытых слоями вискозиса // Коллоидный журн. 2019. Т. 81. № 6. С. 706–716. <https://doi.org/10.1134/S1061933X19060073>
10. Кирш В.А., Кирш А.А. Влияние наноиглолок на волокнах и частицах на эффективность фильтрации аэрозолей // Коллоидный журнал. 2021. Т. 83. № 3. С. 293–301. <https://doi.org/10.1134/S1061933X2103008X>
11. Kirsch A.A., Stechkina I.B. The theory of aerosol filtration with fibrous filters // Ch. 4, in Fundamentals of Aerosol Science / Ed. By Shaw D.T. N.Y.: Wiley-Interscience. 1978. P. 165–256.
12. Ландау Л.Д., Лифшиц И.М. Теоретическая физика. Т. 6. Гидродинамика. Изд. 4-е, М.: Наука, 1988.
13. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: ГИФМЛ, 1959.
14. Fuchs N.A. The Mechanics of Aerosols. N.Y.: Dover, 1989.
15. Luo H., Pozrikidis C. Effect of surface slip on Stokes flow past a spherical particle in infinite fluid and near a plane wall // J. Eng. Math. 2008. V. 62. P. 1–21. <https://doi.org/10.1007/s10665-007-9170-6>
16. Кирш В.А., Кирш А.А. Осаждение аэрозольных наночастиц в сеточных диффузионных батареях // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. № 4. С. 432–439. <https://doi.org/10.1134/S1061933X20040055>

17. *Miyagi T.* Viscous flow at low Reynolds numbers past an infinite row of equal circular cylinders // *J. Phys. Soc. Japan.* 1958. V. 13. № 5. P. 493–496. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.13.493>
18. *Keller J.B.* Viscous flow through a grating or lattice of cylinders // *J. Fluid Mech.* 1964. V. 18. P. 94–96. <https://doi.org/10.1017/S0022112064000064>
19. *Kirsch A.A., Stechkina I.B., Fuchs N.A.* Effect of gas slip on the pressure drop in a system of parallel cylinders at small Reynolds numbers // *J. Colloid Interface Sci.* 1971. V. 37. P. 458–461. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(71\)90314-6](https://doi.org/10.1016/0021-9797(71)90314-6)
20. *Кирш В.А., Кирш А.А.* Улавливание субмикронных аэрозольных частиц фильтрами из нановолокон // *Коллоид. журн.* 2023. Т. 85. № 1. С. 38–46. <https://doi.org/10.1134/S1061933X22600476>
21. *Кирш В.А.* Инерционное осаждение субмикронных аэрозолей в модельных волокнистых фильтрах из ультратонких волокон // *Коллоид. журн.* 2023. Т. 85. № 3. С. 307–318. <https://doi.org/10.1134/S1061933X23600331>

DEPOSITION OF SUBMICRON AEROSOLS IN FILTERS FROM FIBERS COATED WITH LAYERS OF NANOWHISKERS

V. A. Kirsh

The deposition of submicron aerosol particles in model filters consisting of micron fibers with radial nanowhiskers on the fiber surface is considered. Numerical modeling of a 3D Stokes transverse flow field was performed in a model filter – an isolated row of parallel fibers with whiskers, taking into account a gas slip effect on their surface. The dependencies of the fiber drag force and the fiber collection efficiency on the length and packing density of the whiskers and on the distance between the fibers are calculated. The dependence of the fiber collection efficiency on the particle radius was determined.

Ключевые слова: aerosols, filtration, fibrous filter, nanowhiskers, filter quality factor

УДК: 621.396.6.019:536.5.001.24

ОБЪЕМНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ ПАРА ПРИ ИНТЕНСИВНОМ ИСПАРЕНИИ С МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

©2024 г. Н. М. Корценштейн^{1, 2}, Л. В. Петров^{2, 3},

А. В. Рудов⁴, А. К. Ястребов^{2, 4, *}

¹Объединенный институт высоких температур РАН,
Ижорская ул., 13, стр. 2, Москва, 125412 Россия

²Научно-исследовательский институт механики Московского государственного
университета им. М. В. Ломоносова,
Мичуринский пр., 1, Москва, 119192 Россия

³Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

⁴Национальный исследовательский университет «МЭИ»,
Красноказарменная ул., 14, Москва, 111250 Россия

*e-mail: akyastrebov@yandex.ru

Поступила в редакцию 16.06.2024 г.

После доработки 30.08.2024 г.

Принята к публикации 06.09.2024 г.

Предложен итерационный подход к анализу взаимодействия процессов интенсивного испарения и объемной конденсации вблизи поверхности испарения. В рамках этого подхода результаты численного решения кинетического уравнения Больцмана для интенсивного испарения с межфазной поверхности использованы при расчете кинетики процесса объемной конденсации вблизи поверхности испарения. Показано, что за время существования пересыщенного состояния, предсказываемого на основе решения без учета конденсации, конденсационный аэрозоль успевает сформироваться. Согласно полученным результатам, образование капель вблизи поверхности испарения и тепловое воздействие конденсации на параметры пара необходимо учитывать при анализе интенсивного испарения с межфазной поверхности.

Ключевые слова: интенсивное испарение, кинетическое уравнение Больцмана, объемная конденсация, конденсационный аэрозоль

DOI: 10.31857/S0023291224060091, **EDN:** VLEQDA

ВВЕДЕНИЕ

При численном анализе интенсивного испарения с поверхности конденсированной фазы было показано [1], что пар, движущийся от межфазной границы, является пересыщенным. При этом степень пересыщения (отношение давления пара к давлению насыщения при его температуре) растет с увеличением потока массы и при определенной интенсивности процесса может достигать таких значений, при которых становится возможной объемная конденсация в паре. В монографии [2] говорится об экспериментальном наблюдении пересыщения пара, образовавшегося в результате испарения металлической капли под воздействием лазерного излучения. Авторы экспериментальных исследований

температурного профиля испаряющейся жидкости [3–5], а также работ [6–9], посвященных расчетному анализу испарения с межфазной поверхности, отмечают инверсный температурный профиль на границе испаряющейся жидкости и пара. Следовательно, актуальной задачей является исследование взаимодействия процессов интенсивного испарения и объемной конденсации пара вблизи межфазной поверхности. При численном исследовании учет влияния объемной конденсации на испарение может быть произведен, в частности, двумя путями: 1) включением процесса объемной конденсации в схему решения кинетического уравнения Больцмана (КУБ) методом расщепления по физическим процессам [10] – разработка этого направления начата в работе [11];

2) итерационным путем, который реализован в данной работе. При этом нулевой итерацией являются результаты решения задачи об интенсивном испарении с межфазной поверхности без учета конденсации. Результаты, полученные на нулевой итерации, далее используются для расчета процесса объемной конденсации на первой итерации. Вторая итерация предполагает решение кинетического уравнения Больцмана с учетом найденных параметров конденсационного аэрозоля и теплового эффекта объемной конденсации. Данная работа состоит из двух частей, которые соответствуют нулевой и первой итерациям. В отличие от [11], при описании кинетики объемной конденсации использовалось уравнение для функции распределения капель по размерам, а также учитывался тепловой эффект процесса конденсации на параметры пара и капель.

ИНТЕНСИВНОЕ ИСПАРЕНИЕ НА МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Данная часть статьи соответствует нулевой итерации предлагаемого итерационного подхода, а именно решению задачи об интенсивном испарении с межфазной поверхности без учета объемной конденсации.

Рассматривалась следующая постановка задачи. Область, занятая паром, ограничена двумя бесконечными плоскими поверхностями, на которых возможны процессы испарения и конденсации. До начала рассматриваемого процесса температуры поверхностей одинаковы и равны заданной величине T_{cold} , пар находится в состоянии насыщения при этой температуре. В начальный момент времени температура «горячей» поверхности мгновенно увеличивается до заданного значения T_{hot} , и на этой поверхности начинается испарение. В дальнейшем температура поверхности поддерживается постоянной. Расчет прекращался после того, как вызванное испарением возмущение в паре доходит до «холодной» межфазной поверхности. В принятой постановке движение межфазных поверхностей и возможные отклонения их формы от плоскости не учитывались.

Схема задачи показана на рис. 1.

Анализ интенсивного испарения в существенно неравновесных условиях выполнен путем численного решения кинетического уравнения Больцмана (КУБ) в одномерной нестационарной постановке [12]:



Рис. 1. Схема задачи об интенсивном испарении.

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \xi_x \frac{\partial F}{\partial x} = J(F). \quad (1)$$

Здесь F – функция распределения молекул пара по скоростям, t – время, x – координата, ξ_x – проекция скорости молекулы на ось x , J – интеграл столкновений. В качестве граничных условий для КУБ задается функция распределения для молекул, движущихся от межфазной поверхности. В данной работе считается, что эти молекулы имеют распределение Максвелла с температурой соответствующей поверхности:

$$x = 0, \quad \xi_x > 0:$$

$$F = \frac{n_s(T_{\text{hot}})}{(2\pi R_v T_{\text{hot}})^{3/2}} \exp\left(-\frac{\xi_x^2 + \xi_y^2 + \xi_z^2}{2R_v T_{\text{hot}}}\right), \quad (2)$$

$$x = L, \quad \xi_x < 0:$$

$$F = \frac{n_s(T_{\text{cold}})}{(2\pi R_v T_{\text{cold}})^{3/2}} \exp\left(-\frac{\xi_x^2 + \xi_y^2 + \xi_z^2}{2R_v T_{\text{cold}}}\right). \quad (3)$$

Здесь $n_s(T)$ – количество молекул насыщенного пара в единице объема при температуре T , $R_v = R/\mu_v$, R – универсальная газовая постоянная, μ_v – молярная масса пара.

При решении КУБ использовалась схема расщепления по физическим процессам КУБ [10], для расчета интеграла столкновений использовался консервативный метод [13]. Использование такого подхода позволило провести расчеты для большого количества вариантов исходных данных, так как численное решение уравнения Больцмана требует достаточно больших затрат времени даже при использовании современной вычислительной техники, при этом основные затраты времени связаны с расчетом пятикратного интеграла столкновений.

Расчеты проводились для воды, метанола, этанола, азота и аргона, отношение температур «горячей» и «холодной» поверхностей $T_{\text{hot}}/T_{\text{cold}}$ варьировалось от 1.02 до 1.5. Следует отметить, что учет внутренних степеней свободы молекул существенно усложняет расчет интеграла столкновений в уравнении Больцмана, поэтому внутренние степени свободы не учитывались в расчетах, так что полученные результаты расчетов для всех веществ, кроме аргона, который является одноатомным газом, являются приближенными. Результаты расчетов для различных веществ и различных параметров расчета качественно не отличаются. В качестве примера на рис. 2 представлены результаты расчетов для воды при температурах «горячей» и «холодной» поверхности 300.465 К и 273.15 К соответственно. Показаны зависимости давления и температуры от координаты в различные моменты времени в безразмерном виде.

Безразмерные параметры определяются следующим образом:

$$\begin{aligned} T^* &= T/T_{\text{cold}}, \quad p^* = p/p_s(T_{\text{cold}}), \\ x^* &= x/\langle l_{\text{cold}} \rangle, \quad t^* = t\sqrt{R_v T_{\text{cold}}}/\langle l_{\text{cold}} \rangle. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь $\langle l_{\text{cold}} \rangle$ — средняя длина свободного пробега молекул пара в состоянии насыщения при температуре «холодной» поверхности. Давление пара в области между «горячей» межфазной поверхностью и фронтом возмущения почти постоянно, за исключением слоя Кнудсена вблизи межфазной поверхности, безразмерная толщина которого близка к 10. Вблизи горячей поверхности температура понижается, что создает условия для пересыщения пара и его объемной конденсации.

Широкий диапазон исходных данных рассматривался для того, чтобы подтвердить или опровергнуть сделанный на основании первых расчетов вывод, что максимум степени пересыщения достаточно близок к отношению давлений насыщения при температурах T_{hot} и T_{cold} . Проведенные расчеты показали, что этот вывод является корректным только для некоторых веществ при малом значении $T_{\text{hot}}/T_{\text{cold}}$. Пример

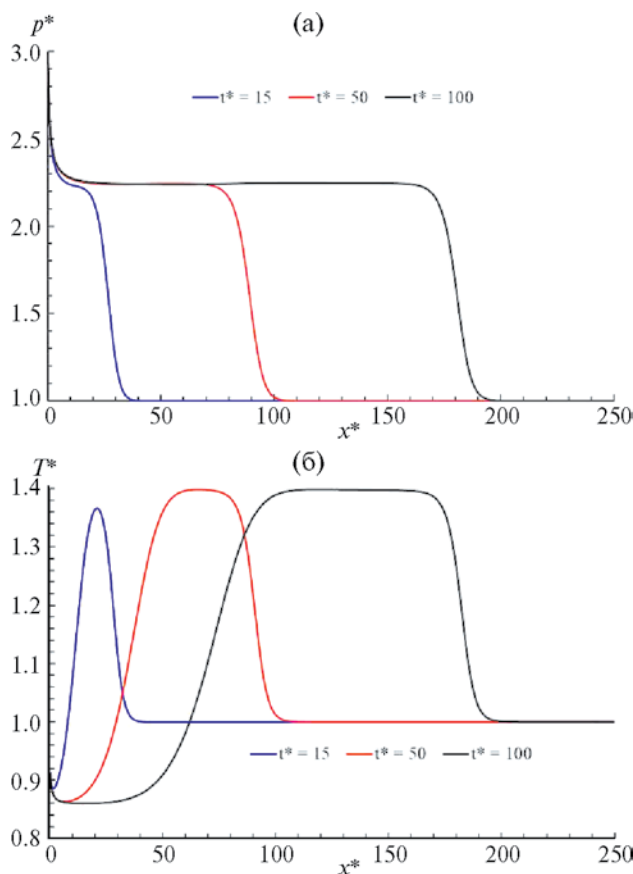


Рис. 2. Зависимости давления и температуры от координаты в различные моменты времени.

зависимости максимальной степени пересыщения и отношения давлений от величины $T_{\text{hot}}/T_{\text{cold}}$ для аргона и азота показан на рис. 3.

В [14] для задачи о конденсации из полубесконечного пространства было выполнено сравнение результатов численного решения кинетического уравнения Больцмана со стационарным соотношением для потока массы при интенсивной дозвуковой конденсации [1]. Аналогичное сравнение для рассматриваемой задачи не представляется корректным. В нестационарной задаче о конденсации [14] в области между поверхностью раздела фаз и фронтом возмущения плотность, давление и температура пара (за исключением слоя Кнудсена) и поток массы постоянны. В нестационарной задаче об испарении, рассматривавшейся в настоящей работе, плотность пара и поток массы в области между «горячей» поверхностью и фронтом возмущения зависят от координаты, вследствие чего не ясно, какую плотность из численного решения надо подставлять в стационарное соотношение и с каким потоком массы из численного решения надо сравнивать расчетное значение. Представляется, что такое отличие задач об испарении и конденсации связано с тем, что интенсивное испарение является однопараметрической задачей: для определения потока массы и всех величин в газодинамической области необходимо задать лишь одну величину вдали от слоя Кнудсена, например, плотность пара, при этом интенсивная дозвуковая конденсация — двухпараметрическая задача, т.е. для расчета потока массы необходимо знать два параметра вдали от слоя Кнудсена [1].

Как было отмечено выше, уравнение Больцмана решалось в безразмерном виде, при этом пространственный и временной масштабы при давлениях, близких к атмосферному, могут быть очень малы. Например, для воды при атмосферном давлении это и величины имеют порядок 10^{-8} м

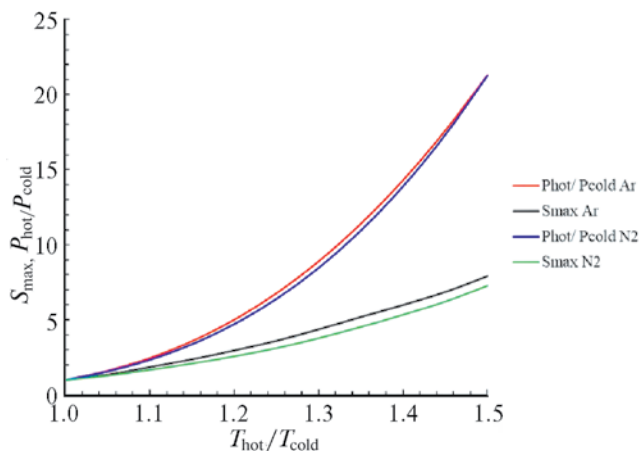


Рис. 3. Зависимость максимальной степени пересыщения и отношения давлений насыщения при температурах поверхностей от отношения температур поверхностей.

и 10^{-10} с соответственно. Тогда при числе Кнудсена 0.004 возмущение, вызванное повышением температуры «горячей» поверхности, доходит до «холодной» поверхности за время порядка 10^{-8} с. Число Кнудсена в данном случае определяется как отношение средней длины свободного пробега молекул насыщенного пара при температуре «холодной» поверхности к расстоянию между «горячей» и «холодной» поверхностями. Очевидно, что за такое время объемная конденсация не успеет произойти. Увеличение расстояния между поверхностями для увеличения рассматриваемого интервала времени приводит к резкому росту затрат времени для расчетов, которое растет примерно пропорционально квадрату расстояния. В связи с этим была рассмотрена возможность применения неравномерной сетки по координате, в которой используется мелкий шаг вблизи поверхности, на которой происходит испарение, и крупный – вдали от нее. Примеры сравнения результатов, полученных с использованием различных сеток, представлены на рис. 4. Показаны результаты для воды при начальной температуре 273.15 К, $T_{\text{hot}}/T_{\text{cold}} = 1.1$. Для равномерной сетки шаг по координате постоянен и равен 0.5, для неравномерной сетки первый шаг по координате равен 0.5, каждый следующий больше предыдущего на 5%, при этом увеличение шага прекращается, когда шаг

становится больше 2. Видно, что переход к неравномерной сетке приводит к увеличению ширины фронта возмущения, однако давление пара в области между «горячей» поверхностью и фронтом не меняется. Область, в которой пар является достаточно пересыщенным, для неравномерной сетки несколько меньше. Таким образом, переход к неравномерной сетке позволяет получить корректные данные для оценки возможности объемной конденсации при меньших затратах времени или при большем расстоянии между поверхностями.

На рис. 5 показаны зависимости температуры и степени пересыщения от времени при $x^* = 5$ для воды при различных начальных температурах и $T_{\text{hot}}/T_{\text{cold}} = 1.1$. Видно, что с понижением начальной температуры степень пересыщения пара увеличивается. Вместе с очевидным выводом о росте степени пересыщения с увеличением значения $T_{\text{hot}}/T_{\text{cold}}$ это позволяет сделать следующий вывод: для каждой начальной температуры существует минимальное значение $T_{\text{hot}}/T_{\text{cold}}$, которое обеспечивает

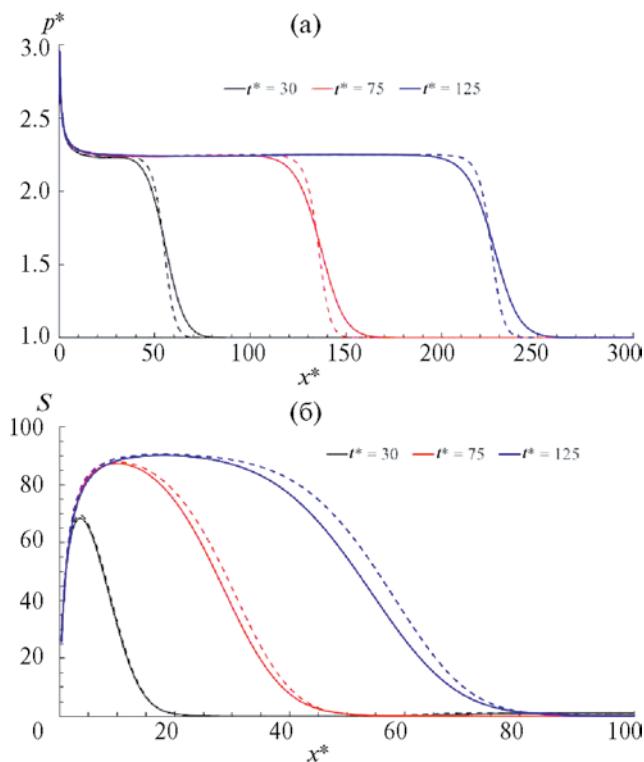


Рис. 4. Зависимости давления и степени пересыщения от координаты в различные моменты времени для воды при начальной температуре 273.15 К, $T_{\text{hot}}/T_{\text{cold}} = 1.1$ (сплошные линии – неравномерная сетка, штриховые линии – равномерная сетка).

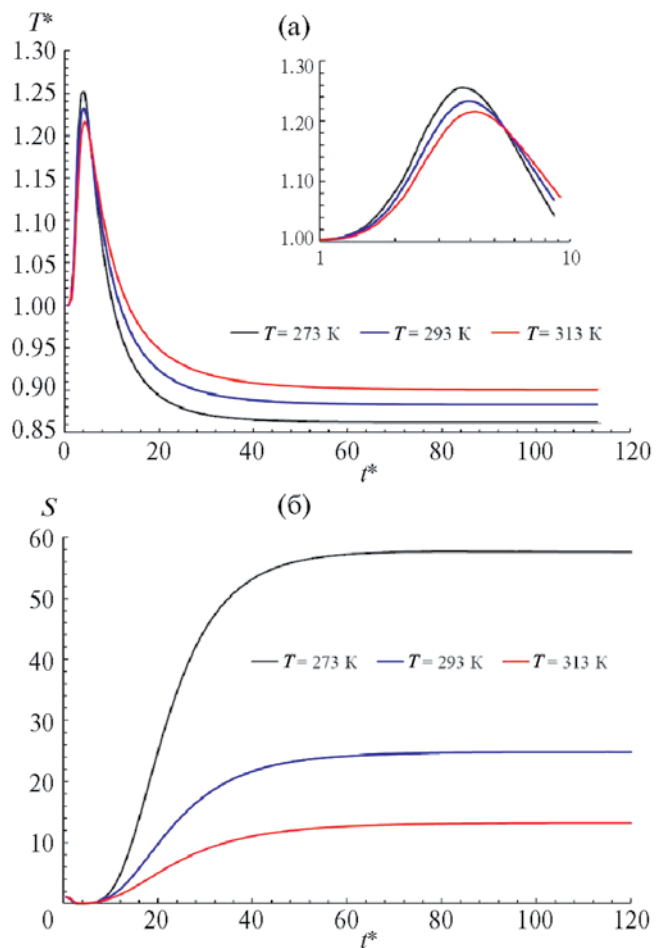


Рис. 5. Зависимости температуры и степени пересыщения от времени при $x^* = 5$ для воды при различных значениях начальной температуры и $T_{\text{hot}}/T_{\text{cold}} = 1.1$.

пересыщение, достаточное для интенсивного образования зародышей.

Необходимые для проведения расчетов данные по температурной зависимости давления насыщенного пара определялись следующим образом. Для водяного пара использовались зависимости [15]

$$p_s = \frac{\exp\left(34.494 - \frac{4924.99}{t + 237.1}\right)}{(t + 105)^{1.57}} \quad t > 0^\circ\text{C}, \quad (5)$$

$$p_s = \frac{\exp\left(43.494 - \frac{6545.8}{t + 278}\right)}{(t + 868)^2} \quad t \leq 0^\circ\text{C}. \quad (6)$$

Здесь t – температура в градусах Цельсия, p_s – давление насыщенного пара в Па. Для линии насыщения аргона и азота использовалось уравнение вида [16, 17]

$$\lg p_s = A - B/(T + C). \quad (7)$$

Размерность давления в (7) – бар = 10^5 Па. Для аргона [16] $A = 3.29555$, $B = 215.24$, $C = -22.233$; для азота [17] $A = 3.7362$, $B = 264.651$, $C = -6.788$

В заключение следует отметить, что результаты авторов (в частности, на рис. 2) качественно не отличаются от данных [11] (в частности, на рис. 3), полученных для задачи об испарении и конденсации при отсутствии центров конденсации в объеме пара.

ОБЪЕМНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ ПЕРЕСЫЩЕННОГО ПАРА

Данная часть статьи соответствует первой итерации предлагаемого итерационного подхода, а именно расчету процесса объемной конденсации с использованием зависимостей температуры и давления пара от времени, полученных на нулевой итерации. Результаты решения задачи об интенсивном испарении на основе КУБ, представленные выше, были использованы для расчета кинетики объемной конденсации вблизи поверхности испарения. На основе анализа массива расчетных данных для водяного пара было выбрано расстояние вблизи поверхности испарения (5 длин свободного пробега молекул пара, что, например, соответствует 80 мкм при $T_{\text{cold}} = 273.15$ К), и для этого расстояния получены зависимости температуры и степени пересыщения от времени (рис. 5). Использование этих данных позволило также найти зависимость давления от времени в соответствии с определением степени пересыщения s :

$$s = p/p_s(T). \quad (8)$$

Здесь p – давление пара, $p_s(T)$ – давление насыщения при температуре пара T . Следует отметить, что увеличение этого расстояния приводит только

к сдвигу данных зависимостей по времени при отсутствии других количественных изменений, а на меньшем расстоянии от поверхности испарения пар еще нельзя считать сплошной средой. Для временного отрезка, соответствующего времени существования пересыщенного состояния пара, эти зависимости были аппроксимированы полиномами (для хорошей точности оказалось достаточно третьей степени) и в таком виде использованы в программе CONDINET-1 [18] для численного решения системы моментных уравнений кинетики объемной конденсации. Описание процедуры представлено ниже.

Для вычисления концентрации и распределения по размерам образующихся микрокапель было использовано кинетическое уравнение для функции распределения капель по размерам. В случае гомогенной конденсации в пространственно однородной нестационарной задаче без учета коагуляции это уравнение имеет следующий вид [19]:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial(rf)}{\partial r} = \frac{I}{\rho} \delta(r - r_{\text{cr}}). \quad (9)$$

Здесь f – функция распределения капель по размерам, нормированная на число капель в единице массы двухфазной смеси, ρ – плотность двухфазной смеси, r – радиус капли, $\dot{r}$ – скорость роста капель, δ – дельта-функция, I – скорость нуклеации, определяющая число зародышей критического размера (радиуса) r_{cr} , образующихся в единицу времени в единице объема. Согласно формуле Гиббса-Томсона,

$$r_{\text{cr}} = \frac{2\sigma\mu_v}{\rho_l RT \ln s}, \quad (10)$$

где σ – коэффициент поверхностного натяжения, ρ_l – плотность жидкости (вещества капли), μ_v – молярная масса пара.

Скорость нуклеации вычислялась согласно классической теории нуклеации [20]:

$$I_{\text{CNT}} = \left(\frac{\alpha}{\rho_l}\right) \left(\frac{p}{RT}\right)^2 \sqrt{\frac{2\mu_v \sigma N_A^3}{\pi}} \exp\left[-\frac{16\pi N_A \left(\frac{\sigma}{R}\right)^3 \left(\frac{\mu_v}{\rho_l}\right)^2}{3T^3 (\ln s)^2}\right], \quad (11)$$

где α – коэффициент конденсации, N_A – число Авогадро. Для воды было принято $\rho_l = 1000$ кг/м³, температурная зависимость σ учитывалась согласно выражению [21]

$$\sigma = B(1 - \tau)^{1.256} [1 + b(1 - \tau)], \quad (12)$$

где $B = 235.8$ мН/м, $b = -0.625$, $\tau = T/T_c$, $T_c = 647.096$ К.

Предполагался свободномолекулярный режим взаимодействия капель с газовой фазой, поэтому

скорость роста капель определялась по формуле Герца-Кнудсена [22]:

$$\dot{r} = \frac{\alpha}{\rho_l} \left(\frac{p}{\sqrt{2\pi R_v T}} - \frac{p_s(T_d)}{\sqrt{2\pi R_v T_d}} \right), \quad (13)$$

где $R_v = R/\mu_v$, T_d – температура капель.

В общем случае моделирование процесса объемной конденсации должно включать и рассмотрение теплообмена образующихся капель с паром для определения их температуры. На данном этапе использовано однотемпературное приближение, предполагающее равенство температуры капель и пара. В этом случае, как показывает опыт расчетов [23], массовая доля образующихся капель максимальна по сравнению со случаем учета перегрева капель относительно пара. Однотемпературное приближение, таким образом, дает оценку сверху по тепловому эффекту процесса конденсации. В общем случае следует также учесть зависимость давления насыщенного пара над каплей от ее радиуса согласно формуле Томсона [19]:

$$p_s(T, r) = p_s(T) \exp\left(\frac{r_{cr}}{r} \ln s\right). \quad (14)$$

С учетом (14) скорость роста капель (13) зависит от их радиуса даже в свободномолекулярном режиме. Численное решение уравнения (9) в этом случае возможно провести методом, предложенным в работе [24]. Без учета зависимости (14) в свободномолекулярном режиме скорость роста капель не зависит от их радиуса, и для решения кинетического уравнения подойдет более простой в реализации моментный метод [19], который позволяет получить эквивалентную (6) систему уравнений для моментов функции распределения:

$$\frac{d\Omega_i}{dt} = i\dot{r}\Omega_{i-1} + \frac{I}{\rho} r_{cr}^i, \quad \Omega_i = \int_{r_{cr}}^{\infty} r^i f dr. \quad (15)$$

Решение данной системы уравнений при $i = 0-3$ позволяет определить искомые параметры конденсационного аэрозоля: число капель в единице объема $n_d = \rho\Omega_0$, средний размер капель $r_d = \Omega_1 / \Omega_0$, массовую долю конденсата $g_d = 4\pi\rho_l\Omega_3 / 3$. Сравнение результатов, полученных в [25] с учетом и без учета зависимости (14), показал, что отказ от учета (14) дает более низкие значения n_d и близкие значения g_d . На данном этапе использовалась система моментных уравнений (15) и замыкающие соотношения:

$$\frac{dT}{dt} = \left(\frac{dT}{dt}\right)_{BKE} + \left(\frac{dT}{dt}\right)_{cond}, \quad (16)$$

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{cond} = \frac{L}{c_p} \frac{dg_d}{dt}, \quad (17)$$

$$p = p_{BKE}(1 - g_d). \quad (18)$$

Здесь $(dT/dt)_{BKE}$ и p_{BKE} – производная от температуры и давление, рассчитанные по численному решению КУБ без учета объемной конденсации и аппроксимированные полиномами, $(dT/dt)_{cond}$ – производная от температуры, учитывающая тепловыделение в процессе объемной конденсации, L – теплота испарения, c_p – теплоемкость смеси пара и капель:

$$c_p = (1 - g_d)c_{pv} + g_dc_l, \quad (19)$$

где c_{pv} и c_l – теплоемкости пара и жидкости соответственно. Для воды было принято $c_l = 4200$ Дж/(кг·К), $c_{pv} = 1920$ Дж/(кг·К). Зависимость теплоты парообразования от температуры учитывалась на основе линейной аппроксимации данных [21], в виде $L = 3.167 - 0.002433T$, МДж/кг.

Результаты численного решения системы уравнений (15) (первая итерация) представлены на рис. 6–11. Согласно рекомендациям [26] расчеты проводились при $\alpha = 1$.

Рис. 6–8 иллюстрируют влияние величины начальной температуры пара T_{cold} при неизменном значении отношения температуры поверхности испарения к начальной температуре пара $TG = T_{hot}/T_{cold}$ на процесс объемной конденсации вблизи межфазной поверхности при интенсивном испарении. На рис. 6 показана зависимость степени пересыщения от времени. Видно (рис. 6, пунктирные кривые), что с понижением T_{cold} от 313.15 К до 273.15 К степень пересыщения, предсказываемая решением КУБ без учета объемной конденсации, возрастает примерно в пять раз. С учетом процесса объемной конденсации степень пересыщения после достижения максимального значения спадает до 1 (рис. 6, сплошные кривые). При этом максимальная степень пересыщения ниже значения, следующего из решения КУБ. Как видно из рис. 6, физическое время существования пересыщенного состояния пара при понижении T_{cold} в заданных пределах возрастает примерно на порядок, что связано с соответствующим изменением масштаба обезразмеривания: от 0.00462 мкс при $T_{cold} = 313.15$ К до 0.0435 мкс при $T_{cold} = 273.15$ К. Следовательно, увеличение T_{cold} (и соответствующего уменьшения масштаба обезразмеривания) может привести к столь малым временам существования пересыщенного состояния, что процесс объемной конденсации станет невозможным.

На рис. 7 показана зависимость числовой плотности капель и массовой доли конденсата от времени. Видно, что разница между вариантами не столь велика, как можно было ожидать на основании данных рис. 6. Это связано с фактором $T^3(\ln s)^2$, определяющим скорость нуклеации: снижение степени пересыщения при увеличении T_{cold} компенсируется ростом температуры, при которой происходит нуклеация. Кроме того, при увеличении T_{cold} возрастает

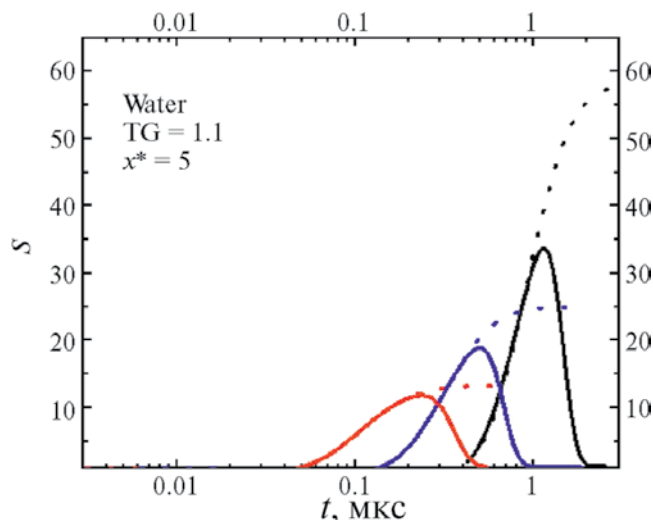


Рис. 6. Степень пересыщения водяного пара вблизи межфазной поверхности при интенсивном испарении. Пунктирные линии – решение КУБ без учета объемной конденсации, сплошные линии – с учетом. Черные линии – $T_{\text{cold}} = 273.15$ К, синие линии – $T_{\text{cold}} = 293.15$ К, красные линии – $T_{\text{cold}} = 313.15$ К.

плотность пара и, следовательно, скорость роста капель.

На рис. 8 показаны зависимости температуры пара от времени. Видно, что процесс объемной конденсации приводит к существенному тепловому возмущению. Близкие значения массовой доли образующихся капель в рассмотренных вариантах (рис. 7) определяют близкие значения повышения температуры.

Рис. 9–11 иллюстрируют влияние величины TG при неизменном значении T_{cold} на процесс объемной конденсации вблизи межфазной поверхности при интенсивном испарении. На рис. 9 показаны

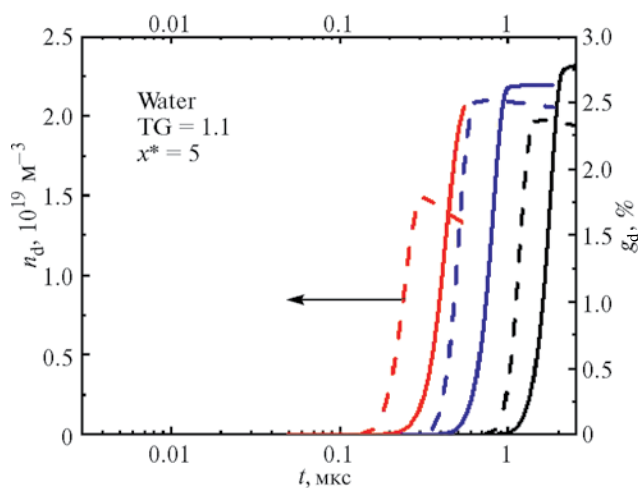


Рис. 7. Параметры конденсационного аэрозоля, образующегося вблизи межфазной поверхности при интенсивном испарении. Сплошные линии – массовая доля капель, штриховые линии – счетная концентрация капель. Цвета линий соответствуют подписи к рис. 6.

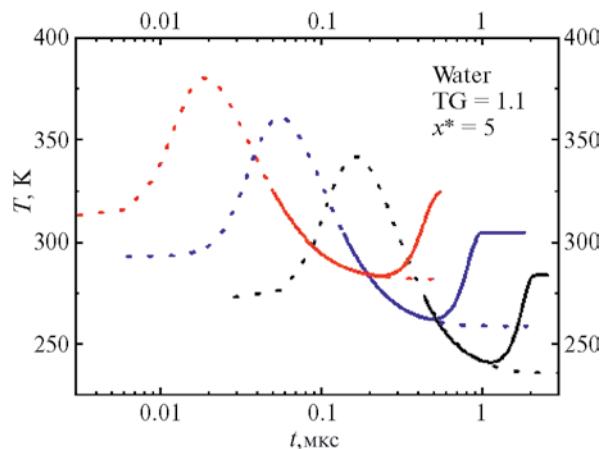


Рис. 8. Изменение температуры водяного пара вблизи межфазной поверхности при интенсивном испарении. Пунктирные линии – решение КУБ без учета объемной конденсации, сплошные линии – с учетом. Цвета линий соответствуют подписи к рис. 6.

зависимости степени пересыщения от времени. Видно, что увеличение TG при неизменной величине T_{cold} приводит к тому, что максимальная степень пересыщения увеличивается, а время существования пересыщенного состояния сокращается. Тем не менее образование конденсационного аэрозоля успевает произойти.

Параметры конденсационного аэрозоля представлены на рис. 10. Видно, что с увеличением TG увеличиваются счетная концентрация капель конденсационного аэрозоля и их массовая доля. Это связано с тем, что увеличение степени пересыщения с ростом TG происходит при увеличении температуры с соответствующим ростом величины комплекса $T^3 (\ln s)^2$. Следствием этого являются значительное увеличение скорости нуклеации и скорости роста капель, что компенсирует влияние снижения времени существования пересыщенного состояния пара

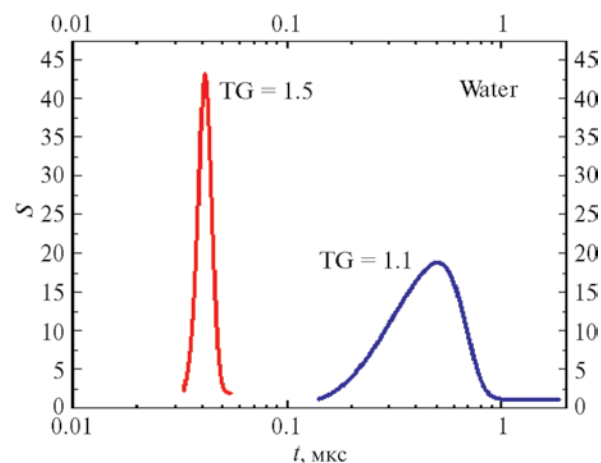


Рис. 9. Влияние величины TG на изменение степени пересыщения при объемной конденсации водяного пара вблизи межфазной поверхности ($x^* = 5$) при интенсивном испарении. $T_{\text{cold}} = 293.15$ К.

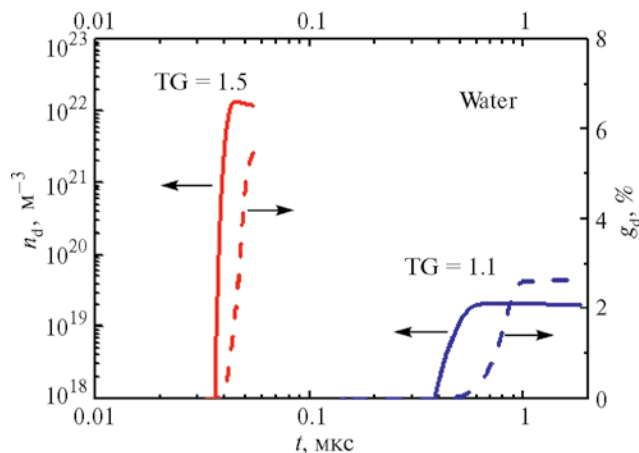


Рис. 10. Влияние величины TG на изменение параметров конденсационного аэрозоля, образующегося вблизи межфазной поверхности при интенсивном испарении водяного пара. $T_{\text{cold}} = 293.15$ K.

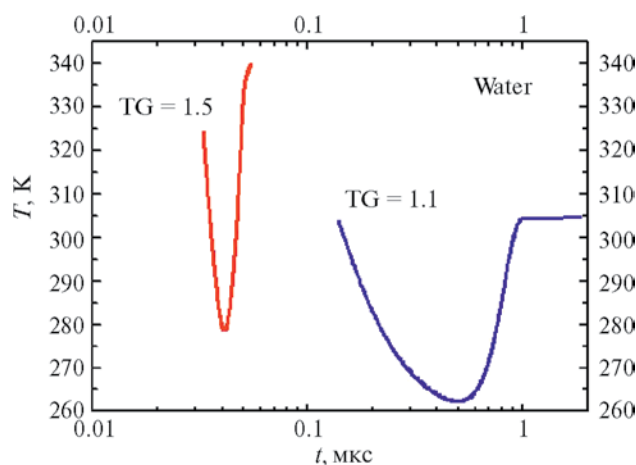


Рис. 11. Влияние величины TG на изменение температуры при объемной конденсации водяного пара вблизи межфазной поверхности ($x^* = 5$) при интенсивном испарении. $T_{\text{cold}} = 293.15$ K.

и приводит к указанному изменению параметров конденсационного аэрозоля.

Изменение температуры пара в процессе объемной конденсации представлено на рис. 11. Видно, что увеличение TG вызывает более резкий подъем температуры в период объемной конденсации, что связано с увеличением массовой доли капель при увеличении TG (рис. 10).

Следует отметить, что массовая доля образующегося конденсата невелика, в пределах нескольких процентов (рис. 7 и 10). В то же время снижение степени пересыщения весьма существенно — от максимальных значений 10–45 до 1 (рис. 6 и 9). Объяснение этого эффекта состоит в следующем. Степень пересыщения определяется как отношение давления пара к давлению насыщения при его температуре (см. выражение (8)), и ее снижение в рассматриваемом

случае вызвано в основном не истощением паровой фазы, что уменьшило бы числитель в (8), а увеличением температуры вследствие тепловыделения при конденсации, что увеличивает знаменатель в (8). Аналогичная ситуация (существенное снижение степени пересыщения при небольшой массовой доле конденсата) наблюдается при объемной конденсации пара в соплах. Расчеты авторов для такой задачи [27] по описанной выше методике находятся в согласии с экспериментальными данными [28].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В целом можно сказать, что проявлению процесса объемной конденсации пара вблизи межфазной поверхности при интенсивном испарении способствуют увеличение TG и уменьшение T_{cold} . Эффект увеличения TG более сильный в связи с тем, что в этом случае одновременно возрастают и степень пересыщения, и температура, при которой происходит конденсация пара. Напротив, в случае снижения T_{cold} степень пересыщения возрастает при снижении температуры, при которой происходит конденсация пара. В то же время при увеличении TG сокращается время существования пересыщенного состояния пара, а при снижении T_{cold} — возрастает.

Результаты численного решения кинетического уравнения Больцмана для интенсивного испарения с межфазной поверхности использованы для расчета кинетики процесса объемной конденсации вблизи поверхности испарения. Показано, что за время существования пересыщенного состояния, предсказываемого на основе решения без учета конденсации, конденсационный аэрозоль успевает сформироваться. Определены параметры, способствующие проявлению процесса объемной конденсации пара вблизи межфазной поверхности при интенсивном испарении. В соответствии с предложенным подходом решение КУБ с учетом параметров конденсационного аэрозоля, найденных на первой итерации, и теплового эффекта объемной конденсации предполагается в рамках второй итерации, что является предметом дальнейших исследований. Можно будет считать, что предложенный итерационный процесс сходится, если различие между результатами второй итерации и первой будет меньше, чем между результатами первой итерации и нулевой. Заметим, что в случае выросших капель можно рассматривать парокпельную смесь как запыленный поток с использованием подхода, предложенного в литературе [29]. Данная работа является продолжением и развитием исследований, результаты которых представлены в [30].

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 22-19-00044.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Labuntsov D.A., Kryukov A.P.* Analysis of intensive evaporation and condensation // *Int. J. Heat Mass Transf.* 1979. V. 22. P. 989–1002. [https://doi.org/10.1016/0017-9310\(79\)90172-8](https://doi.org/10.1016/0017-9310(79)90172-8)
2. *Анисимов С.И., Имас Я.А., Романов Г.С., Ходыко Ю.В.* Действие излучения большой мощности на металлы. М.: Наука. 1970.
3. *Fang G., Ward C. A.* Temperature measured close to the interface of an evaporating liquid // *Phys. Rev. E.* 1999. V. 59. P. 417–428. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.59.417>
4. *Badam V.K., Kumar V., Durst F., Danov K.* Experimental and theoretical investigations on interfacial temperature jumps during evaporation // *Exp. Therm. Fluid Sci.* 2007. V. 32. P. 276–292. <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2007.04.006>
5. *Fei Duan, Ward C.A., Badam V.K., Durst F.* Role of molecular phonons and interfacial-temperature discontinuities in water evaporation // *Phys. Rev. E.* 2008. V. 78. P. 04130. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.78.04130>
6. *Sone Y., Ohwada T., Aoki K.* Evaporation and condensation on a plane condensed phase: Numerical analysis of the linearized Boltzmann equation for hard-sphere molecules // *Phys. Fluids.* 1989. V. 1. P. 1398–1405. <https://doi.org/10.1063/1.857316>
7. *Rokoni A., Sun Y.* Probing the temperature profile across a liquid–vapor interface upon phase change // *J. Chem. Phys.* 2020. V. 153. P.144706. <https://doi.org/10.1063/5.0024722>
8. *Chen G.* On paradoxical phenomena during evaporation and condensation between two parallel plates // *J. Chem. Phys.* 2023. V. 159. P. 151101. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2308.02661>
9. *Chen G.* Interfacial cooling and heating, temperature discontinuity and inversion in evaporation and condensation // *Int. J. Heat Mass Transf.* 2024. V. 218. P. 124762. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2307.16043>
10. *Аристов В.В., Черемисин Ф.Г.* Прямое численное решение кинетического уравнения Больцмана. М.: Вычислительный центр РАН. 1992.
11. *Левашов В. Ю., Крюков А. П., Шишкова И. Н.* Влияние гомогенной нуклеации на интенсивность процессов испарения/конденсации // *Коллоидный журнал.* 2024. Т. 86. № 2. С. 218–226.
12. *Коган М.Н.* Динамика разреженного газа. М.: Наука. 1967.
13. *Черемисин Ф.Г.* Консервативный метод вычисления интеграла столкновений Больцмана // *Доклады Академии наук.* 1997. Т. 357. № 1. С. 53–56.
14. *Ястребов А.К.* Об использовании неравновесных граничных условий для исследования конденсации при внезапном контакте холодной жидкости и насыщенного пара // *Известия Академии наук. Энергетика.* 2010. № 6. С. 21–29.
15. *Jianhua Huang.* A simple accurate formula for calculating saturation vapor pressure of water and ice // *J. Appl. Meteorol. Climatol.* 2018. V. 57. P. 1265–1272. <https://doi.org/10.1175/JAMC-D-17-0334.1>
16. NIST Chemistry WebBook, SRD 69. Argon. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7440371&Mask=4#Thermo-Phase>
17. NIST Chemistry WebBook, SRD 69. Nitrogen. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7727379&Mask=4#Thermo-Phase>
18. *Kortsenshteyn N.M., Gerasimov G.Ya., Petrov L.V., Shmel'kov Yu.B.* A software package for simulating physicochemical processes and properties of working fluids // *Therm. Eng.* 2020. V. 67. P. 591–603. <https://doi.org/10.1134/S0040601520090049>
19. *Стернин Л.Е.* Основы газодинамики двухфазных течений в соплах. М.: Машиностроение. 1974.
20. *Kashchiev D.* Nucleation. Basic theory with applications. Oxford: Butterworth-Heinemann. 2000.
21. *Александров А.А., Григорьев Б.А.* Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара. М.: МЭИ. 1999.
22. *Fuchs N.A.* Evaporation and droplet growth in gaseous media. New York: Pergamon Press. 1959.
23. *Kortsenshteyn N.M., Yastrebov A.K.* Interphase heat transfer during bulk condensation in the flow of vapor – gas mixture // *Int. J. Heat Mass Transf.* 2012. V. 55. P. 1133–1140. <https://doi.org/10.1016/j.jheatmasstransfer.2011.09.059>
24. *Kortsenshteyn N.M., Samuilov E.V., Yastrebov A.K.* About use of a method of direct numerical solution for simulation of bulk condensation of supersaturated vapor // *Int. J. Heat Mass Transf.* 2009. V. 52. P. 548–556. <https://doi.org/10.1016/j.jheatmasstransfer.2008.06.033>
25. *Корценштейн Н.М., Самуйлов Е.В., Ястребов А.К.* О влиянии зависимости давления насыщенного пара от размера капель на динамику процесса конденсационной релаксации пересыщенного пара // *Доклады Академии наук.* 2007. Т. 415. № 4. С. 469–474.

26. Zhakhovsky V.V., Kryukov A.P., Levashov V.Yu., Shishkova I.N., Anisimov S.I. Mass and heat transfer between evaporation and condensation surfaces: Atomistic simulation and solution of Boltzmann kinetic equation // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2019. V. 116. P. 18209–18217. <https://doi.org/10.1073/pnas.1714503115>
27. Kortsenshteyn N.M., Levashov V.Y., Yastrebov A.K., Petrov L.V. Numerical simulation of homogeneous-heterogeneous condensation and interphase heat transfer in a dusty vapour-gas flow: Controlling the homogeneous condensation process // *Int. J. Therm. Sci.* 2024. V. 200. P. 108966. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2024.108966>
28. Pathak H., Wölk J., Strey R., Wyslouzil B. Co-condensation of nonane and D₂O in a supersonic nozzle // *J. Chem. Phys.* 2014. V. 140. P. 034304. <https://doi.org/10.1063/1.4861052>
29. Крюков А.П., Левашов В.Ю., Шишкова И.Н. Исследование течений газопылевой смеси методами молекулярно-кинетической теории // *Инженерно-физический журнал*. 2002. Т. 75. № 4.
30. Корценштейн Н.М., Петров Л.В., Рудов А.В., Ястребов А.К. Численное моделирование объемной конденсации пара вблизи межфазной поверхности при интенсивном испарении // *Физико-химическая кинетика в газовой динамике*. 2023. Т. 24. № 5. С. 84–95.

BULK CONDENSATION AT INTENSIVE EVAPORATION FROM INTERFACIAL SURFACE

N. M. Kortsenshteyn, L. V. Petrov, A. V. Rudov, A. K. Yastrebov

An iterative approach to analyzing the interaction between the processes of intensive evaporation and bulk condensation near the evaporation surface is proposed. This approach employs the results of the numerical solution of the Boltzmann kinetic equation for intensive evaporation from the interfacial surface to calculate the kinetics of the bulk condensation process near the evaporation surface. It is demonstrated that during the period of supersaturation predicted on the basis of the solution that does not consider condensation, the condensation aerosol has sufficient time to form. The results indicate that the formation of droplets near the evaporation surface and the thermal effect of condensation on the vapor parameters should be incorporated into the analysis of intense evaporation from the interfacial surface.

Ключевые слова: intensive evaporation, Boltzmann kinetic equation, bulk condensation, condensation aerosol

УДК: 541.18:544.77

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ СТАБИЛИЗАТОРА НА ПАРАМЕТРЫ ПОЛИ(D,L-ЛАКТИД-СО-ГЛИКОЛИД) НАНОЧАСТИЦ, ПОЛУЧАЕМЫХ НАНОПРЕЦИПИТАЦИЕЙ

©2024 г. Е. В. Кузнецова^{1,*}, А. Е. Тюрнина¹, Е. А. Коньшина^{1,2}, А. А. Агаманова³, К. Т. Калинин^{1,3}, С. В. Алешин¹, В. Г. Шуватова¹, Г. А. Посыпанова¹, С. Н. Чвалун^{1,3}

¹ Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123128 Россия

² Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
Институтский пер., 9, Долгопрудный, 141701 Россия

³ Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
ул. Профсоюзная, 70, 117393 Россия
*e-mail: kuznetsova.kate992@gmail.com

Поступила в редакцию 26.07.2024 г.

После доработки 29.08.2024 г.

Принята к публикации 30.08.2024 г.

В работе изучено влияние концентрации стабилизатора поли(винилового спирта) (ПВС) на параметры наночастиц на основе биоразлагаемых сополимеров поли(D,L-лактида-со-гликолида) (ПЛГА), получаемых нанопреципитацией. Обнаружено, что при постоянной концентрации органической фазы (5 мг/мл) гидродинамический диаметр ПЛГА наночастиц не зависит от концентрации стабилизатора в водной фазе (2.5–15 мг/мл) и составляет ~ 130–140 нм, тогда как индекс полидисперсности и абсолютная величина электрокинетического потенциала частиц снижаются с ростом концентрации ПВС. Показано, что концентрация ПВС практически не влияет на содержание загруженного в ПЛГА частицы гидрофобного модельного лекарственного агента доцетаксела и его цитотоксическую активность *in vitro* на клеточных линиях карциномы толстой кишки мыши СТ26 и фибробластов легкого эмбриона человека WI-38. Способность к лиофилизации и последующему ре-диспергированию в воде ПЛГА частиц, нагруженных лекарством, напротив, зависит от концентрации стабилизатора: чем больше содержание ПВС в системе, тем легче происходит ре-диспергирование частиц до исходных размеров.

Ключевые слова: лактид, гликолид, биоразлагаемые сополимеры, наночастицы, нанопреципитация, стабилизатор, поли(виниловый спирт), противоопухолевый агент, доцетаксел

DOI: 10.31857/S00232912240600102, EDN: VLBKYB

ВВЕДЕНИЕ

Разработка систем адресной доставки биологически активных веществ (БАВ) является актуальной биомедицинской задачей. В качестве потенциальных носителей активных агентов исследуют различные коллоидные объекты [1–4], в том числе микро- и наноразмерные частицы на основе биоразлагаемых сополимеров поли(лактида), поли(капролактона) (ПКЛ), поли(лактида-со-гликолида) (ПЛГА) и др. [5, 6].

В рамках адресной доставки различных лекарственных агентов, в том числе противоопухолевых, ПЛГА частицы могут выступать как в качестве самостоятельных носителей [7–9], так и в качестве компонентов композитных систем «гидрогель-наночастицы» [10, 11]. Для получения частиц на основе

ПЛГА сополимеров используют такие методы, как нанопреципитация [12–14], эмульгирование [12, 15], микрофлюидная технология [16] и пр. Нанопреципитация является одним из наиболее часто используемых способов формирования ПЛГА частиц благодаря своей простоте, низкой стоимости и масштабируемости. Кроме того, нанопреципитация позволяет получать наноразмерные ПЛГА частицы с малым индексом полидисперсности по размерам и воспроизводимыми характеристиками. Физико-химические свойства ПЛГА частиц, получаемых методом нанопреципитации, зависят как от состава и молекулярно-массовых характеристик исходного сополимера, так и от условий получения, таких как концентрация сополимера в органической фазе, концентрация стабилизатора в водной фазе, объемное

соотношение фаз, присутствие различных добавок и пр. Поскольку ПЛГА частицы рассматриваются как перспективные носители для доставки различных БАВ, крайне важно уметь направленно регулировать такие их параметры, как размер, содержание загруженного активного агента и скорость его высвобождения, способность к лиофилизации и последующему ре-диспергированию и др. Так, увеличение концентрации сополимера в органическом растворителе, как правило, приводит не только к росту размера ПЛГА частиц, но и к увеличению содержания загруженного в частицы агента [12, 14, 17, 18]. В свою очередь, данные по зависимости параметров ПЛГА частиц от концентрации стабилизатора, используемого на этапе их получения, носят неоднозначный характер.

Так, в работе [12] методом нанопреципитации авторы получали частицы на основе сополимеров ПЛГА с одинаковым мольным соотношением D,L-лактидных (ЛА) и гликолидных (ГК) звеньев, равным 50/50, но различной средневесовой молекулярной массой (M_w), равной 17000 и 153000 г/моль. Органическая фаза представляла собой раствор ПЛГА в ацетоне ($C_{\text{ПЛГА/ацетон}} = 10$ мг/мл), водная фаза – раствор стабилизатора поли(винилового спирта) (ПВС) (86–89% гидролизованного низкомолекулярного) в воде с концентрацией $C_{\text{ПВС/вода}}$, равной 1, 3 или 5%. Обнаружено, что увеличение концентрации ПВС приводит к линейному росту гидродинамического диаметра (D_h) частиц на основе ПЛГА сополимеров. Так, значение D_h ПЛГА ($M_w = 17\,000$ г/моль) частиц возрастает от 154.5 ± 0.76 до 174.0 ± 0.33 нм при изменении содержания ПВС от 1 до 5%. В свою очередь, величина индекса полидисперсности (ИП) частиц на основе сополимеров ПЛГА с $M_w = 17\,000$ и $153\,000$ г/моль не зависит от концентрации стабилизатора и составляет 0.05 и 0.07 соответственно. Аналогичный эффект наблюдали Badri и др. для стабилизированных ПВС ($M_w = 31\,000$ г/моль) ПКЛ ($M_w = 14\,000$ г/моль) частиц, полученных нанопреципитацией из ацетона [19]. Увеличение концентрации ПВС от 2.5 до 20 мг/мл (при постоянной концентрации органической фазы $C_{\text{ПКЛ/ацетон}} = 8$ мг/мл) приводит к росту D_h ПКЛ частиц от 169 до 283 нм, что может быть связано с возрастанием количества ПВС, адсорбированного на поверхности ядра частиц. Данных о влиянии концентрации стабилизатора на ИП частиц авторы не приводят.

В работе [17] методом нанопреципитации получали ненагруженные и нагруженные кетопрофеном ПЛГА (соотношение ЛА/ГК звеньев = 50/50, $M_w = 30\,000$ – $50\,000$ г/моль) частицы, стабилизированные Pluronic F127 ($M_w = 12\,600$ г/моль) или Tween20 ($M_w = 1228$ г/моль). Показано, что при постоянной концентрации сополимера в органической фазе ($C_{\text{ПЛГА/ацетон}} = 5$ мг/мл) увеличение концентрации как Pluronic F127, так и Tween20 в водной фазе от 0 до 1 мг/мл практически не влияет на величину D_h

ПЛГА частиц, которая составляет ~ 110–120 нм. Данные по влиянию концентрации стабилизатора на содержание загруженного в ПЛГА частицы лекарственного агента не приведены, однако авторы установили, что содержание кетопрофена в частицах и скорость его высвобождения зависят от типа используемого стабилизатора. Так, при одинаковых условиях получения ($C_{\text{ПЛГА/ацетон}} = 10$ мг/мл, $C_{\text{стабилизатор/вода}} = 0.1$ мг/мл, $C_{\text{кетопрофен}} = 10$ мг/мл, объемное соотношение органической и водной фаз – 1 : 10) содержание кетопрофена в Pluronic F127- и Tween20-стабилизированных ПЛГА частицах составляет 26.9 ± 2.0 и $38.2 \pm 2.8\%$ соответственно. Кроме того, высвобождение лекарственного агента из ПЛГА частиц, стабилизированных Tween20, происходит медленнее по сравнению с высвобождением из ПЛГА частиц, стабилизированных Pluronic F127, что авторы объясняют меньшей молекулярной массой Tween20 и, соответственно, формированием более плотного и компактного слоя поверхностно-активного вещества (ПАВ) на поверхности ПЛГА ядра.

В работе [18] исследовали влияние нескольких независимых параметров нанопреципитации, а именно концентрации сополимера и лекарственного агента в ацетоне, а также концентрации стабилизатора Tween80 в воде на характеристики ПЛГА (соотношение ЛА/ГК звеньев = 50/50, $M_w = 34\,000$ г/моль) частиц для оптимизации процесса получения на их основе наносомальной формы ликохалкона А. Так, при варьировании концентрации Tween80 от 0.46 до 1.14% авторы установили, что при высокой концентрации ПАВ ПЛГА частицы характеризуются меньшим средним значением D_h . Кроме того, увеличение содержания Tween80 приводит к снижению ИП получаемых частиц. Однако с ростом концентрации стабилизатора авторы наблюдали снижение эффективности загрузки ликохалкона А в ПЛГА частицы: при $C_{\text{Tween80/вода}}$ равной 0.464 и 1.136%, эффективность загрузки активного агента в частицы составляет 45.46 и 8.65% соответственно, поэтому оптимальная концентрация стабилизатора Tween80 для получения наносомальной формы ликохалкона А составила 0.4%. Аналогичные зависимости наблюдали в работе [20] для полученных нанопреципитацией из ацетона в присутствии стабилизатора ПВС ПЭГилированных ПЛГА частиц, нагруженных дексипрофеном. Shah и др. также обнаружили, что увеличение концентрации стабилизатора приводит к снижению размера частиц на основе ПЛГА (соотношение ЛА/ГК звеньев = 50/50) [21]. Показано, что рост концентрации Pluronic F-68 от 0.5 до 1.5% (при постоянной концентрации органической фазы $C_{\text{ПЛГА/ацетон}} = 20$ мг/мл) приводит к уменьшению D_h ПЛГА частиц, нагруженных фелодипином, от 160.5 ± 1.52 до 149.7 ± 3.39 нм. Авторы полагают, что малой концентрации Pluronic F-68 недостаточно для покрытия поверхности ПЛГА ядер частиц и их эффективной стабилизации, что приводит к большему размеру частиц при низкой концентрации

стабилизатора. Однако эффективность загрузки феллодипина в ПЛГА частицы, напротив, увеличивается с ростом концентрации Pluronic F-68 и составляет 67.26 ± 1.85 и $74.41 \pm 1.96\%$ для $C_{\text{Pluronic F-68/вода}} = 0.5$ и 1.5% соответственно.

Таким образом, целью данного исследования является установление влияния концентрации стабилизатора ПВС на параметры получаемых нанопреципитацией частиц на основе ПЛГА сополимеров близкого молекулярного состава, но с различной молекулярной массой $M_w = 19\,000$ и $97\,000$ г/моль, синтезированных с использованием субсалицилата висмута и 2-этилгексаноата олова (II) соответственно. В работе также получены частицы на основе ПЛГА сополимера (мольное соотношение ЛА/ГК звеньев = 75/25, $M_w = 19\,000$ г/моль), нагруженные модельным противоопухолевым агентом доцетакселом, и изучено влияние концентрации ПВС на эффективность загрузки активного агента в частицы, их цитотоксическую активность *in vitro*, а также способность к лиофилизации и ре-диспергированию.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

D,L-лактид (ЛА) и гликолид (ГК) (“Corbion”, Нидерланды) предварительно очищали перекристаллизацией из этилацетата. 2-этилгексаноат олова (II) ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) (“Sigma Aldrich”, США), субсалицилат висмута (BiSS) (“Sigma Aldrich”, США), поли(виниловый) спирт (ПВС) (“Sigma Aldrich”, США) со средневесовой молекулярной массой $M_w = 30\,000$ – $70\,000$ г/моль (гидролизированный 87%) (“Sigma Aldrich”, США), D(–)-маннитол (“Honeywell Burdick & Jackson”, США), доцетаксел безводный (ДОЦ) (“Xi’an Taicheng Chem Co., LTD”, Китай) использовали без дополнительной очистки. Все используемые в работе органические растворители класса ОСЧ (“Химреактив”, Россия) дополнительно не очищали. Для приготовления водных растворов использовали дважды дистиллированную воду, полученную на установке Millipore Milli-Q (“Merk KGaA”, Германия).

Синтез и характеристика сополимеров на основе D,L-лактида и гликолида

Полимеризацию с раскрытием цикла ЛА в присутствии ГК проводили по модифицированной методике Kricheldorf и др. [22] с использованием $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ или BiSS в качестве катализатора. Кратко, предварительно взвешенные навески ЛА и ГК загружали в коническую круглодонную колбу, затем к реакционной смеси добавляли необходимое количество катализатора и активатора (этиленгликоля). Синтез проводили в расплаве при 180°C при постоянном перемешивании в атмосфере аргона. Синтезированные сополимеры поли(D,L-лактида-со-гликолида) (ПЛГА) растворяли в тетрагидрофуране (ТГФ) и пересаживали в холодный *n*-гексан, далее высушивали в вакуумном шкафу при 120°C до постоянного веса для удаления остатков растворителя.

Степень конверсии ЛА ($\alpha_{\text{ЛА}}$) и состав полученных сополимеров ПЛГА (мольное соотношение ЛА/ГК звеньев) рассчитывали по данным ^1H ядерно-магнитного резонанса (^1H ЯМР). Средневесовую (M_w) и среднечисловую (M_n) молекулярные массы, дисперсность (D) образцов определяли методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ).

Условия синтеза сополимеров ПЛГА, полученных с использованием $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ и BiSS (шифры образцов ПЛГА-Sn и ПЛГА-Bi соответственно), а также их молекулярно-массовые характеристики приведены в табл. 1.

Получение ПЛГА наночастиц

Водные дисперсии ПЛГА наночастиц, стабилизированных ПВС, получали нанопреципитацией. Навеску сополимера массой 50 мг растворяли в 10 мл ацетона ($C_{\text{ПЛГА/ацетон}} = 5$ мг/мл), затем полученный раствор добавляли по каплям к 10 мл водного раствора стабилизатора ПВС с концентрацией 2.5, 5, 10 или 15 мг/мл. Органический растворитель испаряли при комнатной температуре в течение 4 ч при постоянном перемешивании (700 об/мин). Полученные водные дисперсии центрифугировали (40000g, 30 мин) с использованием ультрацентрифуги Optima MAX-XP (“Beckman Coulter”, США) для удаления остаточного ацетона и несвязанного стабилизатора. Осажденные ПЛГА наночастицы ре-диспергировали в 8 мл дважды дистиллированной воды. Процедуру

Таблица 1. Условия синтеза (температура T , время реакции τ , концентрация катализатора $C_{\text{кат}}$) ПЛГА сополимеров и их молекулярно-массовые характеристики

Шифр образца	T , $^\circ\text{C}$	τ , ч	$C_{\text{кат}}$, ppm	$^1\alpha_{\text{ЛА}}$, %	$^1\text{ЛА/ГК}$, мол. %	2M_w , г/моль	2M_n , г/моль	2D
ПЛГА-Sn	180	2	500	98	71:29	97000	46000	2.3
ПЛГА-Bi	180	1	1000	96	74:26	19000	9000	2.2

¹ Определено методом ^1H ЯМР. ² Определено методом ГПХ.

очистки повторяли дважды. Очищенные водные дисперсии ПВС-стабилизированных ПЛГА наночастиц хранили в закрытых стеклянных виалах при +4°C.

Для приготовления водных дисперсий ПЛГА наночастиц, нагруженных модельным гидрофобным лекарственным агентом, навеску ДОЦ массой 5 мг предварительно растворяли в 10 мл ацетона. Затем 100 мг ПЛГА ($M_w = 19\,000$ г/моль) растворяли в 10 мл раствора ДОЦ в ацетоне ($C_{\text{ПЛГА/ацетон}} = 10$ мг/мл), органическую фазу добавляли по каплям к 10 мл водного раствора ПВС с концентрацией 1, 5, 10 или 15 мг/мл. Далее ДОЦ-нагруженные ПЛГА частицы получали согласно описанной выше методике. Водные дисперсии ПВС-стабилизированных ПЛГА частиц, содержащих ДОЦ, сразу после получения лиофилизировали в присутствии криопротектора D(-)-маннитола (для предотвращения преждевременного высвобождения загруженного в частицы лекарственного агента). Лيوфильно высушенные образцы хранили в закрытых пластиковых эпендорфах при +4°C.

Нестабилизированные ПЛГА наночастицы также получали нанопреципитацией. Для этого 50 мг сополимера растворяли в 10 мл ацетона ($C_{\text{ПЛГА/ацетон}} = 5$ мг/мл), затем полученный раствор добавляли по каплям к 10 мл дважды дистиллированной воды. Органический растворитель испаряли при комнатной температуре в течение 4 ч при постоянном перемешивании (700 об./мин). Полученные водные дисперсии нестабилизированных ПЛГА наночастиц хранили в закрытых стеклянных виалах при +4°C.

Характеризация ПЛГА наночастиц. Динамическое рассеяние света (ДРС)

Распределения гидродинамических диаметров (D_h) ПЛГА наночастиц в водных дисперсиях получали с использованием анализатора “Zetasizer Nano ZSP” (“Malvern Instruments Ltd.”, Великобритания). Анализатор оснащен He-Ne лазером с длиной волны 632.8 нм и фотодетектором, расположенным под углом 173°. Водные дисперсии наночастиц (1 мл) помещали в пластиковую кювету с длиной оптического пути 1 см. Измерения проводили при 25°C, каждое измерение повторяли трижды. Распределения D_h ПЛГА наночастиц в дисперсиях были рассчитаны из автокорреляционных функций программного обеспечения “Zetasizer Software”.

Электрофоретическое рассеяние света

Распределения электрофоретической подвижности ПЛГА наночастиц в водных дисперсиях получали с использованием анализатора “Zetasizer Nano ZSP” (“Malvern Instruments Ltd.”, Великобритания). Водные дисперсии наночастиц (0.8 мл) помещали в U-образную капиллярную кювету. Измерения проводили при 25°C, каждое измерение повторяли

трижды. Распределения величин электрокинетического потенциала (ζ -потенциала) ПЛГА наночастиц в дисперсиях были рассчитаны с помощью уравнения Генри в приближении Смолуховского с использованием программного обеспечения “Zetasizer Software”.

Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ)

Содержание модельного лекарственного агента ДОЦ в ПЛГА наночастицах определяли с помощью хроматографической системы Agilent HPLC1200 (“Agilent”, США), оснащенной спектрофотометрическим детектором. Обратенно-фазовое градиентное разделение осуществляли с использованием колонки PerfectSil 300 ODS C18 (250×4.6 мм, 5 μ m) (“MZ-Analysentechnik GmbH”, Германия) при 40°C. Объем вводимого образца составлял 25 мкл. В качестве компонентов подвижной фазы использовали воду (А) и ацетонитрил (Б). Скорость потока составляла 1.2 мл/мин. Для осуществления градиентного режима элюирования объемное содержание подвижной фазы Б равномерно увеличивалось от 28% (9 мин) до 72% (38 мин) и далее уменьшалось до 28% (50 мин). Длина волны регистрации сигнала ДОЦ составляла 232 нм, время удерживания ДОЦ – 27.3 мин.

Исследование цитотоксического эффекта ПЛГА наночастиц in vitro

Цитотоксическую активность чистого ДОЦ, не-нагруженных и ДОЦ-нагруженных ПЛГА-Ві наночастиц определяли с использованием МТТ-теста [23]. Клетки карциномы толстой кишки мыши линии СТ26 и фибробластов легкого эмбриона человека линии WI-38 культивировали в стандартной среде DMEM (“Gibco”, Великобритания), содержащей 10% фетальной бычьей сыворотки (“HyClone”, США) и 50 мкг/мл гентамицина (“Gibco”, Великобритания), в CO₂-инкубаторе при 37°C в увлажненной атмосфере с 5% CO₂. Для определения цитотоксичности клетки высевали в 96-луночные планшеты (“Corning”, США) по 5×10³ клеток в 100 мкл культуральной среды и инкубировали в течение 24 ч. Исходный раствор чистого ДОЦ готовили в концентрации 10 ммоль/л в диметилсульфоксиде (ДМСО) и хранили при –20°C, избегая повторных циклов замораживания/размораживания. В день эксперимента готовили серийное разведение исходного раствора ДОЦ в полной питательной среде и добавляли полученные растворы к культурам клеток в диапазоне концентраций от 0.3 до 200 нмоль/л (максимальное содержание ДМСО составляло 0.002%). ПЛГА-Ві частицы суспендировали в культуральной среде и также добавляли к культурам клеток в диапазоне вышеуказанных концентраций (в пересчете на ДОЦ). Далее клетки инкубировали в стандартных условиях в течение 72 ч, затем в каждую лунку добавляли по 50 мкл раствора

3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенил-тетразолиум бромид (МТТ) ("Sigma Aldrich", Германия) в концентрации 200 мкг/мл в культуральной среде и инкубировали в течение 3 ч при 37°C для образования формазана. Среду удаляли, добавляли 100 мкл ДМСО и перемешивали. После полного растворения кристаллов формазана измеряли оптическую плотность содержимого лунок с помощью многоканального спектрофотометра ("Bio-Rad", США) при длине волны $\lambda = 570$ нм. Данные представляли в виде оптической плотности экспериментальных образцов относительно контроля. По полученным данным строили графики зависимости количества клеток от концентрации ДОЦ. По кривым выживаемости определяли значения IC_{50} (концентрацию вещества, ингибирующую рост клеток на 50%).

Лиофилизация и ре-диспергирование ПЛГА наночастиц

Лиофилизацию водных дисперсий ПЛГА наночастиц, нагруженных модельным лекарственным агентом ДОЦ, проводили с использованием D(–)-маннитола в качестве криопротектора. D(–)-маннитол (100 мг) предварительно растворяли в 10 мл дважды дистиллированной воды, далее 1 мл полученного раствора добавляли к 1 мл водной дисперсии ПЛГА наночастиц, после чего растворы замораживали при –18°C. Замороженные образцы лиофильно высушивали с использованием системы лиофильной сушки Alpha 2–4 LSC ("Martin Christ", Германия) в течение 48 ч при –72°C и давлении 0.001 мбар. Полученные лиофилизаты ПЛГА наночастиц ре-диспергировали в 2 мл дважды дистиллированной воды простым перемешиванием (взбалтыванием) в течение 1–2 мин при комнатной температуре.

Статистический анализ экспериментальных результатов

Все экспериментальные данные представлены как среднее значение трех измерений со стандартным отклонением.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Использование стабилизирующего агента на этапе получения ПЛГА наночастиц необходимо для обеспечения их стабильности в дисперсии в течение длительного времени и при изменении внешних условий (температуры, pH, ионной силы) [14]. Рассмотрим, как концентрация стабилизатора ПВС в водной фазе влияет на величины D_h , ИП и ζ -потенциала ПЛГА-Sn и ПЛГА-Bi наночастиц.

Влияние концентрации стабилизатора ПВС на параметры ПЛГА наночастиц

Зависимости значений D_h ПЛГА-Sn и ПЛГА-Bi частиц от концентрации ПВС в водной фазе приведены на рис. 1а и 1б соответственно. По данным ДРС ПВС-стабилизированные частицы характеризуются большим размером по сравнению с ПЛГА частицами, полученными в отсутствие стабилизатора (величины D_h для нестабилизированных ПЛГА-Sn и ПЛГА-Bi частиц составляют 125 ± 1 и 95 ± 1 нм соответственно), что может свидетельствовать об успешной адсорбции молекул ПВС на поверхность ПЛГА частиц [24, 25]. Разница в значениях D_h нестабилизированных ПЛГА-Sn и ПЛГА-Bi частиц может быть связана с различной молекулярной массой используемых сополимеров (табл. 1) [26]. С увеличением молекулярной массы полимера возрастает вязкость органической фазы и, соответственно, снижается скорость диффузии полимерных цепей в водную фазу. Чем меньше скорость диффузии полимерных макромолекул, тем

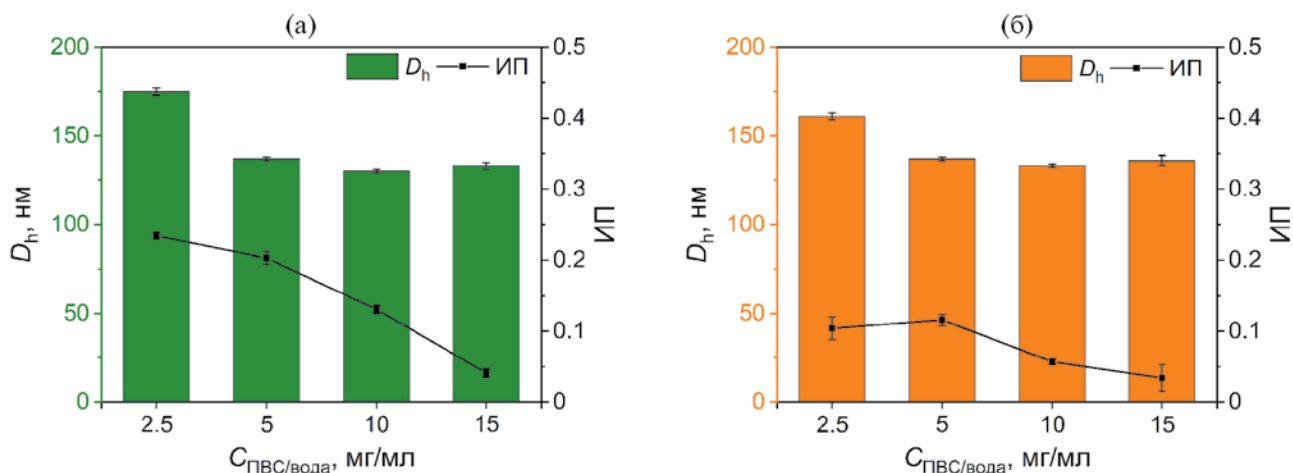


Рис. 1. Зависимости величин гидродинамического диаметра (D_h , нм) и индекса полидисперсности (ИП) (а) ПЛГА-Sn и (б) ПЛГА-Bi наночастиц от концентрации стабилизатора ПВС в водной фазе ($C_{\text{ПВС/вода}}$, мг/мл).

больше их приходится на единицу объема органического растворителя, что приводит к их агрегации и формированию полимерных частиц большего размера [27]. Отметим, что для ПВС-стабилизированных ПЛГА-Sn и ПЛГА-Bi частиц существенной разницы в размерах в зависимости от молекулярной массы исходного сополимера не наблюдается (рис. 1).

Обнаружено, что при варьировании $C_{\text{ПВС/вода}}$ от 2.5 до 5 мг/мл (концентрация органической фазы оставалась постоянной $C_{\text{ПЛГА/ацетон}} = 5$ мг/мл) величина D_h частиц уменьшается, тогда как дальнейшее увеличение содержания стабилизатора в системе до 15 мг/мл практически не влияет на размер ПЛГА частиц обоих типов (рис. 1). Как отмечалось в работах [18, 21], малой концентрации стабилизатора может быть недостаточно для эффективной стабилизации ПЛГА ядер, вследствие чего происходит образование частиц большего размера. Отметим, что распределения интенсивности рассеяния света по величинам D_h ПЛГА-Sn и ПЛГА-Bi частиц независимо от $C_{\text{ПВС/вода}}$ носят мономодальный характер (данные не приведены).

Наибольшие значения ИП обнаружены для ПЛГА-Sn и ПЛГА-Bi частиц, полученных при $C_{\text{ПВС/вода}} = 2.5$ и 5 мг/мл соответственно, увеличение $C_{\text{ПВС/вода}}$ до 15 мг/мл приводит к снижению ИП частиц (рис. 1). Аналогичную зависимость наблюдали в работе [18]. Как видно из рис. 1, величина ИП для обоих типов частиц независимо от $C_{\text{ПВС/вода}}$ не превышает 0.3, то есть все полученные частицы могут выступать в качестве потенциальных носителей лекарственных средств.

По данным электрофоретического рассеяния света ПЛГА-Sn и ПЛГА-Bi наночастицы характеризуются отрицательными величинами ζ -потенциала независимо от $C_{\text{ПВС/вода}}$ (рис. 2), что может быть объяснено присутствием на поверхности ПЛГА ядер карбоксильных групп, способных к диссоциации. Увеличение содержания ПВС в системе приводит к нелинейному уменьшению абсолютной величины ζ -потенциала частиц обоих типов (рис. 2), что, по-видимому, связано с более эффективным экранированием карбоксильных групп на поверхности ПЛГА ядер за счет адсорбции большего количества ПВС [28].

Отметим, что при данных условиях нанопреципитации формирование ПЛГА частиц происходит по механизму “нуклеации и агрегации”, согласно которому в результате локального перенасыщения происходит спонтанная нуклеация ПЛГА цепей в “зародыши” частиц, причем число “зародышей” настолько велико, что они сталкиваются друг с другом и коалесцируют, образуя частицы финального размера [14, 29]. Стадия агрегации “зародышей” может лимитироваться электростатическим отталкиванием между ними или присутствием в системе молекул стабилизатора, которые увеличивают вязкость водной фазы и, соответственно, снижают скорость диффузии частиц. В случае если рост частиц лимитируется адсорбцией

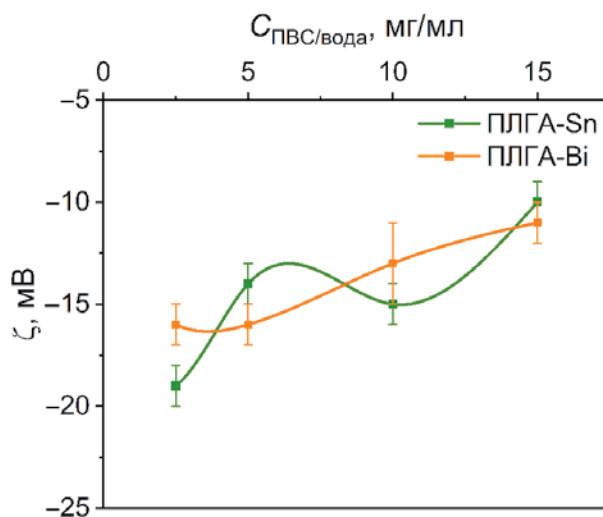


Рис. 2. Зависимости величин электрокинетического потенциала (ζ , мВ) ПЛГА наночастиц от концентрации стабилизатора ПВС в водной фазе ($C_{\text{ПВС/вода}}$, мг/мл).

молекул стабилизатора, то финальный размер частиц будет зависеть от концентрации водной фазы [12, 19, 30]. Однако в ряде работ было показано, что концентрация стабилизатора в водной фазе практически не оказывает влияния на размер ПЛГА частиц [14, 17]. Мы полагаем, что несогласованность литературных данных о влиянии концентрации стабилизатора на размер ПЛГА частиц может быть связана с тем, что водные дисперсии частиц, как правило, исследуют методом ДРС не сразу после получения, а после многократных стадий очистки. Поэтому в данной работе водные дисперсии ПВС-стабилизированных ПЛГА-Sn и ПЛГА-Bi частиц дополнительно исследовали перед двукратным центрифугированием (очисткой).

Как видно из рис. 3а и 3б, величины D_h ПЛГА-Sn и ПЛГА-Bi наночастиц в водных дисперсиях сразу после получения практически не зависят от $C_{\text{ПВС/вода}}$, что согласуется с зависимостями, обнаруженными в работах [14, 17]. По-видимому, финальный размер частиц определяется концентрацией органической фазы ($C_{\text{ПЛГА/ацетон}} = 5$ мг/мл во всех случаях) и лимитируется электростатическим отталкиванием между “зародышами” частиц. Однако $C_{\text{ПВС/вода}}$ влияет на стабильность ПЛГА частиц в процессе центрифугирования и их способность к ре-диспергированию в воде. Так, малого количества стабилизатора в системе ($C_{\text{ПВС/вода}} = 2.5$ мг/мл, $C_{\text{ПЛГА/ацетон}} = 5$ мг/мл) оказывается недостаточно для эффективной стабилизации ПЛГА частиц, что приводит к их коалесценции и укрупнению в процессе очистки (рис. 3а и 3б).

Зависимости величин ИП свежеприготовленных и дважды центрифугированных ПЛГА частиц обоих типов от $C_{\text{ПВС/вода}}$, в целом, имеют схожий вид (рис. 3в и 3г). Свежеприготовленные ПЛГА-Sn и ПЛГА-Bi частицы обладают наибольшим значением ИП, равным

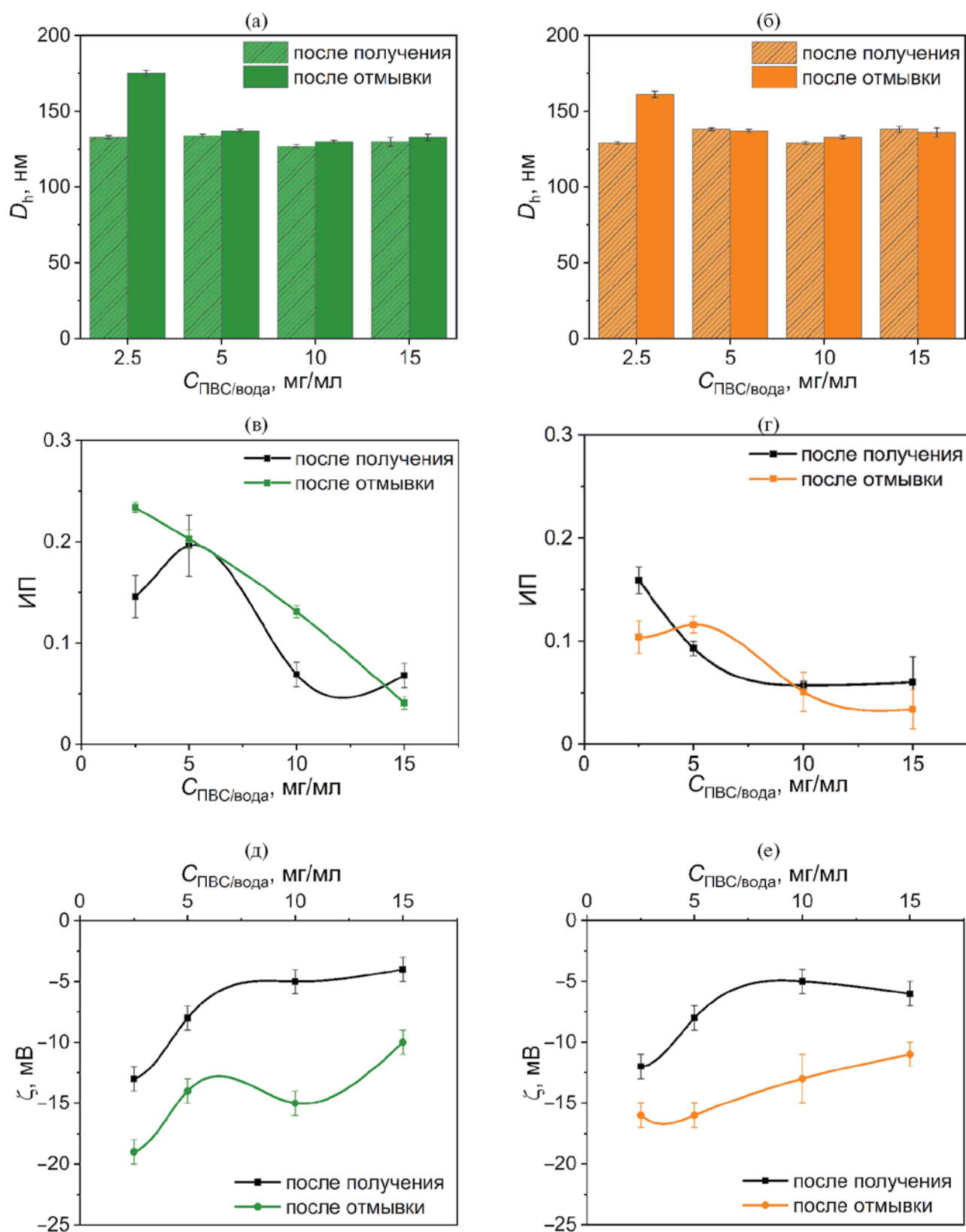


Рис. 3. Зависимости величин среднего гидродинамического диаметра (D_h , нм) (а, б), индекса полидисперсности (ИП) (в, г) и электрокинетического потенциала (ζ , мВ) (д, е) ПЛГА-Sn (левый столбец) и ПЛГА-Bi (правый столбец) наночастиц от концентрации стабилизатора ПВС в водной фазе ($C_{\text{ПВС/вода}}$, мг/мл) сразу после получения и после двукратной очистки.

0.20 ± 0.03 и 0.17 ± 0.01 при $C_{\text{ПВС/вода}} = 5$ и 2.5 мг/мл соответственно. Увеличение $C_{\text{ПВС/вода}}$ приводит к снижению ИП свежеприготовленных частиц. Отметим, что величины ИП свежеприготовленных частиц, как правило, не превышают или сопоставимы (в рамках экспериментальной погрешности) с соответствующими величинами для центрифугированных частиц (рис. 3в и 3г).

Абсолютные значения ζ -потенциала свежеприготовленных ПЛГА частиц обоих типов оказались меньше соответствующих значений для центрифугированных частиц во всем диапазоне $C_{\text{ПВС/вода}}$ (рис. 3д и 3е). Это может быть связано с тем, что часть физически адсорбированного на поверхности ПЛГА ядер ПВС “отрывается” в процессе центрифугирования, что приводит к менее эффективному экранированию способных к диссоциации карбоксильных групп и, соответственно, большим абсолютным величинам ζ -потенциала ПЛГА частиц после очистки. Например, в работе [31] авторы обнаружили, что увеличение скорости центрифугирования водных дисперсий ПЛГА частиц, стабилизированных диметиламинобензальдегидом (ДМАБ) ($C_{\text{ДМАБ/вода}} = 0.25$ масс./об.%) или ПВС ($C_{\text{ПВС/вода}} = 0.25$ масс./об.%), приводит к росту абсолютного значения ζ -потенциала частиц обоих типов, что, по-видимому, связано с десорбцией большого количества молекул стабилизатора с поверхности ПЛГА ядер при более высоких скоростях центрифугирования.

Согласно полученным данным, величины D_h , ИП и ζ -потенциала имеют схожую зависимость от $C_{\text{ПВС/вода}}$ для ПЛГА-Sn и ПЛГА-Vi частиц. Однако, принимая во внимание использование менее токсичного катализатора BiSS на этапе синтеза исходного сополимера, для получения и исследования частиц, нагруженных модельным лекарственным агентом ДОЦ, использовали сополимер ПЛГА-Vi.

Влияние концентрации стабилизатора ПВС на параметры ПЛГА-Vi частиц, нагруженных модельным лекарственным агентом

ДОЦ-содержащие ПЛГА-Vi наночастицы также получали нанопреципитацией: $C_{\text{ПЛГА/ацетон}}$ и $C_{\text{ДОЦ/ацетон}}$

оставались постоянными и составляли 10 и 0.5 мг/мл соответственно, $C_{\text{ПВС/вода}}$ варьировали в диапазоне от 1 до 15 мг/мл. Загрузку ДОЦ в исследуемые частицы подтверждали с помощью ВЭЖХ. Водные дисперсии ПЛГА-Vi наночастиц, нагруженных ДОЦ, исследовали методом ДРС после двукратной отмытки от несвязанного стабилизатора (табл. 2).

Как и в случае ненагруженных частиц (рис. 1б), ДОЦ-содержащие ПЛГА-Vi частицы характеризуются наибольшим значением D_h при недостатке стабилизатора в системе ($C_{\text{ПВС/вода}} = 1$ мг/мл, $C_{\text{ПЛГА/ацетон}} = 10$ мг/мл) (табл. 2). Увеличение $C_{\text{ПВС/вода}}$ до 5 мг/мл приводит к снижению величины D_h ДОЦ-нагруженных ПЛГА-Vi частиц, которая практически не меняется с дальнейшим ростом $C_{\text{ПВС/вода}}$ вплоть до 15 мг/мл (табл. 2). Значения ИП и ζ -потенциала (по модулю) ПЛГА-Vi частиц, нагруженных ДОЦ, снижаются с увеличением $C_{\text{ПВС/вода}}$ (табл. 2), что согласуется с данными для ненагруженных ПЛГА-Vi частиц (рис. 1б, рис. 2). Отметим, что загрузка ДОЦ в исследуемые частицы не приводила к изменению их физико-химических параметров (данные не приведены).

По данным ВЭЖХ содержание ДОЦ в ПЛГА-Vi наночастицах практически не зависит от $C_{\text{ПВС/вода}}$ (табл. 2). По-видимому, ключевым фактором, влияющим на загрузку гидрофобного лекарственного агента в ПЛГА частицы, является концентрация органической фазы, определяющая размер гидрофобного ПЛГА ядра, которая в данном эксперименте оставалась постоянной ($C_{\text{ПЛГА/ацетон}} = 10$ мг/мл).

Одним из требований, предъявляемым к ПЛГА частицам — потенциальным носителям лекарственных средств, является их способность к лиофилизации и последующему ре-диспергированию в воде/солевом растворе/буфере до исходных размеров, поскольку при хранении ПЛГА частиц в виде дисперсии существует риск их гидролиза и, соответственно, преждевременного высвобождения нагруженного лекарственного агента. Как правило, процедуру лиофилизации ПЛГА частиц проводят с применением различных крио-протекторов (спиртов, олигосахаридов и др.) [11]. В данной работе методом ДРС исследовали влияние $C_{\text{ПВС/вода}}$ на способность ДОЦ-нагруженных

Таблица 2. Гидродинамический диаметр (D_h , нм), индекс полидисперсности (ИП), электрокинетический потенциал (ζ , мВ) ДОЦ-содержащих ПЛГА-Vi наночастиц, полученных при различной концентрации ПВС в водной фазе ($C_{\text{ПВС/вода}}$, мг/мл), и содержание в них модельного лекарственного агента ДОЦ ($\omega_{\text{ДОЦ}}$, вес. %), определенное методом ВЭЖХ

$C_{\text{ПВС/вода}}$, мг/мл	D_h , нм	ИП	ζ , мВ	$\omega_{\text{ДОЦ}}$, вес. %
1	219 ± 6	0.39 ± 0.02	-18 ± 1	4.30
5	163 ± 7	0.30 ± 0.02	-21 ± 6	4.08
10	153 ± 1	0.28 ± 0.05	-17 ± 3	4.05
15	159 ± 5	0.16 ± 0.01	-8 ± 1	4.51

ПЛГА-Ві наночастиц к лиофилизации и ре-диспергированию в воде как без добавления криопротектора, так и с добавлением D(–)-маннитола (рис. 4).

Как видно из рис. 4а, ДОЦ-содержащие ПЛГА-Ві частицы, полученные при $C_{\text{ПВС/вода}} = 1 \text{ мг/мл}$, после лиофильной сушки в отсутствие криопротектора не способны к ре-диспергированию в водной среде до исходных размеров: на ДРС-распределении наблюдается лишь фракция крупных микронных агрегатов, размер которых существенно превышает величину D_h наночастиц в исходной дисперсии. ДРС-распределения для ДОЦ-нагруженных ПЛГА-Ві частиц, полученных при $C_{\text{ПВС/вода}} = 5, 10 \text{ и } 15 \text{ мг/мл}$ и ре-диспергированных в воде, носят бимодальный характер, причем с увеличением $C_{\text{ПВС/вода}}$ возрастает интенсивность рассеяния света наноразмерной фракции, что свидетельствует об увеличении ее весового количества в дисперсии (рис. 4б–г). В свою очередь, введение в систему криопротектора D(–)-маннитола позволяет успешно лиофильно высушивать и ре-диспергировать до исходных размеров (ИП < 0.2) в водной среде ДОЦ-нагруженные ПЛГА-Ві частицы, полученные нанопреципитацией при избытке ПВС ($C_{\text{ПВС/вода}} = 15 \text{ мг/мл}$, $C_{\text{ПЛГА/ацетон}} = 10 \text{ мг/мл}$), при равном соотношении ПЛГА и ПВС ($C_{\text{ПВС/вода}} = C_{\text{ПЛГА/ацетон}} = 10 \text{ мг/мл}$) и даже при недостатке стабилизатора ($C_{\text{ПВС/вода}} = 5 \text{ мг/мл}$, $C_{\text{ПЛГА/ацетон}} = 10 \text{ мг/мл}$) (рис. 4).

*Исследование цитотоксичности
ПЛГА-Ві наночастиц in vitro*

На первом этапе исследовали цитотоксическую активность как ненагруженных ПЛГА-Ві наночастиц, полученных без стабилизатора, так и ПВС-стабилизированных ($C_{\text{ПВС/вода}} = 5 \text{ мг/мл}$) ПЛГА-Ві наночастиц в отношении клеточных линий карциномы толстой кишки мыши СТ26 и фибробластов легкого эмбриона человека WI-38. Известно, что лекарственный агент ДОЦ не обладает избирательным эффектом, поэтому цитотоксическую активность исследуемых наночастиц оценивали в отношении как опухолевых (СТ26), так и нормальных (WI-38) клеток. Кроме того, использование опухолевых клеток линии СТ26

позволит в дальнейшем проводить исследования *in vivo* на мышах.

Как видно из рис. 5, в случае ненагруженных ПЛГА-Ві частиц обоих типов выживаемость клеток линий СТ26 и WI-38 составляет порядка 100%. В случае ДОЦ-содержащих ПЛГА-Ві наночастиц их цитотоксический эффект в отношении обеих клеточных линий оказался меньше по сравнению с эффектом чистого ДОЦ в широком диапазоне исследуемых концентраций, что может быть связано с пролонгированным характером высвобождения препарата из ПЛГА частиц. Полученные по графикам выживаемости значения IC_{50} приведены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, цитотоксичность ДОЦ-содержащих ПЛГА-Ві наночастиц в отношении линии опухолевых клеток СТ26 слабо зависит от $C_{\text{ПВС/вода}}$. В случае линии нормальных клеток WI-38 концентрация стабилизатора, варьируемая от 1 до 10 мг/мл, также слабо влияет на величину IC_{50} ДОЦ-нагруженных ПЛГА-Ві наночастиц, однако при $C_{\text{ПВС/вода}} = 15 \text{ мг/мл}$ наблюдается практически двукратное снижение значения IC_{50} . Отметим, что цитотоксический эффект *in vitro* чистого ПВС зависит от его концентрации [32], поэтому для объяснения полученной в работе зависимости величины IC_{50} ДОЦ-содержащих ПЛГА-Ві наночастиц в отношении клеточной линии WI-38 от $C_{\text{ПВС/вода}}$, используемой на этапе приготовления частиц, необходимо определить количество ПВС, адсорбированного на ПЛГА частицах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучено влияние концентрации стабилизирующего агента ПВС на характеристики получаемых нанопреципитацией частиц на основе биоразлагаемых сополимеров ПЛГА-Sn (ЛА/ГК = 70/30 мол.%, $M_w = 97\,000 \text{ г/моль}$) и ПЛГА-Ві (ЛА/ГК = 75/25 мол.%, $M_w = 97\,000 \text{ г/моль}$). Исследование свежеприготовленных водных дисперсий ПЛГА наночастиц, полученных при варьируемой $C_{\text{ПВС/вода}}$ от 2.5 до 15 мг/мл (при постоянной $C_{\text{ПЛГА/ацетон}} = 5 \text{ мг/мл}$), показало, что на этапе формирования ПЛГА частиц их финальный

Таблица 3. Результаты оценки цитотоксичности свободного ДОЦ и ДОЦ-содержащих ПЛГА-Ві наночастиц, полученных при различной концентрации ПВС ($C_{\text{ПВС/вода}}$, мг/мл), *in vitro*

Образец	Значение IC_{50} , нмоль	
	СТ26	WI-38
Свободный ДОЦ	47.2 ± 4.1	25.9 ± 3.7
ДОЦ-содержащие ПЛГА-Ві		
$C_{\text{ПВС/вода}}$, мг/мл	СТ26	WI-38
1	203.1 ± 9.9	176.6 ± 5.7
5	203.1 ± 8.5	167.3 ± 7.4
10	176.6 ± 8.3	198.7 ± 3.5
15	167.0 ± 11.3	90.8 ± 5.4

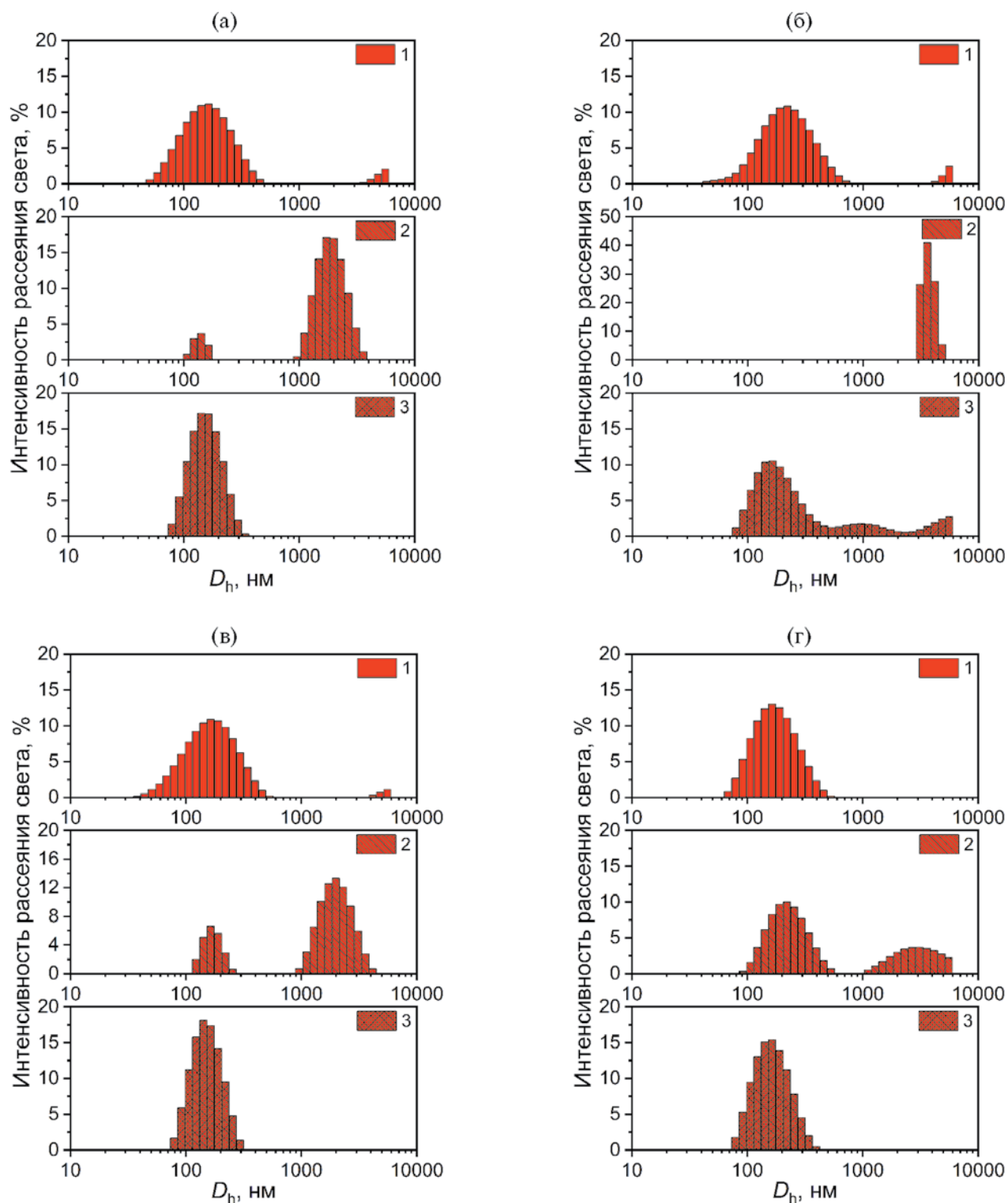


Рис. 4. Распределения интенсивности рассеяния света по гидродинамическим диаметрам (D_h , нм) ДОО-нагруженных ПЛГА-Ві частиц, полученных при концентрации стабилизатора ПВС в водной фазе, равной (а) 1, (б) 5, (в) 10 и (г) 15 мг/мл: 1 – в исходной дисперсии (до лиофилизации), 2 – после лиофилизации без криопротектора и последующего ре-диспергирования в воде, 3 – после лиофилизации в присутствии криопротектора D(–)-маннитола и последующего ре-диспергирования в воде.

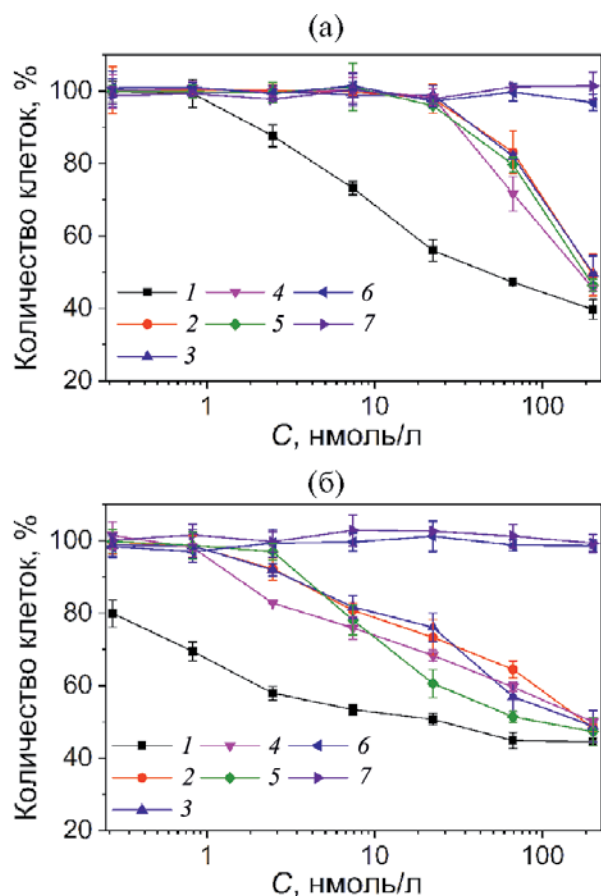


Рис. 5. Цитотоксический эффект на клеточных линиях (а) СТ26 и (б) WI-38 для: 1 – свободного ДОЦ, 2 – ДОЦ-содержащих ПЛГА-Ві наночастиц, полученных при $C_{\text{ПВС/вода}} = 1$ мг/мл, 3 – ДОЦ-содержащих ПЛГА-Ві наночастиц, полученных при $C_{\text{ПВС/вода}} = 5$ мг/мл, 4 – ДОЦ-содержащих ПЛГА-Ві наночастиц, полученных при $C_{\text{ПВС/вода}} = 10$ мг/мл, 5 – ДОЦ-содержащих ПЛГА-Ві наночастиц, полученных при $C_{\text{ПВС/вода}} = 15$ мг/мл, 6 – ненагруженных ПВС-стабилизированных ПЛГА-Ві наночастиц ($C_{\text{ПВС/вода}} = 5$ мг/мл), 7 – ненагруженных ПЛГА-Ві наночастиц, полученных без ПВС.

гидродинамический диаметр (D_h) практически не зависит от $C_{\text{ПВС/вода}}$. Однако при дальнейшем центрифугировании (с целью удаления несвязанного стабилизатора и остатков органического растворителя) водных дисперсий ПЛГА частиц, полученных при малой $C_{\text{ПВС/вода}} = 2.5$ мг/мл, происходит их коалесценция и укрупнение вследствие, по-видимому, недостатка стабилизатора и неэффективного экранирования поверхности ПЛГА ядер, тогда как при более высоких $C_{\text{ПВС/вода}}$ величина D_h частиц при центрифугировании не меняется. Обнаружено, что содержание ПВС в водной фазе влияет на величины ИП и ζ -потенциала (по модулю) ПЛГА-Sn и ПЛГА-Ві наночастиц: увеличение $C_{\text{ПВС/вода}}$ приводит к снижению значений ИП и ζ -потенциала исследуемых частиц как в свежеприготовленных, так и в очищенных

дисперсиях. Установлено, что содержание модельного гидрофобного препарата ДОЦ в ПЛГА-Ві частицах практически не зависит от $C_{\text{ПВС/вода}}$. Показано, что $C_{\text{ПВС/вода}}$ слабо влияет на цитотоксический эффект *in vitro* ДОЦ-содержащих ПЛГА-Ві наночастиц в отношении линии клеток карциномы толстой кишки мыши СТ26 и фибробластов легкого эмбриона человека WI-38. Однако содержание ПВС в водной фазе оказывает существенное влияние на способность ДОЦ-нагруженных ПЛГА-Ві наночастиц к лиофилизации и ре-диспергированию в водной среде. Показано, что при данных условиях получения частицы, сформированные при $C_{\text{ПВС/вода}} = 2.5$ мг/мл, не ре-диспергируются до исходных размеров как в присутствии, так и в отсутствии криопротектора D(–)-маннитола в отличие от частиц, полученных при более высоких $C_{\text{ПВС/вода}}$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

БЛАГОДАРНОСТИ

Коллектив авторов благодарит Ресурсные Центры «Оптика» и «Полимер» НИЦ «Курчатовский институт» за возможность проведения ДРС и ВЭЖХ экспериментов.

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. Li W., Huberman-Shlaesand J., Tian B. Perspectives on multiscale colloid-based materials for biomedical applications // *Langmuir*. 2023. V. 39. № 39. P. 13759–13769. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.3c01274>
2. Efimova A.A., Sybachin A.V. Stimuli-responsive drug delivery systems based on bilayer lipid vesicles: new trends // *Colloid Journal*. 2023. V. 85. P. 687–702. <https://doi.org/10.1134/S1061933X23600690>
3. Mishchenko E.V., Gileva A.M., Markvicheva E.A., Koroleva M.Yu. Nanoemulsions and solid lipid nanoparticles with encapsulated doxorubicin and thymoquinone // *Colloid Journal*. 2023. V. 85. P. 736–745. <https://doi.org/10.1134/S1061933X23600707>
4. Fomina Yu.S., Semkina A.S., Zagoskin Yu.D. et al. Biocompatible hydrogels based on biodegradable

- polyesters and their copolymers // *Colloid Journal*. 2023. V. 85. P. 795–816.
<https://doi.org/10.1134/S1061933X23600756>
5. *Sedush N.G., Kadina Y.A., Razuvaeva E.V. et al.* Nanoformulations of drugs based on biodegradable lactide copolymers with various molecular structures and architectures // *Nanotechnol. Russ.* 2021. V. 16. P. 421–438.
<https://doi.org/10.1134/S2635167621040121>
 6. *Merkulova M.A., Osipova N.S., Kalistratova A.V. et al.* Etoposide-loaded colloidal delivery systems based on biodegradable polymeric carriers // *Colloid Journal*. 2023. V. 85. P. 712–735.
<https://doi.org/10.1134/S1061933X23600744>
 7. *da Silva Feltrin F., D'Angelo N.A., de Oliveira Guarnieri J.P. et al.* Selection and control of process conditions enable the preparation of curcumin-loaded poly(lactic-co-glycolic acid) nanoparticles of superior performance // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2023. V. 15. № 22. P. 26496–26509.
<https://doi.org/10.1021/acsami.3c05560>
 8. *Gahtani R.M., Alqahtani A., Alqahtani T. et al.* 5-Fluorouracil-loaded PLGA nanoparticles: formulation, physicochemical characterisation, and *in vitro* anti-cancer activity // *Bioinorg. Chem. Appl.* 2023. V. 2023. P. 1.
<https://doi.org/10.1155/2023/2334675>
 9. *Razuvaeva E.V., Kalinin K.T., Sedush N.G. et al.* Structure and cytotoxicity of biodegradable poly(D,L-lactide-co-glycolide) nanoparticles loaded with oxaliplatin // *Mendelev Commun.* 2021. V. 31. № 4. P. 512–514.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.07.025>
 10. *Li M., Tang H., Xiong Y. et al.* Pluronic F127 coating performance on PLGA nanoparticles: enhanced flocculation and instability // *Colloids Surf. B*. 2023. V. 226. P. 113328.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2023.113328>
 11. *Galindo-Camacho R.M., Haro I., Gómara M.J. et al.* Cell penetrating peptides-functionalized licochalcone-A-loaded PLGA nanoparticles for ocular inflammatory diseases: evaluation of *in vitro* anti-proliferative effects, stabilization by freeze-drying and characterization of an in-situ forming gel // *Int. J. Pharm.* 2023. V. 639. P. 122982.
<https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2023.122982>
 12. *Hernández-Giottonini K.Y., Rodríguez-Córdova R.J., Gutiérrez-Valenzuela C.A. et al.* PLGA nanoparticle preparations by emulsification and nanoprecipitation techniques: effects of formulation parameters // *RSC Adv.* 2020. V. 10. № 8. P. 4218–4231.
<https://doi.org/10.1039/C9RA10857B>
 13. *Azman K.A.K., Seong F.C., Singh G.K.S., Afzandi M.M.R.M.M.* Physicochemical characterization of astaxanthin-loaded PLGA formulation via nanoprecipitation technique // *J. Appl. Pharm. Sci.* 2021. V. 11. № 6. P. 056–061.
<https://doi.org/10.7324/JAPS.2021.110606>
 14. *Razuvaeva E.V., Sedush N.G., Shirokova E.M. et al.* Effect of preparation conditions on the size of nanoparticles based on poly(D,L-lactide-co-glycolide) synthesized with bismuth subsalicylate // *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2022. V. 648. P. 129198.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129198>
 15. *Eslayed S.I., Girgis G.N.S., El-Dahan M.S.* Formulation and evaluation of Pravastatin sodium-loaded PLGA nanoparticles: *in vitro*–*in vivo* studies assessment // *Int. J. Nanomedicine*. 2023. V. 18. P. 721–742.
<https://doi.org/10.2147/IJN.S394701>
 16. *Fabozzi A., Barretta M., Valente T., Borzacchiello A.* Preparation and optimization of hyaluronic acid decorated irinotecan-loaded poly(lactic-co-glycolic acid) nanoparticles by microfluidics for cancer therapy applications // *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2023. V. 674. P. 131790.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131790>
 17. *Varga N., Béteki R., Juhász Á., Csapó E.* Core-shell ketoprofen PLGA particles having highly controllable ketoprofen drug release // *Pharmaceutics*. 2023. V. 15. № 5. P. 1355.
<https://doi.org/10.3390/pharmaceutics15051355>
 18. *Galindo R., Sánchez-López E., Gómara M.J. et al.* Development of peptide targeted PLGA-PEGylated nanoparticles loading licochalcone-A for ocular inflammation // *Pharmaceutics*. 2022. V. 14. № 2. P. 285.
<https://doi.org/10.3390/pharmaceutics14020285>
 19. *Badri W., Miladi K., Nazari Q.A. et al.* Effect of process and formulation parameters on polycaprolactone nanoparticles prepared by solvent displacement // *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2017. V. 516. P. 238–244.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.12.029>
 20. *Sanchez-López E., Egea M.A., Cano A. et al.* PEGylated PLGA nanospheres optimized by design of experiments for ocular administration of dexibuprofen – *in vitro*, *ex vivo* and *in vivo* characterization // *Colloids Surf. B*. 2016. V. 145. P. 241–250.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2016.04.054>
 21. *Shah U., Joshi G., Sawant K.* Improvement in anti-hypertensive and antianginal effects of felodipine by enhanced absorption from PLGA nanoparticles optimized by factorial design // *Mater. Sci. Eng. C*. 2014. V. 35. P. 153–163.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.10.038>
 22. *Kricheldorf H.R., Behnken G.* Copolymerizations of glycolide and L-lactide initiated with bismuth(III) n-hexanoate or bismuth subsalicylate // *J. Macromol. Sci. A*. 2007. V. 44. № 8. P. 795–800.
<https://doi.org/10.1080/10601320701406997>
 23. *Mossman T.* Rapid colorimetric assay for cellular growth and cytotoxicity assays // *J. Immunol. Methods*. 1983. V. 65. P. 55–63.
[https://doi.org/10.1016/0022-1759\(83\)90303-4](https://doi.org/10.1016/0022-1759(83)90303-4)
 24. *Kiss É., Gyulai G., Péntzes Cs.B., Idei M. et al.* Tunable surface modification of PLGA nanoparticles carrying

- new antitubercular drug candidate // *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2014. V. 458. P. 178–186. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.05.048>
25. *Albert C., Huang N., Tsapis N., Geiger S. et al.* Bare and sterically stabilized PLGA nanoparticles for the stabilization of pickering emulsions // *Langmuir*. 2018. V. 34. № 46. P. 13935–13945. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b02558>
 26. *Fonseca C., Simões S., Gaspar R.* Paclitaxel-loaded PLGA nanoparticles: preparation, physicochemical characterization and in vitro anti-tumoral activity // *J. Control. Release*. 2002. V. 83. № 2. P. 273–286. [https://doi.org/10.1016/S0168-3659\(02\)00212-2](https://doi.org/10.1016/S0168-3659(02)00212-2)
 27. *Beck-Broichsitter M., Rytting E., Lehardt T. et al.* Preparation of nanoparticles by solvent displacement for drug delivery: A shift in the “ouzo region” upon drug loading // *Eur. J. Pharm. Sci.* 2010. V. 41. № 2. P. 244–253. <https://doi.org/10.1016/j.ejps.2010.06.007>
 28. *Sahoo K., Panyam J., Prabha S., Labhasetwar V.* Residual polyvinyl alcohol associated with poly(D,L-lactide-co-glycolide) nanoparticles affects their physical properties and cellular uptake // *J. Control. Release*. 2002. V. 82. P. 105–114. [https://doi.org/10.1016/s0168-3659\(02\)00127-x](https://doi.org/10.1016/s0168-3659(02)00127-x)
 29. *Aubry J., Ganachaud F., Addad J.-P.C., Cabane B.* Nanoprecipitation of polymethylmethacrylate by solvent shifting // *Langmuir*. 2009. V. 25. P. 1970–1979. <https://doi.org/10.1021/la803000e>
 30. *Lepeltier E., Bourgaux C., Couvreur P.* Nanoprecipitation and the “Ouzo effect”: application to drug delivery devices // *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2014. V. 71. P. 86–97. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2013.12.009>
 31. *Cooper D.L., Harirforoosh S.* Design and optimization of PLGA-based diclofenac loaded nanoparticles // *PLOS One*. 2014. V. 9. № 1. P. e87326. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0087326>
 32. *Menon J.U., Kona S., Wadajkar A.S., Desai F. et al.* Effects of surfactants on the properties of PLGA nanoparticles. // *J. Biomed. Mater. Res. Part A*. 2012. V. 100A. P. 1998–2005. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.34040>

EFFECT OF STABILIZER CONCENTRATION ON PARAMETERS OF POLY(D,L-LACTIDE-CO-GLYCOLIDE) NANOPARTICLES PRODUCED BY NANOPRECIPITATION

E. V. Kuznetsova, A. E. Tyurnina, E. A. Konshina, A. A. Atamanova, K. T. Kalinin, S. V. Aleshin, V. G. Shuvatova, G. A. Posypanova, S. N. Chvalun

Effect of the poly(vinyl alcohol) (PVA) concentration on the parameters of nanoparticles based on biodegradable poly(D,L-lactide-co-glycolide) (PLGA) copolymers prepared by nanoprecipitation was studied. It was observed that the value of hydrodynamic diameter of the PLGA particles remained unchanged and was about ~ 130–140 nm with varying of the PVA concentration from 2.5 to 15 mg/mL (the organic phase concentration was 5 mg/mL). Both the polydispersity index and electrokinetic potential (absolute values) have tend to decrease with an increase in the PVA concentration. It was found that loading content of hydrophobic model drug docetaxel in the PLGA particles as well as its *in vitro* cytotoxic activity against mice colorectal carcinoma CT26 and human lung fibroblast WI-38 cell lines are slightly affected by the PVA concentration. However, the PLGA particles produced with high PVA concentration are easily re-dispersed to initial size after their lyophilization both with and without cryo-protectant.

Keywords: lactide, glycolide, biodegradable copolymers, nanoparticles, nanoprecipitation, stabilizer, poly(vinyl alcohol), anticancer agent, docetaxel

УДК: 539.2:539.27

СТРУКТУРИРОВАНИЕ ОКСИДА ГРАФЕНА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С НАНОАЛМАЗАМИ В ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЯХ

©2024 г. В. Т. Лебедев¹, Ю. В. Кульвелис^{1,*}, М. К. Рабчинский²,

А. Т. Дидейкин², А. В. Швидченко², Б. Б. Тудупова^{1, 2}, В. И. Куулар^{1, 2}, Н. П. Евлампиева³,
А. И. Ку克林⁴

¹ Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова, НИЦ «Курчатовский институт», Орлова Роща, 1, Гатчина, Ленинградская обл., 188300 Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Политехническая ул., 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия

³ Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

⁴ Лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка, Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио-Кюри, 6, Дубна, Московская обл., 141980, Россия

*e-mail: kulvelis_yv@pnpi.nrcki.ru

Поступила в редакцию 07.06.2024 г.

После доработки 12.07.2024 г.

Принята к публикации 16.07.2024 г.

Методом малоуглового рассеяния нейтронов изучены механизмы самоорганизации оксида графена в водных дисперсиях при взаимодействии с детонационными наноалмазами, имеющими разные знаки поверхностного потенциала. В смеси с гидрозолею положительно заряженных алмазов оксид графена, заряженный отрицательно, создавал устойчивый коллоид за счет образования планарных гетероструктур в виде пары листов, плотно соединенных через алмазы (массовая доля 25%) при стыковке листов. В аналогичных условиях алмазы с отрицательным потенциалом локализовались между листами графена, образуя при повышенной доле (44 масс. %) менее плотные сборки с зазором между листами порядка радиуса частицы алмаза. Связывание оксида графена с алмазами подтверждено данными просвечивающей электронной микроскопии.

Ключевые слова: оксид графена, наноалмаз, структура, нейтрон, рассеяние

DOI: 10.31857/S0023291224060113, **EDN:** VKXLJO

ВВЕДЕНИЕ

Графен и материалы на его основе востребованы во многих областях применений — в энергетике для создания суперконденсаторов [1], технологиях катализаторов [2], для модификации полимерных и металлических матриц [3–7], керамик [8] в целях улучшения их механических, теплофизических, ионообменных и газоразделительных свойств. В связи с этим требуется знать структуру частиц графена и степень его агрегации [9], для чего используют микроскопию (электронную, атомно-силовую), рамановскую спектроскопию и рентгеновскую дифракцию для определения фазового состава, межплоскостных расстояний, размеров кристаллитов в образцах [10].

Частицы графена в зависимости от числа слоев (до 10; 60) подразделяют на наноллисты (Graphene NanoSheets, GNS) и пластинки (Graphene NanoPlatelets, GNP) [11, 12]. При количестве слоев выше десяти частицы приближаются по свойствам к макроматериалам [13], поэтому классификация [9] относит к наноструктурам только однослойный,

малослойный (до 5 слоев) и многослойный (до 10 слоев) графены.

При решении фундаментальных и прикладных задач [1–8] важен не только анализ строения частиц графена и производных типа оксида графена (ОГ), но и изучение механизмов конформационных изменений и агрегации углеродных листов в зависимости от специфики синтеза [10, 14–16]. Прогресс технологий производства графена связывают с разработками самораспространяющего высокотемпературного синтеза (СВС), который использует энергию химических реакций между исходными веществами при окислении прекурсоров — биополимеров (целлюлозы, крахмала, глюкозы, лигнина) [10, 17, 18], а не традиционный способ восстановления прекурсора при внешнем нагреве [15, 19, 20].

При этом получаемые частицы состоят из нескольких слоев графена (1–5) [10] без дефектов атомарного размера (соединенных углеродных колец из 5 и 7 атомов углерода, Stone–Wales defects) [21], тогда как графены, восстановленные из ОГ традиционным

способом по Хаммерсу [19], обычно содержат такие дефекты. Из СВС-графена высокого качества [21] получали пятислойные ОГ пластины — эффективные модификаторы полимеров, у которых повышались прочность, термическая стойкость к разрыву, теплопроводность, ударная вязкость, предел рабочей температуры и антифрикционные свойства [6, 22].

Расширение применений углеродных 2D-структур сопряжено с усилением требований к их аттестации по количеству, размерам, геометрии и характеру упаковки слоев графена. Чтобы охарактеризовать эти материалы, вместе с традиционными подходами материаловедения (электронная и атомно-силовая микроскопия, рентгеновская дифракция, рамановская, ИК и ЭПР спектроскопия) необходим развитый количественный анализ наноструктур с помощью малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН). Проникающее нейтронное излучение позволяет изучать образцы в объеме, точно определять характер упаковки и количества слоев в углеродных частицах, что обычно оценивают лишь приближенно по ширине рефлексов на рентгенограммах [16, 17].

МУРН позволяет анализировать не только молекулярные (надмолекулярные), но и магнитные структуры. Методом рассеяния поляризованных нейтронов в полимерных композитах с восстановленным оксидом графена (вОГ) при намагничивании в полях ~ 1 Тл детектировали магнитные корреляции и определили их масштаб (100 нм) [23], что не удается реализовать другими методами.

Для усиления магнитных свойств материала между листами ОГ внедряли наночастицы феррита [24, 25] в целях медицинских применений гибридных структур (тераностика, гипертермия, магнитно-резонансная томография). Данные гамма-резонансной спектроскопии подтвердили механохимическое связывание компонент в твердой фазе при перемалывании их смесей [24, 25]. Чтобы синтезировать магнитные люминесцентные материалы (магнитоплазмоника, оптоэлектроника), в ОГ связывали с частицами Со, определяя распределения исходных и композитных частиц по размерам с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУРР) и МУРН [26].

С участием ОГ формируют различные полимерные композиты, в частности, с полистиролом и полиметилметакрилатом [27]. По данным атомно-силовой микроскопии и МУРР/МУРН в этих матрицах ОГ листы локально имеют плоскую геометрию (на масштабах ≤ 16 нм) и создают развитые межфазные границы с полимером, но на более протяженных масштабах поверхность ОГ шероховатая (складчатая) с фрактальной размерностью $D_s > 2$ [27].

Следует пояснить, что у графена и производных (ОГ) отклонение геометрии от плоской в пределах ≤ 1 нм вызвано тепловыми флуктуациями [28], а более значительные изменения конформации — дефектами,

функциональными группами и внешними напряжениями [29, 30]. У форм графена с высокой функционализацией (ОГ) степень гофрирования гораздо выше вследствие прерываний в сетке sp^2 -связанного углерода из-за функциональных групп, что способствует деформациям [31]. У однослойных листов графена (ОГ) механизмы образования морщин, их влияние на модуль Юнга моделировали методом молекулярной динамики и показали, что волнистость ОГ в основном это результат взаимодействий между краями листов, а их плоские контакты играли меньшую роль [29].

В реальных условиях механизмы конформационных изменений графена, ОГ и других производных усложнены взаимодействиями листов между собой и окружением в твердых матрицах [3–8], жидких дисперсиях [32, 33] и аэрогелях [34], в особенности при формировании композитов с наночастицами [24, 25, 35, 36]. Так в металло-композитах графена с алюминием по данным нейтронных экспериментов листы графена создавали агломераты диаметром ~ 80 нм с фрактальной поверхностью размерностью 2.1–2.8. Агломераты, составленные из пластин (10–25 листов, сложенных, скомканных и агрегированных), формировали наноразмерную армирующую фазу в композите [37]. Авторы [33] получали полимерные гибридные структуры путем плотной прививки поли(ϵ -капролактона) к пластинам графена. Такие структуры изучали в растворах методами ультрамалоуглового и малоуглового рассеяния нейтронов (УМУРН/МУРН) при вариации их контраста при замене протонированного растворителя на дейтерированный, что позволило оценить толщины пластин графена (~ 1 нм) и слоев привитых полимерных цепей (~ 20 нм) [33]. Прививка приводила к конформационным изменениям цепей, что способствовало их кристаллизации, улучшению термических свойств композита, повышению температуры его термодеструкции. Данная методология [33] может быть распространена на различные полимеры для изготовления нанокомпозитов с графеном.

В жидкой фазе особый интерес представляют бинарные системы ОГ и наноалмазов [34–36, 38]. В смешанных дисперсиях варьировали заряды и пропорции компонентов, чтобы выявить возможности формирования гибридных структур, полезных для применений, в частности, для модификации ионообменных мембран [39, 40].

Авторы [38] методами МУРР/МУРН и электронной микроскопии тестировали смеси гидрозоля дотонационного наноалмаза (DNDZ+, размер 4–5 нм, положительный поверхностный потенциал [41]) и водной ОГ дисперсии при вариации массовых пропорций компонент ($m_{GO}/m_{DND} = 0.27–2.4$). Результаты сравнивали с данными для ОГ и алмазов по отдельности [38]. В дисперсии ОГ наблюдали листы в виде дисков (диаметр ~ 10 мкм, толщина ~ 0.5 нм), в алмазном гидрозоле — отдельные частицы и фрактальные

агрегаты. В бинарной системе при наибольшем обогащении алмазами поведение сечения рассеяния $\sigma(q)$ как функции переданного импульса q подчинялось степенному закону $\sigma \sim q^{-2.3}$, примерно, как в гидрозоле DNDZ+. Однако в образце с минимальной долей алмазов сечение при малых импульсах следовало закону $\sim q^{-2}$. Это отвечало рассеянию на дисках с поперечным размером 2.7 нм, значительно больше, чем у листов ОГ. Данный факт объяснили двухсторонним осаждением алмазов на ОГ листы, на что указывали и данные электронной микроскопии. Альтернативную возможность – интеркаляцию частиц алмаза между листами ОГ не рассматривали.

Нейтронные эксперименты подтвердили [42], что частицы ОГ в воде имеют геометрию плоских листов с показателем $D_f = 2$ в законе рассеяния $\sim q^{-D_f}$. При смешивании дисперсии ОГ с гидрозоле алмазов DNDZ+ в пропорциях ОГ : алмаз = 10 : 1 и 1 : 1 фрактальное поведение сечения сохранилось, но показатель вырос ($D_f = 2.1$; 2.25), что объяснили формированием гибридных структур с листами ОГ, искривленными при связывании с алмазными 2D-агрегатами из водного окружения [36]. Адсорбционную емкость ОГ определяли в дисперсии с фиксированной долей ОГ, куда добавляли алмазы для покрытия ОГ поверхности в пределах от 10 до 90%, удаляя оставшиеся свободные алмазы. По мере обогащения системы алмазами наблюдали рост сечения рассеяния до насыщения при покрытии $\sim 30\%$ поверхности ОГ, когда масштаб неоднородности распределения алмазов на ней сокращался до размера алмазных частиц. Отрицательно заряженные листы ОГ демонстрировали способность связывать положительно заряженные частицы DNDZ+. Листы ОГ сворачивались, охватывая алмазы, что выразилось в увеличении фрактальной размерности у гибридных структур ($D_f > 2$). Более детального анализа данных не проводилось ввиду сложности моделирования гибридных структур, поскольку такого рода задачи решены лишь для объектов типа тонких частиц оксида графита (графена) [31].

Структурный фактор $P(q)$ был рассчитан для двумерной гибкой макромолекулы (2D-FM) в виде развертывающейся поверхности круглого (эллиптического) диска с двойным гофром (складчатость Миуры). Данный объект представлял собой трехмерную складываемую и растягиваемую форму без самопересечений с учетом случайного сжатия и полидисперсности размеров. Структурный фактор $P(q)$ сильно варьировался в зависимости от формы частицы. Она менялась при сокращении размера от плоской вытянутой (диск) до трехмерно-изотропной плотной в сжатом состоянии (короткий цилиндр), составленной из малых плоских фрагментов, которые в трехмерной геометрии не были изотропными и плотными. Модельные расчеты позволили объяснить данные рентгеновского рассеяния на тонких листах ОГ [43].

Подходы моделирования [31] учитывали сложную геометрию частиц ОГ, структурные факторы которых лишь ограниченно могут быть приближены фрактальными функциями рассеяния. Прямое применение модельных расчетов [31] также затруднительно при обработке данных рассеяния нейтронов в дисперсиях ОГ и других производных графена, тем более в смесях с другими наночастицами.

При изучении бинарных систем ОГ с детонационными наноалмазами [34] с помощью рассеяния нейтронов (МУРН) морфологию образовавшихся нанокомпозиов анализировали в зависимости от знака поверхностного потенциала алмазных частиц, используя фрактальные представления о геометрии рассеивающих объектов с учетом корреляций между ними, детектируемых в прямом и обратном пространствах. В сравнении с отрицательно заряженными алмазами DNDZ–, частицы DNDZ+ с положительным потенциалом демонстрировали более активное связывание ОГ в водных дисперсиях. Гибридные частицы сохраняли примерно плоскую геометрию как у тонких дисков. Предполагалось, что это могут быть сборки из листов ОГ, соединенных алмазами, задающими зазор между листами, но детального анализа и моделирования интеграции компонент не проводилось [34].

В работе [43] показано, что самоорганизация листов ОГ и алмазов DNDZ+ в воде ведет к формированию нанокомпозиов с чередующимися слоями ОГ и алмазов в виде плоских агрегатов, что важно для создания структур с развитой системой малых пор для применений в энергетике, технологиях мембран и сорбентов.

Исследования [34, 38, 42, 44] структурирования ОГ в дисперсиях и коллоидах на его основе с наноалмазами выявили закономерности взаимодействий и упорядочения тех и других наночастиц в зависимости от их концентраций и зарядов, когда наблюдалось образование гетероструктур с интегрированными в них плоскими алмазными агрегатами в окружении планарных (свернутых) листов ОГ. Анализ такого рода объектов методами МУРП/МУРН и электронной микроскопии носил в основном качественный характер без построения количественных моделей. Рассматривалась взаимная интеграция компонентов при адсорбции алмазов на листы ОГ, интеркаляция алмазов между ними и формирование слоистых структур с чередованием ОГ листов и плоских алмазных агрегатов.

Цель настоящей работы – изучение механизмов самоорганизации водных коллоидных систем ОГ и наноалмазов методами малоуглового рассеяния нейтронов и электронной микроскопии в зависимости от поверхностного потенциала (положительного либо отрицательного) алмазных частиц и пропорции компонент, обеспечивающей стабильность коллоидов со взвешенными гетероструктурами ОГ-наноалмаз,

и в итоге – расшифровка их строения с созданием структурных моделей. Это позволит направленно формировать такого рода новые наноматериалы для актуальных применений [1–8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление образцов

Для изготовления образцов сначала получали дисперсии компонентов. ОГ был произведен при окислении и эксфолиации графита модифицированным методом Хаммерса [19, 34] без ультразвуковой обработки, чтобы не допустить деструкции материала. Частицы ОГ имели отрицательный электрокинетический потенциал (–60 мВ, модель Смолуховского). В нейтронных экспериментах использовали водную дисперсию ОГ с концентрацией 1.2 масс. % (образец 1, табл. 1), которая была стабильной при комнатной температуре и служила образцом сравнения в экспериментах с бинарными системами ОГ и алмазов. Детонационные наноалмазы (ДНА) готовили на основе промышленных алмазных порошков детонационного синтеза (ФГУП «СКТБ Технолог»), удаляя из них металлические и инертные примеси (<0.1 масс. %) [45]. Для получения гидрозоля с отрицательно заряженными алмазами DNDZ– (электрокинетический потенциал –74 мВ, модель Хюккеля) очищенный DND порошок отжигали на воздухе (430°C, 6 часов) [46], диспергировали в деионизованной воде, подвергали центрифугированию и обработке ультразвуком. Гидрозоль на основе положительно заряженных алмазов DNDZ+ (электрокинетический потенциал частиц +70 мВ, модель Хюккеля) готовили тем же способом из очищенного алмазного порошка, отожженного в атмосфере водорода (600°C, 3 часа) [47]. В гидрозолях максимум распределения объемных долей частиц по данным динамического рассеяния света соответствовал размеру $d_p \approx 4.5$ нм ($\Delta d_p/d_p \approx 0.5$) [35, 45, 46].

Первоначально готовили водные смеси на основе дисперсии ОГ (концентрация 1.8 масс. %), куда добавляли примерно удвоенные количества DNDZ– и DNDZ+ (3.9; 3.3 масс. %) при механическом перемешивании, что вело к частичному осаждению твердой фазы (табл. 1). В итоге, получили устойчивые коллоиды ОГ с частицами DNDZ– и DNDZ+ (образцы 2, 3) с одинаковой концентрацией твердой фазы (2.4 масс. %), но разными пропорциями

компонент, регулируемые в значительной мере силами их электростатического отталкивания (притяжения) при одноименных (разноименных) зарядах (образцы 2, 3) (табл. 1). Ввиду разноименных зарядов компонент, в системе ОГ и DNDZ+ образование гибридных структур было более вероятным, когда происходила частичная компенсация зарядов компонент, и гибриды имели меньший по величине электрокинетический потенциал (–22 мВ, модель Смолуховского), чем исходный ОГ. Структурирование не исключалось и в дисперсии одноименно заряженных ОГ и DNDZ– посредством водородных связей ионных групп и гидрофобных взаимодействий частиц, но в этом случае компенсации зарядов не происходило и гибриды имели потенциал (–39 мВ, модель Смолуховского), что ближе к значению потенциала исходного ОГ.

Методы исследования

Анализ размеров частиц алмазов DNDZ+ и DNDZ– в гидрозолях проводили методом динамического рассеяния света (DLS) на анализаторе Zetasizer Nano ZS (Malvern Panalytical, Великобритания), определяя диаметр частиц ($d_p \approx 4.5$ нм) по позиции максимума распределения их объемных долей и оценивая дисперсию их размера ($\Delta d_p/d_p \approx 0.5$). Аналогичным образом анализировали размеры (~ 0.1–10 мкм) частиц ОГ и их гибридов с алмазами в водных дисперсиях.

Электрофоретическую подвижность частиц алмазов, ОГ и композитов в виде суспензий измеряли методом лазерного доплеровского электрофореза (LDV) на анализаторе Zetasizer Nano ZS (Malvern Panalytical, Великобритания).

ИК-спектры измеряли на Фурье-спектрометре (FTIR) ИнфраЛум ФТ-08 (Люмэкс, Россия) в диапазоне волновых чисел 500–4000 см^{–1}. Перед измерениями образцы гидрозолей алмазов, ОГ и гибридных структур сушили под вакуумом в эксикаторе (5 суток) до достижения постоянной массы, затем смешивали с порошком КВг в соотношении 1 : 100.

Образцы алмазов и ОГ были аттестованы с помощью рентгеноструктурного анализа, подтвердившего их однофазный состав и структурные характеристики, при использовании дифрактометра Bruker D2 PHASER (Bruker AXS, Германия) в вертикальной геометрии Брэгга-Брентано, оснащенного

Таблица 1. Исходные ($C_{\text{IGO}}, C_{\text{IDND}}$) и конечные ($C_{\text{FGO}}, C_{\text{FDND}}$) концентрации компонентов (ОГ, алмазов) и всей твердой фазы ($C_{\text{IT}}/C_{\text{FT}}$) образцов

Образец	$C_{\text{IGO}}/C_{\text{FGO}}$, масс. %	$C_{\text{IDND}}/C_{\text{FDND}}$, масс. %	$C_{\text{IT}}/C_{\text{FT}}$, масс. %
1, ОГ	1.2/1.2	–	1.2/1.2
2, ОГ+DNDZ–	1.8/1.35±0.37	3.9/1.05±0.26	5.7/2.4
3, ОГ+DNDZ+	1.8/1.80±0.03	3.3/0.60±0.03	5.1/2.4

полупроводниковым линейным (1D) позиционно-чувствительным детектором (PSD) LYNXEYE с углом раскрытия 5° . Использовали Cu-K α -излучение рентгеновской трубки с анодом Cu, монохроматизированным Ni-фильтром (длина волны $\lambda = 0.1541$ нм). Дифрактограммы измеряли в симметричном режиме сканирования $\theta-2\theta$, когда образец вращался вокруг оси держателя образца, совпадающей с осью дифрактометра гониометра, для снижения влияния возможного эффекта преимущественной ориентации кристаллитов. Для корректировки рентгенограмм делали дополнительные измерения на порошковом рентгеновском стандарте Si640d (NIST, США).

Морфология чистого ОГ и материала бинарных смесей была исследована методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). В ПЭМ-экспериментах для наблюдения сборок ОГ и алмазов в высушенных дисперсиях применяли аналитический просвечивающий электронный микроскоп Zeiss Libra 200FE (Междисциплинарный ресурсный центр по направлению «Нанотехнологии» Ресурсного парка СПбГУ). В процессе пробоподготовки водную суспензию исследуемых частиц разбавляли этиловым спиртом и выдерживали в ультразвуковой ванне (2 мин.) до однородного состояния. Затем 1 мкл полученного коллоидного раствора при помощи микродозатора перенесли на ультратонкую углеродную мембрану на медном каркасе (ТЕМ сетка), предварительно подготовленную путем травления в кислородной плазме для уменьшения ее толщины. Сразу после нанесения коллоидного раствора ТЕМ сетку подвергали сушке в подвешенном состоянии под действием направленного потока воздуха. Сканирование проб производили при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Структуру и упорядочение частиц в дисперсии ОГ и бинарных системах ОГ с алмазами изучали методом МУРН (спектрометр ЮМО, Реактор ИБР-2, ОИЯИ, Дубна) [48–50]. Измеряли распределения интенсивности нейтронов, рассеянных образцами под малыми углами (θ), в диапазоне переданных импульсов $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2) = 0.05\text{--}9.0$ нм $^{-1}$ для спектра падающих на образец нейтронов (длины волн $\lambda \sim 0.05\text{--}0.8$ нм) [49]. Для калибровки данных использовали стандартный образец ванадия, который рассеивал нейтроны не когерентно. Первичная обработка спектров с вычитанием фона и нормализацией на данные для стандарта с использованием программного комплекса SAS [50] позволила получить сечения рассеяния образцов $\sigma(q) = d\Sigma(q)/d\Omega$ в абсолютных единицах (см $^{-1}$) в расчете на единичные телесный угол Ω и объем образца (см 3) в зависимости от переданного импульса (q). Далее применяли общую методологию обработки данных МУРН и физическое моделирование исследуемых объектов с учетом их контрастов при рассеянии нейтронов [51, 52].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

ИК-спектроскопия

Образование гибридных структур ОГ с алмазами установлено первоначально по данным ИК-спектроскопии из сравнения спектров для частиц ОГ и объектов в бинарных дисперсиях, содержащих добавки алмазов DNDZ–DNDZ+ (рис. 1).

В ИК-спектре ОГ (рис. 1) видны полосы (2920; 2851 см $^{-1}$) симметричных и асимметричных валентных колебаний связей в CH $_2$ группах. Интенсивная полоса (2500–3700 см $^{-1}$) включает вклады колебаний связей в группах C–OH, COOH и молекулах H $_2$ O [53, 54]. Пики (3380; 3260 см $^{-1}$) могут быть отнесены к валентным модам связей C–H и O–H [55]. Плечо с волновым числом 3565 см $^{-1}$ отражает колебания связей C–OH в карбоксилах. В интервале волновых чисел 1700–1850 см $^{-1}$ детектировались валентные колебания связи C=O (1730 см $^{-1}$, 1820 см $^{-1}$) [56–58]. Интенсивная полоса 1629 см $^{-1}$ включает вклад колебаний C=C связей и деформационных колебаний молекул адсорбированной воды. В интервале 1365–1415 см $^{-1}$ лежат характеристические полосы деформационных колебаний гидроксильных, карбоксильных и углеводородных групп [53, 54], а при числах 950–1300 см $^{-1}$ детектируются колебания кислородсодержащих функциональных групп. Пик 1224 см $^{-1}$ следует отнести к валентным модам связей C–C, C–O–C, C–O [53, 54, 59–62]. Полоса 1281 см $^{-1}$ соответствует валентным колебаниям связей C–O, O–C–O [54, 60]. Пик в позиции 1091 см $^{-1}$ может описывать колебания связей C–OH [53, 62], C–O группах C–O–C, O–C–C [59, 63]. Плечо с волновым числом 995 см $^{-1}$ соответствует деформационным колебаниям вне плоскости связей C–O–C, O–H [55, 62, 64, 65]. Слабые полосы в интервале 500–600 см $^{-1}$ характерны для изгиба C–H связей [60]. К изгибным колебаниям связей C–H, C–C–O относятся полосы 705 и 828 см $^{-1}$ [61, 66].

Связывание GO с DNDZ+ алмазами привело к спектральным изменениям (рис. 1), причем без проявления резонансов, характерных для алмазов, восстановленных в потоке водорода с увеличением количества C–H связей и удалением большинства кислородсодержащих групп с поверхности частиц. У комплекса поглощение в полосе валентных колебаний (2500–3700 см $^{-1}$) связей C–OH, COOH, H $_2$ O [53, 54] снизилось втрое, характеристические пики стали менее выраженными (2937; 3233; 3380; 3585 см $^{-1}$), а в интервале 700–900 см $^{-1}$ не проявились полосы изгибных колебаний связей C–H, C–C–O (705; 828 см $^{-1}$) [61, 66]. Ослабели перекрывающиеся полосы 1300–1400 см $^{-1}$ деформационных колебаний гидроксильных, карбоксильных групп и углеводородных групп [53, 54], полоса (1630 см $^{-1}$) валентных колебаний C=C связей и деформационных колебаний молекул адсорбированной воды, уменьшился пик

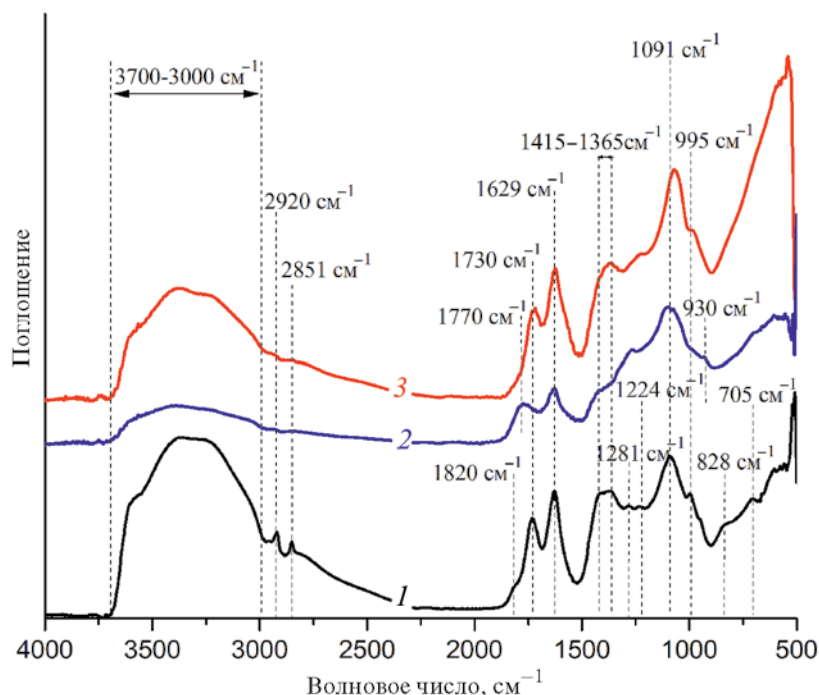


Рис. 1. ИК-спектры для ОГ (1) и гибридных структур ОГ с алмазами DNDZ– (2) и DNDZ+ (3).

1719 cm^{-1} , исчезло плечо (1820 cm^{-1}) колебаний связи $\text{C}=\text{O}$ [56–58]. Образование комплексов ОГ+DNDZ+ выразилось в демпфировании колебательных мод ОГ.

У комплекса ОГ+ДНАЗ– (рис. 1) спектр при волновых числах 3000–4000 cm^{-1} мало отличается от данных для ОГ+DNDZ+. Наличие алмазов ДНАЗ– подтверждается полосой 1770 cm^{-1} , отражающей колебания связи $\text{C}=\text{O}$ в карбоксилах на поверхности алмазов. У алмазов и ОГ полоса 1415 cm^{-1} характеризует деформационные колебания $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ в группах $-\text{COOH}$ и $\text{O}-\text{H}$ в плоскости связей. Пик (1264 cm^{-1}), кроме указанных мод для ОГ, может относиться к $\text{C}-\text{O}$ валентным колебаниям карбоксилов, для которых детектируется также полоса 930 cm^{-1} колебаний вне плоскости $\text{O}-\text{H}$ связи.

Полученные данные ИК-спектроскопии (рис. 1) свидетельствуют о формировании гибридных частиц ОГ с алмазами обоих типов с разными знаками поверхностного потенциала. Последующие структурные исследования показали значительные различия в структурах тех и других бинарных комплексов.

Просвечивающая электронная микроскопия образцов

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) на высушенной разбавленной водной дисперсии ОГ (образец 1) показала, что частицы ОГ являются сплошными с незначительным количеством структурных дефектов, имеют плоскую конформацию и способны образовывать складки (рис. 2а). В бинарных дисперсиях наблюдали частицы из ОГ и плоских агрегатов в виде монослоев частиц алмазов размером ~ 5 нм (рис. 2б, в), что свидетельствовало

о связывании алмазов DNDZ– и DNDZ+ с листами ОГ. Более детальная информация о сборках была получена из данных рассеяния нейтронов.

Рассеяние нейтронов в водных дисперсиях оксида графена и его смесях с алмазами

Данные МУРН демонстрируют сходство в поведении дифференциальных сечений рассеяния $\sigma(q)$ в дисперсиях (образцы 1–3) при 20°C в зависимости от переданного импульса $q = 0.06\text{--}9.0$ nm^{-1} (рис. 3).

В дисперсии ОГ (образец 1) сечение во всем диапазоне импульсов снижается по закону $\sigma(q) \sim q^{-2}$, характерному для тонких плоских объектов – листов (сборок) ОГ (рис. 3). В бинарных системах (образцы 2, 3) данные подчиняются подобным зависимостям только ниже точки $q^* \sim 1$ $\text{nm}^{-1} \sim 2\pi/d_p$, сопряженной диаметру алмазов ($d_p \sim 4.5$ нм). При $q \geq q^*$ наблюдается закон Порода $\sigma(q) \sim q^{-4}$, когда доминирует рассеяние от частиц с резкими границами, т.е. от алмазов и возможно коагулированного ОГ (рис. 3). Чтобы выявить структурные особенности систем, обусловленные взаимодействиями, контактами, корреляциями частиц (листами ОГ, алмазами, сборками ОГ и алмазов) на масштабах $R \sim 2\pi/q \sim 1\text{--}100$ нм, данные анализировали в представлении Кратки $q^2\sigma(q)$ (рис. 4, 5).

В образцах на кривых рассеяния видны характерные пики в позициях $q \approx 6.3; 6.0; 7.1$ nm^{-1} , отражающие контакты между листами ОГ на расстояниях $\delta = 2\pi/q \approx \approx 1.0; 1.1; 0.9$ нм (рис. 4). В дисперсии ОГ значение $\delta = L_t + 2\delta_w$ складывается из толщин листа L_t и двойного гидратного слоя $\delta_w = (M_w/\rho_w N_A)^{1/3} \approx 0.3$ нм

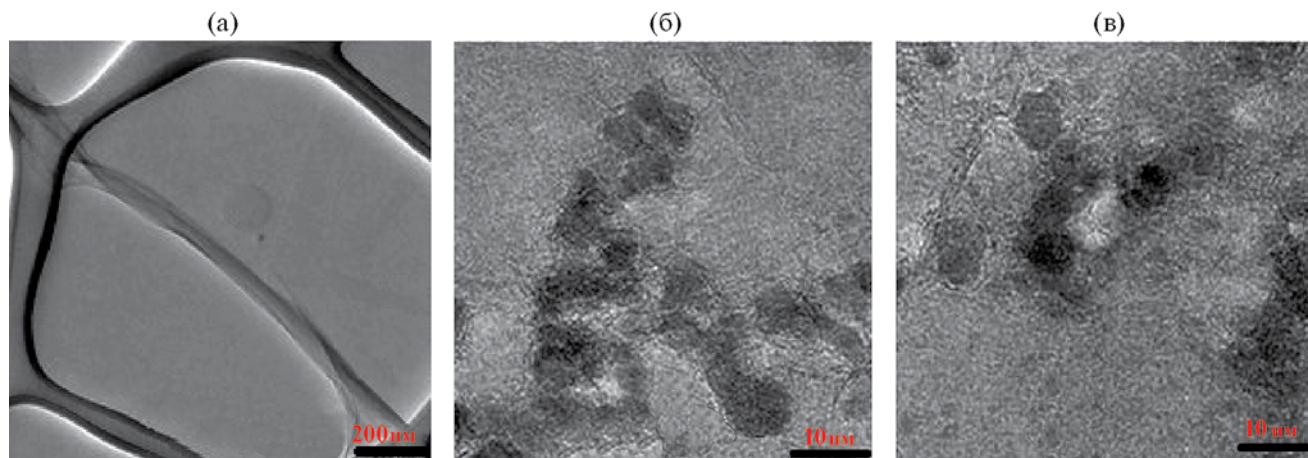


Рис. 2. Изображения листов ОГ (а) и его композитов с алмазами DNDZ– (б) и DNDZ+ (в) по данным ПЭМ.

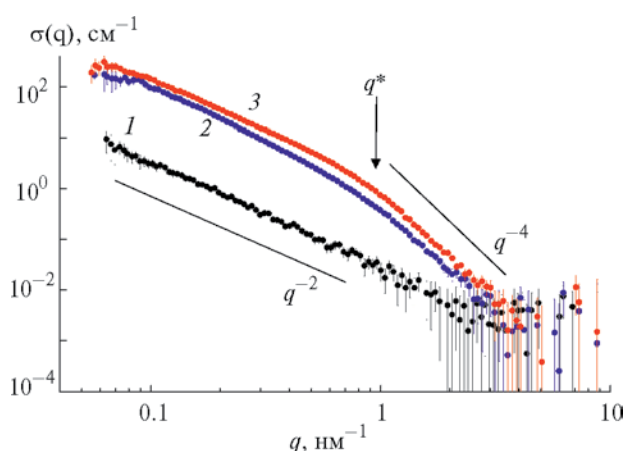


Рис. 3. Импульсные зависимости сечений рассеяния нейтронов $\sigma(q)$ в дисперсиях ОГ (1) и системах ОГ+DNDZ– и ОГ+DNDZ+ на водной основе (2, 3). Прямыми линиями показано поведение сечений $\sigma(q) \sim q^{-2}$ и q^{-4} . Отмечена точка кроссовера (q^*).

(N_A – число Авогадро) согласно плотности (ρ_w) и молекулярной массе (M_w) воды. Отсюда для листа ОГ получается оценка толщины $L_t = \delta - 2\delta_w \approx 0.4$ нм. В дисперсии ОГ алмазы по-разному влияют на контактное расстояние. При наличии частиц DNDZ– с отрицательным потенциалом (образец 2) расстояние $\delta \approx 1.1$ нм больше невозмущенного значения $\delta \approx 1.0$ нм, что указывает на связывание алмазов с листами ОГ, когда их отрицательный заряд увеличивается, а взаимное отталкивание усиливается. Положительно заряженные алмазы DNDZ+, притягивая к себе листы ОГ, способствуют их сближению на расстояние $\delta \approx 0.9$ нм меньше исходного.

Наряду с прямыми контактами (рис. 4), в дисперсиях обнаружены корреляции листов ОГ на большем расстоянии $\delta_{ef} = 2\pi/q \approx 2$ нм, согласно позиции пика, $q \approx 3$ нм⁻¹, на кривых сечений (рис. 5), что указывает на контакты волнистых участков поверхности листов с эффективным поперечным размером $\delta_{ef} > L_t$. Эффект наиболее выражен в дисперсии ОГ (образец 1) без

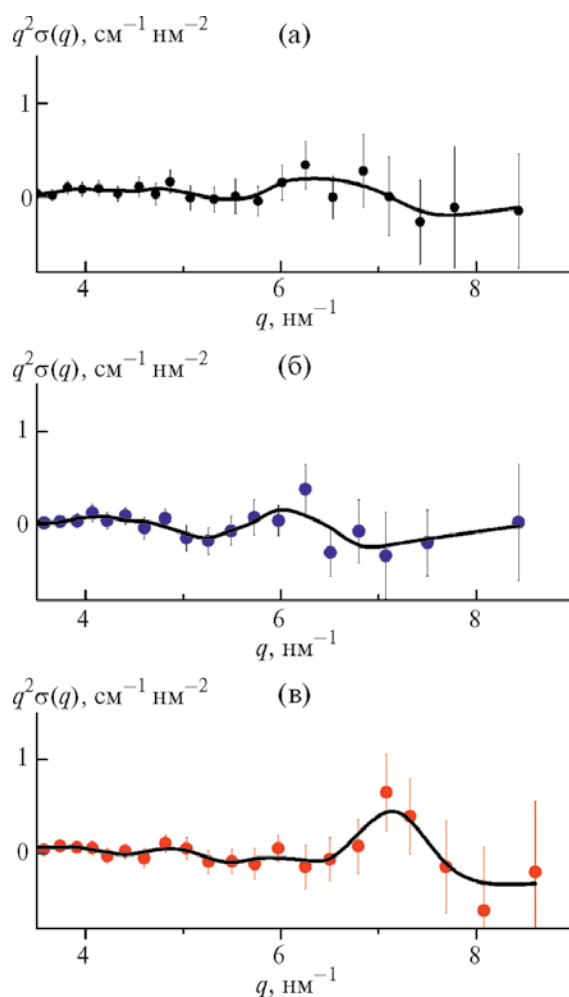


Рис. 4. Данные в представлении Кратки для дисперсии ОГ (а) и бинарных систем с алмазами DNDZ– и DNDZ+ (б, в) при импульсах $q > 3$ нм⁻¹. Линии – сплайн-функции экспериментальных данных.

других заметных особенностей в поведении сечения (рис. 5а) и менее проявлен в бинарных дисперсиях, где доминируют взаимодействия ОГ с алмазами (рис. 5б, в).

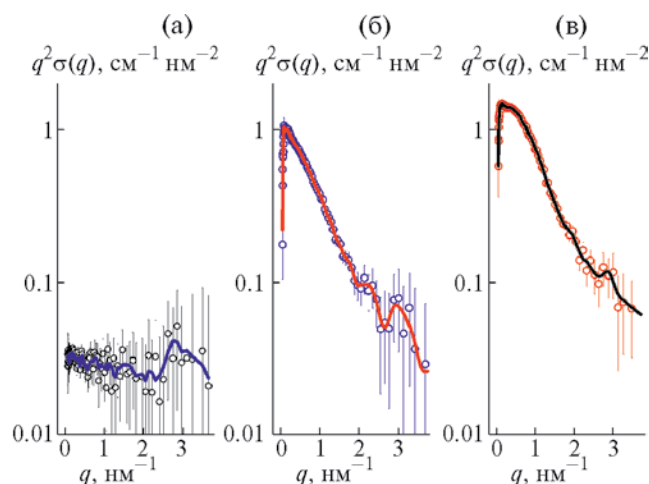


Рис. 5. Данные в представлении Кратки для дисперсии ОГ (а) и бинарных систем с алмазами DNDZ– и DNDZ+ (б, в) при импульсах $q \leq 3 \text{ nm}^{-1}$. Линии – сплайн-функции экспериментальных данных.

Данные для бинарной дисперсии (образец 2) демонстрируют дополнительный пик ($q \approx 2 \text{ nm}^{-1}$) (рис. 5б), отвечающий расстоянию между листами ОГ $\delta_L \approx 2\pi/q \approx \approx 3 \text{ nm}$, сопоставимому с диаметром частицы алмаза. Следовательно, алмазы DNDZ– связывают листы, сближая их в среднем на расстояние $\sim \delta_L$ (рис. 5б). Такая интеграция проявляется сильнее в дисперсии с разноименно заряженными компонентами (образец 3) ввиду их взаимного притяжения. Об этом свидетельствует значительный прирост сечения в области $q \leq 1 \text{ nm}^{-1}$ (рис. 5в), обусловленный образованием сборок, когда ОГ покрывает алмазы DNDZ+, так что поперечный размер сборок превышает их диаметр. При этом происходит изгиб листов, охватывающих алмазы, поэтому в образце 3 латеральный размер сборки ($\sim 40 \text{ nm}$) меньше чем в образце 2 ($\sim 70 \text{ nm}$) согласно позициям максимумов главных пиков ($0.15; 0.11 \text{ nm}^{-1}$) (рис. 5б, в).

Проведенное сопоставление результатов дает качественное представление о механизмах структурирования ОГ и его дисперсий с разными типами алмазов. Количественная информация следует из анализа данных с использованием модельных функций рассеяния (рис. 6).

В области $q < q^*$ сечения следуют общей зависимости

$$\sigma(q) = (A_F/q^2) \cdot \exp\left[-(qr_{gt})^2\right] \quad (1)$$

с параметрами аппроксимации (A_F , r_{gt}), приведенными в табл.2.

Согласно данным (рис. 6) при переходе от дисперсии ОГ к бинарным системам поведение сечений $\sim q^{-2}$ сохраняется, но поперечный размер (r_{gt}) и рассеивающая способность (A_F) наблюдаемых

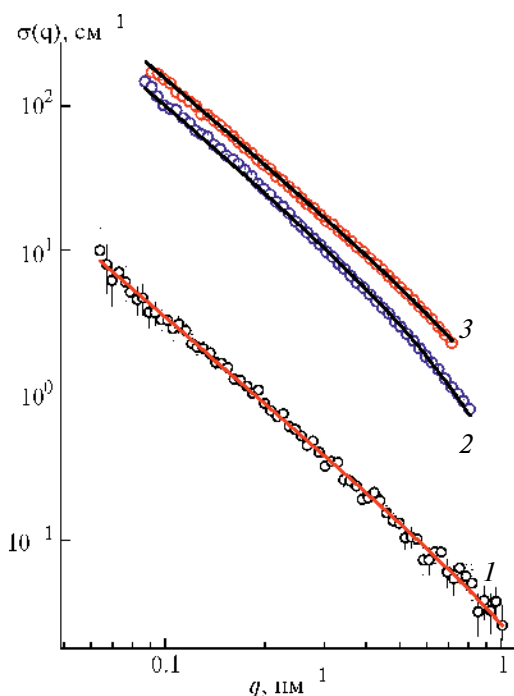


Рис. 6. Аппроксимация сечений рассеяния $\sigma(q)$ при импульсах ниже точки кроссовера в дисперсии ОГ (данные 1) и водных смесях ОГ с алмазами DNDZ– и DNDZ+ (данные 2 и 3) функцией (1)

частиц возрастают при степени увеличения до двух и пятидесяти раз соответственно (табл. 2). Несмотря на сильные различия характеристик, частицы в образцах имеют общую планарную геометрию и малый поперечный размер ($r_{gt} \leq 1 \text{ nm}$). Тот факт, что в бинарных дисперсиях он вдвое ниже радиуса алмаза $d_p/2 = 2.25 \text{ nm}$, означает формирование в них плоских сборок из листов ОГ, скрепленных алмазами, чему благоприятствует удельная площадь поверхности ОГ ($2418 \text{ m}^2/\text{г}$) [67] вшестеро выше, чем у алмазов ($\sim 400 \text{ m}^2/\text{г}$) [35]. Ранее [38], в водных дисперсиях наблюдали гибридные структуры ОГ с агрегатами алмазов, которые вообще склонны объединяться в цепные структуры за счет притяжения между разноименно заряженными гранями [36, 68, 69]. В данных экспериментах, при тонком диспергировании ОГ в воде (рис. 6, табл. 2), алмазы (агрегаты) внедряются между листами ОГ. Алмазный монослой связывает их посредством электростатических сил, гидрофобных взаимодействий, ионных групп (Н, ОН, СООН), т.е. образуются сборки с поперечным радиусом инерции $r_{gt} \leq R_d/2$. Альтернативный вариант без интеркаляции – листы, с обеих сторон покрытые алмазами, противоречит данным (табл. 2). Тогда при той же пропорции компонент поперечный размер наблюдаемых объектов (листов с алмазами) был бы вдвое выше, $r_{gt} \sim R_d$. С учетом этих соображений последующий анализ данных для ОГ исходного и интеркалированного алмазами основывался на модели планарных частиц (тонких дисков).

Рассеяние нейтронов на дисперсии ОГ

Данные для дисперсии ОГ (рис. 6) подчинялись модельной функции (1) с параметрами (A_F , r_{gt}), указанными в табл. 1. Функция (1) представляет собой сечение $\sigma(q) = \sigma_0 F^2(q)$, где $\sigma_0 = \sigma(q \rightarrow 0)$ – его предел при малых импульсах. Использован квадрат форм-фактора дисков $F^2(q) = [2/(qR_d)^2] \exp[-(q\delta_d)^2/12]$ толщиной много меньше радиуса ($\delta_d \ll R_d$) при $qR_d \gg 1$, $q\delta_d \ll 1$. Здесь первый множитель характеризует рассеяние в пределе тонких дисков, $[2 - J_1(2qR_d)/(2qR_d)]/(qR_d)^2 \approx 2/(qR_d)^2$, $qR_d \gg 1$, второй множитель, $\exp[-(q\delta_d)^2/12]$, учитывает их поперечный радиус инерции $r_{gt} = \delta_d/\sqrt{12}$ [51, 52].

Отсюда ясно, каким образом измеряемый параметр $A_F = 2\sigma_0/R_d^2 = 2\pi(\Delta K)^2 \phi \delta_d$ связан с сечением рассеяния $\sigma_0 = (\Delta K)^2 \phi \delta_d$ на частицах в форме дисков каждый объемом $\phi \delta_d R_d^2$ с учетом их фактора контраста (ΔK) и объемной доли (ϕ) в дисперсии. Значение A_F (табл. 2), как и величина r_{gt} , может служить для определения толщины частиц, $\delta_d = r_{gt} \sqrt{12} = A_F/2\pi(\Delta K)^2 \phi$. Здесь важно учитывать, что экспериментальные параметры (r_{gt} , A_F) содержат также информацию о контактах листов ОГ и отклонениях их геометрии от плоской.

Согласно данным при больших импульсах (рис. 4), листы ОГ контактируют на минимальном расстоянии ~ 1 нм, что соответствует их толщине $L_t \sim 0.4$ нм близкой к оценке $L_t = 2/(S_{sp}\rho_{go}) = 0.46$ нм из плотности и удельной площади поверхности ОГ ($\rho_{go} = 1.8$ г/см³, $S_{sp} = 2418$ м²/г) [67], подтвержденной данными АСМ [70]. В приближении однородного слоя лист имеет поперечный радиус инерции атомного масштаба, $r_{gt} = L_t/\sqrt{12} \approx 0.13$ нм. Это вчетверо меньше измеренного значения $r_{gt} = 0.54$ нм (табл. 2). Ему соответствует слой толщиной $L_F = r_{gt} \sqrt{12} \approx 1.87$ нм $> L_t$. Такое значение L_F может быть связано как с агрегацией, так и с волнистостью листов.

Контакты частиц ОГ при сближении на расстояние $\delta_{ef} \approx 2$ нм $\approx L_F$, действительно, регистрировались (рис. 5). Выяснить, что представляют собой эти частицы, позволяет параметр $A_{F1} = 2\pi(\Delta K_{go})^2 \phi_1 L_1 = 0.0327$ см⁻¹ нм⁻² (табл. 2). Он зависит от фактической толщины частицы L_1 , фактора ее контраста в воде ΔK_{go} , объемной доли $\phi_1 = C_{lgo}/\rho_{go} = 0.00667$ при массовой концентрации $C_{lgo} = 1.2\%$ и плотности $\rho_{go} = 1.8$ г/см³ [67]. Для ОГ значение $\Delta K_{go} = [K_{go} - K_w] = 5.732 \cdot 10^{10}$ см⁻¹ рассчитано из плотности длины когерентного рассеяния $K_{go} = b_m/v_m$ для суммы длин рассеяния ядер С₂О-группы, $b_m = 2b_C + b_O$, с атомным весом A_{C2O} и объемом $v_m = A_{C2O}/(\rho_{go}N_A)$, где N_A – число Авогадро, за вычетом плотности длины рассеяния для воды $K_w = -0.56 \cdot 10^{10}$ см⁻² [71]. Как выяснилось, фактическая толщина пленки ОГ составила ~ 2 атомных диаметра, $L_1 = A_{F1}/2\pi\phi_1(\Delta K_{go})^2 = 0.24 \pm 0.01$ нм, т.е. соответствовала остоу листа ОГ без поверхностных групп. Таким образом, ОГ находился в воде в виде гофрированных листов с отклонением от центральной плоскости на расстояние $\sim L_F/2 \sim 1$ нм.

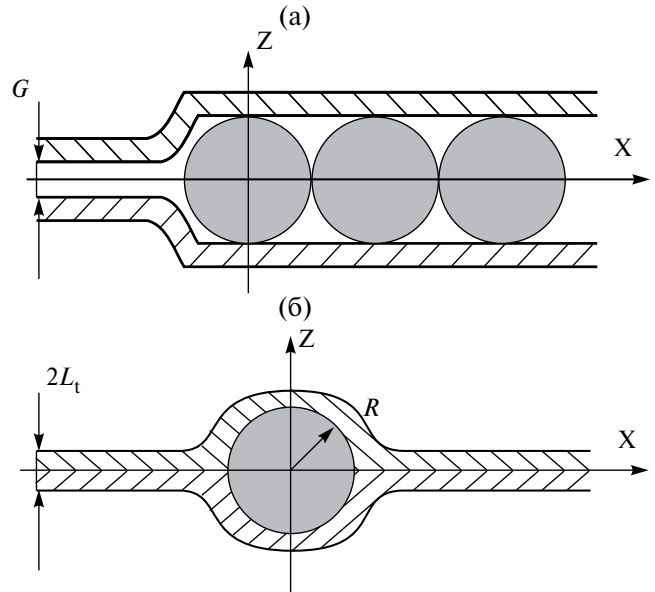


Рис. 7. Сборки ОГ с алмазами DND Z– и DND Z+ (а, б). Обозначения: G – зазор между листами ГО, $2L_t$ – толщина слоя листов, R – радиус частицы алмаза.

Структуры дисперсий ОГ с алмазами по данным рассеяния нейтронов

Как отмечалось выше, в бинарных системах у частиц параметр $r_{gt} \sim 1$ нм, в 1.5–2 раза выше, чем в дисперсии ОГ (табл. 2). Их поперечный размер $r_{gt} \sqrt{12} \sim d_p$ сопоставим с диаметром частиц алмаза, и, следовательно, это листы ОГ, связанные через слой алмазных частиц (рис. 7). Толщина таких сборок зависит от пропорции и упаковки компонентов, и в образце 2 она выше, чем в образце 3, ввиду взаимного отталкивания компонентов (табл. 2).

В качестве альтернативы выбранной модели (рис. 7) рассматривали водную смесь компонентов с функцией рассеяния $\sigma(q) = A_{go}/q^2 + A_d/q^{D_{fd}}$, где первое слагаемое относилось к ОГ, второе – к алмазным агрегатам с фрактальной размерностью $D_{fd} \sim 2.3$ как у аналогичных структур в воде [36, 68, 69]. Данные для образца 2 сильнее, чем для образца 3, отклонялись от закона рассеяния $\sim 1/q^2$ (рис. 5), поэтому анализировали кривую сечения для образца 2, приближая ее аддитивной функцией рассеяния в интервале $q = 0.08–0.8$ нм⁻¹. Однако параметр A_d оказался отрицательным. Следовательно, образец 2 не содержал свободных агрегатов. Таким образом, модель интеркаляции нашла подтверждение.

Структуру частиц в бинарных дисперсиях определяли в рамках моделей (Рис. 7) с помощью характеристик (A_F , r_{gt}), найденных из данных при $q < q^*$, и параметров сечений при $q > q^*$ (Рис. 8), когда вклады компонент разделялись,

$$\sigma(q) = A/q^2 + B/q^4. \quad (2)$$

Таблица 2. Параметры аппроксимации данных функциями (1, 2)

Образец	$A_F, \text{см}^{-1}\text{нм}^{-2}$	$R_{gt}, \text{нм}$	$A, \text{см}^{-1}\text{нм}^{-2}$	$B, \text{см}^{-1}\text{нм}^{-4}$
1, ОГ	0.0327 ± 0.0004	0.54 ± 0.07	0.024 ± 0.002	—
2, ОГ+DNDZ—	0.96 ± 0.01	1.10 ± 0.02	0.027 ± 0.007	0.33 ± 0.02
3, ОГ+DNDZ+	1.47 ± 0.01	0.71 ± 0.01	—	0.75 ± 0.01

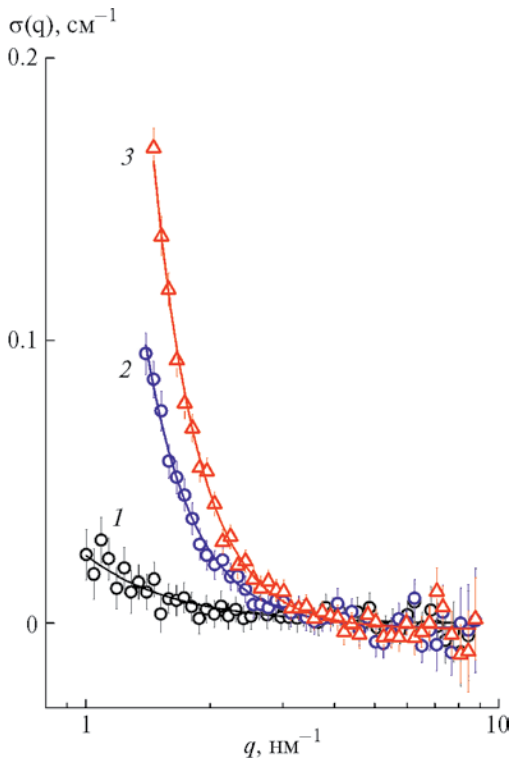


Рис. 8. Аппроксимация сечений рассеяния $\sigma(q)$ водных дисперсий ОГ (1) и его смесей (2, 3) с алмазами DNDZ— и DNDZ+ функцией (2) при больших импульсах.

Здесь коэффициенты A, B характеризуют рассеяние от планарных и глобулярных фракций в дисперсиях (табл. 2).

В образце 1 глобулярные структуры отсутствовали ($B_1 = 0$), наблюдалось рассеяние от фрагментов листов ОГ по закону A_1/q^2 (рис. 8, табл. 2).

В образце 2 детектировали рассеяние от планарных (ОГ) и глобулярных (DNDZ—) частиц (рис. 8, табл. 2). Доли ОГ ($C_{FGO} = C_{2go}$) и алмазов ($C_{FDND} = C_{2d}$) в общей концентрации $C_{FT} = C_t = C_{2go} + C_{2d} = 2.4$ масс. % составили: $C_{2go} = C_{lgo}(A_2/A_1) = 1.35 \pm 0.37$ масс. %, $C_{2d} = C_t - C_{2go} = 1.05 \pm 0.37$ масс. % (табл. 1). При этом расчетный коэффициент $B_{2c} = 2\pi S_{2d}(\Delta K_d)^2 = 0.37 \text{ см}^{-1}\text{нм}^{-4}$, пропорциональный площади поверхности алмазов (S_{2d}) вполне соответствовал измеренному значению (табл. 2), что повысило точность определения $C_{FDND} = C_{2d} = 1.05 \pm 0.26\%$ (табл. 1).

В образце 2 эффективная толщина сборок $L_2 = r_{gt2} \cdot \sqrt{12} = 3.81 \pm 0.07 \text{ нм} \leq d_p$, оцененная

из поперечного радиуса инерции $r_{gt2} = 1.10 \pm 0.02 \text{ нм}$ как для однородного слоя, была меньше диаметра алмазов в согласии с моделью (рис. 7а). В ней зазор между листами варьировался в плоскости сборки от диаметра алмазов $d_p = 4.5 \text{ нм}$ в областях с агрегатами до значения $G = 2.1 \pm 0.1 \text{ нм} < d_p$ на свободных участках.

В сборках при плотной упаковке алмазных частиц в агрегатах на одну алмазную частицу с каждой стороны приходилась площадь листа $s_1 = \pi R^2/\beta$ с учетом коэффициента заполнения поверхности $\beta = 0.906$ проекциями частиц радиусом R на плоскость листа. Суммарно у агрегатов площадь покрытия по обе стороны сборок составила $S_d = 2s_1 N_d$ при количестве алмазов $N_d = C_{2d}/(\rho_d v_d) = 6.3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, заданным концентрацией C_{2d} , плотностью $\rho_d = 3.5 \text{ г/см}^3$, объемом алмаза $v_d = (4\pi/3) R^3 = 48 \text{ нм}^3$. Свободную площадь ОГ по обе стороны сборок $S_F = S_t - S_d$ находили из полной односторонней площади ОГ, $S_t = (1/2) C_{2go}/(\rho_{go} L_t)$ за вычетом S_d при известной концентрации C_{2go} , плотности ρ_{go} , толщине L_t листов ОГ.

Для сборки (рис. 7а) с расчетными факторами нейтронного контраста для ОГ и алмазов, $\Delta K_{go} = 5.73 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ и $\Delta K_d = 12.23 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$, относительно легкой воды, расстоянием между листами ($2R = d_p$) на участках с агрегатами и зазором (G) на свободных участках вычислили квадрат поперечного радиуса инерции для плотности длины рассеяния

$$r_{gtm}^2 = (2/V_s) \int \Delta K(z, \rho) z^2 dv = (I_1 + I_2 + I_3)/V_s. \quad (3)$$

Интегрировали квадрат поперечной координаты (z) элемента сборки объемом (dv) с весом фактора контраста $\Delta K(z, \rho)$, зависящего от поперечной координаты z и радиуса $\rho(x, y)$ в плоскости, по половине сборки симметричной относительно центральной плоскости ($z = 0$) (рис. 7а) для ОГ на свободных участках (I_1) и в области покрытия (I_2), для алмазов (I_3), $I_1 = (2/3) \Delta K_{go} S_F [(L_t + G/2)^3 - (G/2)^3]$, $I_2 = (2/3) \Delta K_{go} S_d [(R + L_t)^5 - R^5]$, $I_3 = (1/5) \Delta K_d R^5 v_d N_d$. Сумму интегралов нормировали на величину $V_s = \int \Delta K(z, \rho) dv = 2\Delta K_{go} S_t L_t + \Delta K_d v_d N_d$.

Из (3) для измеренного значения $r_{gt}^2 = 1.21 \pm 0.04 \text{ нм}^2$ определили зазор $G = 2.1 \pm 0.1 \text{ нм}$ между листами ОГ на свободных участках сборок (рис. 7а). В приближении однородного слоя такие сборки имели эффективную толщину $L_2 = r_{gt} \sqrt{12} = 3.81 \pm 0.07 \text{ нм}$, на 30% меньше своего габаритного размера $L_{2max} = (d_p + 2L_t) = 5.4 \text{ нм}$. В дисперсии при

сближении на расстояние $L_{2\max}$ сборки могли формировать кластеры с некоторым числом агрегации (n_2).

Это число оценивали из коэффициента $A_{F2} = 2(\Delta K_2)^2 \varphi_2 n_2 (V_{2A}/R_{2A}^2)$. Он включал фактор контраста (ΔK_2), объемную долю (φ_2), число (n_2) сборок в кластере, объем сборки (V_{2A}), нормированный на квадрат ее радиуса (R_{2A}). Из расчетного отношения $V_{2A}/R_{2A}^2 \approx 10.5$ нм получается эффективная толщина сборки $L_{2A} = (V_{2A}/\pi R_{2A}^2) \approx 3.3$ нм в приближении однородного круглого диска, что на 13% меньше оценки $L_{2g} = r_{gt2} \cdot \sqrt{12} = 3.81 \pm 0.07$ нм через поперечный радиус инерции. Следует пояснить, что величина L_{2A} , найденная для распределения компонент (концентрации C_{2go}, C_{2d}) с разными факторами контраста в сборке при учете дистанции между листами, покрывающими алмазы, зазора между листами на свободных участках ($G = 2.1 \pm 0.1$ нм), является более точным приближением, чем грубая оценка $L_{2g} = r_{gt2} \cdot \sqrt{12}$ для слоя однородного материала.

Число агрегации $n_2 \approx 2.0$ оценили из параметра $A_{F2} = 2\pi(\Delta K_2)^2 \varphi_2 (n_2 L_{2A})$ (табл. 2), зависевшего от объемной доли $\varphi_2 = (G + 2L_t)S_F + 2(R + L_t)S_d = 0.027$, фактора контраста сборок $\Delta K_2 = [\Delta K_{go} C_{2go}/\rho_{go} + \Delta K_d C_{2d}/\rho_d]/\varphi_2 = 2.94 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$.

Одноименно заряженные компоненты (ОГ, DNDZ-) формировали планарные сборки из двух листов ОГ, связанных через частицы алмаза, при сближении листов на свободных участках с зазором порядка величины радиуса алмаза. Сборки были хорошо диспергированы в воде и слабо агрегированы в виде пар.

Структурирование было сильно выражено в образце 3 с разноименно заряженными частицами ОГ и DNDZ+. Компоненты взаимно притягивались, что вело к коагуляции, когда при высоких импульсах сечение следовало закону $\sim B_3/q^4$, рассеяния характерного для ОГ не наблюдалось ($A_3 = 0$) (рис. 8, табл. 2). В этих условиях ОГ плотно покрывал алмазы согласно модели сборок (Рис. 7б). В них алмазы были заключены в сферические оболочки из ОГ, каждая площадью $4\pi(R + L_t/2)^2$, объемом $v_c = 4\pi L_t(R + L_t/2)^2$ при общей массе покрытия $C_{3gd} = [4\pi L_t(R + L_t/2)^2 \rho_{go}] N_d = C_{2d}(\rho_{go}/\rho_d)[3L_t(R + L_t/2)^2/R^3] = C_{3d} \cdot k_c$ пропорциональной доле алмазов с коэффициентом $k_c = 0.383$. Здесь число алмазных частиц $N_d = C_{3d}/(\rho_d v_d)$ было задано их содержанием C_{3d} , плотностью $\rho_d = 3.5 \text{ г/см}^3$, объемом частицы $v_d = 48 \text{ нм}^3$.

Правомерность модели (рис. 7б) подтверждена соответствием измеренного коэффициента B_3 (табл. 2) расчетному значению $B_{3c} = B_{3cd} + B_{3goa}$ — сумме вкладов от алмазов в тонких оболочках ОГ и коагулированного ОГ из соединенных листов

$$B_{3cd} = 8\pi^2 R^2 [(\Delta K_d - \Delta K_{go})^2 + (\Delta K_{go})^2 (1 + L_t / R^2) + 2\Delta K_{go} (\Delta K_d - \Delta K_{go}) (1 + L_t / R)] N_d, \quad (4)$$

$$B_{3goa} = 2\pi S_{goa} (\Delta K_{go})^2.$$

Здесь $S_{goa} = S_{tc} - S_{gd}$ — площадь внешней поверхности сборок для ОГ вне оболочек, $S_{tc} = C_{2go}/(\rho_{go} L_t)$ и $S_{gd} = 4\pi(R + L_t/2)^2 N_d$ — односторонние общие площади коагулировавших листов и фрагментов ОГ в оболочках.

Величины $B_{3cd} = 0.37 \text{ см}^{-1} \text{ нм}^{-4}$, $B_{3goa} = 0.39 \text{ см}^{-1} \text{ нм}^{-4}$ вычислили для концентраций ОГ и алмазов, $C_{FGO} = C_{3go} = 1.80 \pm 0.03\%$, $C_{FDND} = C_{3d} = 0.60 \pm 0.03\%$, найденных ниже из анализа данных при $q = 0.08 - 0.8 \text{ нм}^{-1}$ (Табл. 2). Коэффициент $B_{3c} = 0.77 \text{ см}^{-1} \text{ нм}^{-4}$ хорошо согласуется с измеренным значением $B_3 = 0.75 \pm 0.01$, что свидетельствует о справедливости модели (табл. 2).

Детальную информацию получили из данных (рис. 6), приближенных функцией (1) с параметрами (A_{F3}, r_{gt3}) (табл. 2). В сравнении с частицами ОГ+DNDZ-, рассеивающая способность (A_{F2}) плотных сборок ОГ+DNDZ+ была в полтора раза выше при поперечном радиусе инерции r_{gt3} и эффективной толщине $L_{A3} = r_{gt3} \cdot \sqrt{12} = 2.47 \pm 0.05$ нм меньшими на 30% (рис. 7б).

Для сборок (рис. 7б) рассчитали квадрат поперечного радиуса инерции через интегралы In_{1-4} по структурным элементам сборки с известными факторами контраста,

$$r_{gtc}^2 = (2 / V_s) \int \Delta K(z, \rho) z^2 dv = In_1 - In_2 + In_3 + In_4 / [Y + (\Delta K_d / \Delta K_{go})] \quad (5)$$

где $Y = (C_{3go}/C_{3d})(\rho_d/\rho_{go})$ — отношение объемов компонент,

$$In_1 = Y(L_t^2/3), In_2 = (L_t^3/R)(1 + L_t/2R)^2, In_3 = (R^2/5)(1 + L_t/R)^5, In_4 = (R^2/5)[(\Delta K_d/\Delta K_{go}) - 1].$$

Из (5) для измеренного $r_{gt}^2 = 0.50 \pm 0.1 \text{ нм}^2 = r_{gtc}^2$ был найден параметр $Y = 5.85 \pm 0.36$, отношение $C_{3go}/C_{3d} = 3.01 \pm 0.19$ и значения концентраций, $C_{3go} = 1.80 \pm 0.03\%$, $C_{3d} = 0.60 \pm 0.03\%$.

При данной пропорции, $C_{3go} : C_{3d} = 3 : 1$, для связывания ОГ в гибридные структуры в объемной доле твердой фазы достаточно всего $\sim 15\%$ частиц DNDZ+. В среднем на алмаз в сборке приходится односторонняя площадь ОГ $\sim 300 \text{ нм}^2$, а средняя дистанция между соседними частицами алмаза $\sim 18 \text{ нм}$ вчетверо больше их диаметра.

Для гибридных структур ОГ+DNDZ+ характерна плотная упаковка. При концентрации твердой фракции 2.4 масс. % они занимают малый

объем $\varphi_3 = 0.012$, имеющий довольно высокий контраст в воде $\Delta K_3 [\Delta K_{go}(C_{3go}/\rho_{go}) + \Delta K_d(C_{3d}/\rho_d)] / \varphi_3 = 6.683 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Исходя из этих характеристик и параметра $A_{F3} = 2(\Delta K_3)^2 \varphi_3 n_3 (V_{3A}/R_{3A}^2)$, оценивали среднее число сборок в кластере $n_3 \approx 3.3$ при найденном расчетном отношении объема сборки к квадрату ее радиуса, $V_{3A}/R_{3A}^2 \approx 4.2 \text{ нм}$. Поперечный размер гибридной сборки в приближении однородного слоя составил $L_{3A} = (V_{3A}/\pi R_{3A}^2) \approx 1.3 \text{ нм}$, что ~ 2.5 раза меньше, чем у сборки ОГ+DNDZ-. Числа агрегации ($\sim 2-3$) различаются меньше, поскольку определяются внешними контактами листов ОГ и менее зависимы от алмазов внутри.

В итоге проведенного анализа данных рассеяния нейтронов показано, что в бинарных дисперсиях ОГ с алмазами как с положительным, так и с отрицательным потенциалами, происходит упорядочение компонент посредством интеркаляции алмазов между листами ОГ с образованием слоистых частиц по двум моделям (рис. 7). При одноименных с ОГ потенциалах алмазы играют роль сшивок между листами, при разноименных потенциалах — плотно связываются с ними. Это в основном и предопределяет структуру формирующихся слоистыхборок — планарную геометрию и поперечный размер, пропорцию компонентов, взаимодействия в дисперсиях. Изученные механизмы структурирования бинарных систем представляются важными для конструирования функциональных материалов на основе графенов и производных при связывании с другими углеродными наночастицами.

Полученные результаты и построенные моделиборок ОГ и алмазов, различающихся знаками поверхностного потенциала (положительного, отрицательного), являются развитием представлений [34] и предшествующих работ о структурировании бинарных водных дисперсий ОГ и алмазов. В указанных работах были созданы предпосылки для решения структурных задач, связанных с выяснением механизмов и форм самоорганизации ОГ и алмазов, но не было найдено самих решений, приводящих к структурным моделям упаковки алмазов между листами ОГ, поскольку анализ опирался в основном на общие фрактальные модели, которые не вполне специфичны для изучаемых гибридных объектов и больше подходят для описания агрегатов (цепных, разветвленных) из наночастиц (алмазов). Существенным прогрессом данной работы является выбор базовой модели именно планарных структур, которая позволила описать как отдельные листы ОГ, так и их сборки с алмазами в результате подробного количественного анализа данных.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ результатов нейтронных экспериментов на водных дисперсиях ОГ и его комплексов с детонационными алмазами позволил выявить и сравнить

закономерности структурирования систем с одноименно и разноименно заряженными частицами при сильных различиях в их геометрии (планарной, глобулярной) и размерах, физико-химических и структурных свойствах.

Для дисперсии ОГ в воде установлено, что в ней преобладают отдельные листы, имеющие волнистость поверхности, измеряемую поперечным радиусом инерции $\sim 0.5 \text{ нм}$, когда эффективная толщина листа четырехкратно превышает его фактический поперечный размер.

В смеси ОГ с алмазами DNDZ-, несмотря на электростатическое отталкивание отрицательно заряженных компонент, образуются сборки из листов ОГ с плоскими алмазными агрегатами между ними как следствие склонности алмазов к ассоциации в водных средах и адсорбции на листы ОГ с высокой удельной площадью поверхности, в результате чего алмазы через водородные связи своих карбоксиллов с ионными группами ОГ скрепляют листы, зазор между которыми сужается до масштаба радиуса алмаза.

При переходе от алмазов DNDZ- к DNDZ+ электростатическое отталкивание компонент меняется на притяжение. Тогда для полной интеграции компонент достаточно $\sim 15\%$ алмазов DNDZ+ в объеме твердой фазы. Алмазы DNDZ+ покрываются оболочками ОГ, и при плотном соединении компонент образуются сборки меньшей средней толщины в отличие от разреженных структур ОГ+DNDZ-.

Результаты позволяют прогнозировать характер структурирования бинарных дисперсий, размеры гибридныхборок ОГ и алмазов в зависимости от пропорции ОГ и алмазов и от знака их заряда, что важно для функциональных применений такого рода объектов как наполнителей в мембранах для разделения газов и жидкостей, ионного транспорта и обмена в химических и биомедицинских технологиях, водородной энергетике.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Междисциплинарный ресурсный центр по направлению «Нанотехнологии» Ресурсного парка Санкт-Петербургского государственного университета за проведение электронной микроскопии образцов. Авторы благодарят Л.И. Лисовскую и И.Н. Иванову (ПИЯФ НИЦ КИ) за техническую помощь.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФ (грант 23-23-00129).

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. Горшков Н.В., Яковлева Е.В., Краснов В.В., Киселев Н.В., Артюхов Д.И., Артюхов И.И., Яковлев А.В. Электрод для суперконденсатора на основе электрохимически синтезированного многослойного оксида графена // Журн. Прикл. Химии. 2021. Т. 94. № 3. С. 388–396. <https://doi.org/10.31857/S0044461821030142>
2. Шаповалов С.С., Попова А.С., Иони Ю.В. Окисление дифенилацетиленов в присутствии гетерогенных углеродсодержащих катализаторов на основе палладия, графена и оксида графена // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 11. С. 1519–1522. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21110143>
3. Kumar A., Sharma K., Dixit A.R. A review on the mechanical properties of polymer composites reinforced by carbon nanotubes and graphene // Carbon Lett. 2021. V. 31. № 2. P. 149–165. <https://doi.org/10.1007/s42823-020-00161-x>
4. Li A., Zhang C., Zhang Y.-F. Thermal conductivity of graphene-polymer composites: Mechanisms, properties, and applications // Polymers. 2017. V. 9. № 9. P. 437. <https://doi.org/10.3390/polym9090437>
5. Hu Z., Tong G., Lin D., Chen C., Guo H., Xu J., Zhou L. Graphene-reinforced metal matrix nanocomposites – a review // Mater. Sci. Technol. 2016. V. 32. № 9. P. 930–953. <https://doi.org/10.1080/02670836.2015.1104018>
6. Voznyakovskii A.A., Vozniakovskii A.P., Kidalov S.V., Otvalko J., Neverovskaia A.Yu. Characteristics and mechanical properties of composites based on nitrile butadiene rubber using graphene nanoplatelets // J. Compos. Mater. 2020. V. 54. № 23. P. 3351–3364. <https://doi.org/10.1177/0021998320914366>
7. Ширинкина И.Г., Бродова И.Г., Распосиенко Д.Ю., Мурадымов Р.В., Елишина Л.А., Шорохов Е.В., Разоренов С.В., Гаркушин Г.В. Влияние добавки графена на структуру и свойства алюминия // Физика металлов и металловедение. 2020. Т. 121. № 12. С. 1297–1306. <https://doi.org/10.31857/S0015323021010113>
8. Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Колесников А.Ф., Чаплыгин А.В., Сахаров В.И., Лысенков А.С., Нагорнов И.А., Кузнецов Н.Т. Влияние добавки 2 об. % графена на теплообмен керамического материала в недорасширенных струях диссоциированного воздуха // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 12. С. 1839–1850. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22601523>
9. ISO/TR 19733:2019 Nanotechnologies — Matrix of properties and measurement techniques for graphene and related two-dimensional (2D) materials. <https://www.iso.org/standard/66188.html> (accessed on May 30, 2024).
10. Voznyakovskii A.P., Vozniakovskii A.A., Kidalov S.V. New way of synthesis of few-layer graphene nanosheets by the self propagating high-temperature synthesis method from biopolymers // Nanomaterials. 2022. V. 12. № 4. 657. <https://doi.org/10.3390/nano12040657>
11. Zhou L., Fox L., Wlodek M., Islas L., Slastanova A., Robles E., Bikondoa O., Harniman R., Fox N., Cattelán M., Briscoe W.H. Surface structure of few layer graphene // Carbon. 2018. V. 136. P. 255–261. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.04.089>
12. Um J.G., Jun Y.-S., Alhumade H., Krithivasan H., Lui G., Yu. A. Investigation of the size effect of graphene nanoplatelets (GnPs) on the anti-corrosion performance of polyurethane/GnP composites // RSC Adv. 2018. V. 8. № 31. P. 17091–17100. <https://doi.org/10.1039/C8RA02087F>
13. Eletskaia A.V. Phase change materials with enhanced thermal conductivity and heat propagation in them // Physchem. 2022. V. 2. № 1. P. 18–42. <https://doi.org/10.3390/physchem2010003>
14. Marcano D.C., Kosynkin D.V., Berlin J.M., Sinitskii A., Sun Z., Slesarev A., Alemany L.B., Lu W., Tour J.M. Improved synthesis of graphene oxide // ACS Nano. 2010. V. 4. № 8. P. 4806–4814. <https://doi.org/10.1021/nn1006368>
15. Сычев А.Е., Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноматериалов // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 2. С. 157–170.
16. Dikin D.A., Stankovich S., Zimney E.J., Piner R.D., Dommett G.H.B., Evmenenko G., Nguyen S.B.T., Ruoff R.S. Preparation and characterization of graphene oxide paper // Nature. 2007. V. 448. P. 457–460. <https://doi.org/10.1038/nature06016>
17. Возняковский А.А., Возняковский А.П., Кидалов С.В., Осипов В.Ю. Структура и парамагнитные свойства графеновых нанопластин, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из биополимеров // Журн. Структ. Химии. 2020. Т. 61. № 5. С. 869–878. https://doi.org/10.26902/JSC_id55453
18. Voznyakovskii A.P., Vozniakovskii A.A., Kidalov S.V. Phenomenological model of synthesis of few-layer graphene (FLG) by the selfpropagating hightemperature synthesis (SHS) method from biopolymers // Fuller. Nanotub. Carbon Nanostructures. 2022. V. 30. № 1. P. 59–65. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2021.1993831>

19. *Hummers W.S., Offeman R.E.* Preparation of graphitic oxide // *J. Am. Chem. Soc.* 1958. V. 80. № 6. P. 1339. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>
20. *Елецкий А.В., Искандарова И.М., Книжник А.А., Красилов Д.Н.* Графен: методы получения и теплофизические свойства // *УФН.* 2011. Т. 181. № 3. С. 233–268. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0181.201103a.0233>.
21. *Voznyakovskii A.P., Neverovskaya A.Yu., Vozniakovskii A.A., Kidalov S.V.* A quantitative chemical method for determining the surface concentration of stone-wales defects for 1D and 2D carbon nanomaterials // *Nanomaterials.* 2022. V. 12. № 5. P. 883. <https://doi.org/10.3390/nano12050883>
22. *Kidalov S., Voznyakovskii A., Vozniakovskii A., Titova S., Auchynnika Y.* The effect of few-layer graphene on the complex of hardness, strength, and thermo physical properties of polymer composite materials produced by digital light processing (DLP) 3D printing // *Materials.* 2023. V. 16. № 3. P. 1157. <https://doi.org/10.3390/ma16031157>
23. *Рунов В.В., Бугров А.Н., Смыслов Р.Ю., Копица Г.П., Ивановна Е.М., Павлова А.А., Фектистов А.* Магнитное рассеяние нейтронов в восстановленном оксиде графена // *Письма в ЖЭТФ.* 2021. Т. 113. № 5–6. С. 385–389. <https://doi.org/10.31857/S1234567821060057>
24. *Камзин А.С., Obaidat I.M., Козлов В.С., Воронина Е.В., Narayanaswamy V., Al-Omari I.A.* Наноккомпозиты оксид графена/оксид железа (GrO/FeOx) для биомедицины: синтез и исследования // *Физика твердого тела* 2021. Т. 63. № 6. С. 807–816. <https://doi.org/10.21883/FTT.2021.06.50944.004>
25. *Камзин А.С., Obaidat I.M., Козлов В.С., Воронина Е.В., Narayanaswamy V., Al-Omari I.A.* Магнитные наноккомпозиты оксид графена/магнетит + кобальтовый феррит (GrO/Fe₃O₄ + CoFe₂O₄) для магнитной гипертермии // *Физика твердого тела.* 2021. Т. 63. № 7. С. 900–910. <https://doi.org/10.21883/FTT.2021.07.51040.039>
26. *Singh N., Ansari J.R., Pal M., Das A., Sen D., Chattopadhyay D., Datta A.* Enhanced blue photoluminescence of cobalt-reduced graphene oxide hybrid material and observation of rare plasmonic response by tailoring morphology // *Appl. Phys. A.* 2021. V. 127. P. 568. <https://doi.org/10.1007/s00339-021-04697-1>
27. *Weir M.P., Johnson D.W., Boothroyd S.C., Savage R.C., Thompson R.L., Parnell S.R., Parnell A.J., King S.M., Rogers S.E., Coleman K.S., Clarke N.* Extrinsic wrinkling and single exfoliated sheets of graphene oxide in polymer composites // *Chem. Mater.* 2016. V. 28. № 6. P. 1698–1704. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04502>
28. *Meyer J.C., Geim A.K., Katsnelson M.I., Novoselov K.S., Booth T.J., Roth S.* The structure of suspended graphene sheets // *Nature.* 2007. V. 446. № 7131. P. 60–63. <https://doi.org/10.1038/nature05545>
29. *Shen X., Lin X., Yousefi N., Jia J., Kim J.-K.* Wrinkling in graphene sheets and graphene oxide papers // *Carbon.* 2014. V. 66. P. 84–92. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.08.046>
30. *Wang C., Liu Y., Lan L., Tan H.* Graphene wrinkling: formation, evolution and collapse // *Nanoscale.* 2013. V. 5. № 10. P. 4454–4461. <https://doi.org/10.1039/C3NR00462G>
31. *Hirata M.* Particle scattering function of a two-dimensional flexible macromolecule // *Polym. J.* 2013. V. 45. P. 802–812. <https://doi.org/10.1038/pj.2012.219>
32. *Ali J., Li Y., Shang E., Wang X., Zhao J., Mohiuddin M., Xia X.* Aggregation of graphene oxide and its environmental implications in the aquatic environment // *Chin Chem Lett.* 2023. V. 34. № 2. 107327. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2022.03.050>
33. *Mondal T., Ashkar R., Butler P., Bhowmick A.K., Krishnamoorti R.* Graphene nanocomposites with high molecular weight poly(ϵ -caprolactone) grafts: Controlled synthesis and accelerated crystallization // *ACS Macro Lett.* 2016. V. 5. № 3. P. 278–282. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.5b00930>
34. *Рабчинский М.К., Трофимук А.Д., Швидченко А.В., Байдакова М.В., Павлов С.И., Кириленко Д.А., Кульвелис Ю.В., Гудков М.В., Шиянова К.А., Коваль В.С., Петерс Г.С., Лебедев В.Т., Мельников В.П., Дидейкин А.Т., Брунков П.Н.* Влияние знака дзета-потенциала наноалмазных частиц на морфологию композитов графен-детонационный наноалмаз в виде суспензий и аэрогелей // *Журнал технической физики.* 2022. Т. 92. № 12. С. 1853–1868. <https://doi.org/10.21883/JTF.2022.12.53913.208-22>
35. *Vul A.Ya., Dideikin A.T., Aleksenskiy A.E., Baidakova M.V.* Detonation nanodiamonds. Synthesis, properties and applications. In: Williams O.A. (ed.) *Nanodiamond, RSC Nanoscience and Nanotechnology.* Cardiff: RSC Publishing. 2014.
36. *Vul A.Ya., Eidelman E.D., Aleksenski, A.E., Shvidchenko A.V., Dideikin A.T., Yuferev V.S., Lebedev V.T., Kulvelis Yu.V., Avdeev M.V.* Transition sol-gel in nanodiamond hydrosols // *Carbon.* 2017. V. 114. P. 242–249. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.12.007>
37. *Du X.M., Qi H.T., Li T.F., Chen D.F., Liu Y.T., Zhao T., Liu F.G., Sun K., Wang Z.J., Clemens D., Liu R.D., Zhang L., Kent B.* Small-angle neutron scattering characterization of graphene/Al nanocomposites // *Dig. J. Nanomater. Biostructures.* 2019. V. 14. № 2. P. 329–335.
38. *Tomchuk O.V., Avdeev M.V., Dideikin A.T., Vul' A.Y., Aleksenskii A.E., Kirilenko D.A., Ivankov O.I., Soloviov D.V., Kuklin A.I., Garamus V.M., Kulvelis Y.V., Aksenov V.L., Bulavin L.A.* Revealing the structure of composite nanodiamond–graphene oxide aqueous dispersions by small-angle scattering // *Diam. Relat.*

- Mater. 2020. V. 103. P. 107670.
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.107670>
39. Lobanova M.S., Postnov V.N., Melnikova N.A., Novikov A.G.; Murin I.V. Aquivion-based composite membranes with nanosized additives // Mosc. Univ. Chem. Bull. 2020. V. 75. P. 121–124.
<https://doi.org/10.3103/S0027131420020066>
 40. Choi B.G., Hong J., Park Y.C., Jung D.H., Hong W.H., Hammond P.T., Park H.S. Innovative polymer nanocomposite electrolytes: Nanoscale manipulation of ion channels by functionalized graphenes // ACS Nano. 2011. V. 5. P. 5167–5174.
<https://doi.org/10.1021/nn2013113>
 41. Aleksenskii A.E., Chizhikova A.S., Kuular V.I., Shvidchenko A.V., Stovpiaga E.Yu., Trofimuk A.D., Tudupova B.B., Zhukov A.N. Basic properties of hydrogenated detonation nanodiamonds // Diam. Relat. Mater. 2024. V. 142. P. 110733.
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.110733>
 42. Kulvelis Yu.V., Rabchinskii M.K., Dideikin A.T., Trofimuk A.D., Shvidchenko A.V., Kirilenko D.A., Gudkov M.V., Kuklin A.I. Small-angle neutron scattering study of graphene-nanodiamond composites for biosensor and electronic applications // J. Surf. Investig. 2021. V. 15. № 5. P. 896–898.
<https://doi.org/10.1134/S1027451021050062>
 43. Titelman G.I., Gelman V., Bron S., Khalfin R.L., Cohen Y., Bianco-Peled H. Characteristics and microstructure of aqueous colloidal dispersions of graphite oxide // Carbon. 2005. V. 43. № 3. P. 641–649.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.10.035>
 44. Trofimuk A.D., Kirilenko D.A., Kukushkina Yu.A., Tomkovich M.V., Stovpiaga E.Yu., Kidalov S.V., Dideikin A.T. Structure and properties of self-assembled graphene oxide -detonation nanodiamond composites // Fuller. Nanotub. Carbon Nanostructures. 2024. P. 1–9.
<https://doi.org/10.1080/1536383X.2024.2340022>
 45. Aleksenskii A.E. Technology of preparation of detonation nanodiamond, in: A.Y. Vul, O.A. Shenderova (ed.), Detonation Nanodiamonds: Science and Applications, 1st ed. Singapore: Pan Stanford Publishing. 2014. P. 37–73.
 46. Aleksenskiy A.E., Eydelman E.D., Vul' A.Ya. Deagglomeration of detonation nanodiamonds // Nanosci. Nanotechnol. Lett. 2011. V. 3. № 1. P. 68–74.
<https://doi.org/10.1166/nnl.2011.1122>
 47. Williams O.A., Hees J., Dieker C., Jager W., Kirste, L., Nebel C.E. Size-dependent reactivity of diamond nanoparticles // ACS Nano. 2010. V. 4. P. 4824–4830.
<https://doi.org/10.1021/nn100748k>
 48. Kuklin A.I., Ivankov A.I., Soloviov D.V., Rogachev A.V., Kovalev Y.S., Soloviev A.G., Islamov A.K., Balasoiu M., Vlasov A.V., Kutuzov S.A. High-throughput SANS experiment on two-detector system of YuMO spectrometer // J. Phys. Conf. Ser. 2018, V. 994. P. 012016.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/994/1/012016>
 49. Kuklin A.I., Ivankov O.I., Rogachev A.V., Soloviov D.V., Islamov A.K., Skoi V.V., Kovalev Y.S., Vlasov A.V., Ryzhikau Y.L., Soloviev A.G., Kucerka N., Gordeliy V.I. Small-angle neutron scattering at the pulsed reactor IBR-2: Current status and prospects // Crystallogr. Rep. 2021. V. 66. P. 231–241.
<https://doi.org/10.1134/S1063774521020085>
 50. Soloviev A.G., Solovjeva T.M., Ivankov O.I., Soloviov D.V., Rogachev A.V., Kuklin A.I. SAS program for two-detector system: Seamless curve from both detectors // J. Phys. Conf. Ser. 2017. V. 848. P. 012020.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/848/1/012020>
 51. Сверхун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М. «Наука», 1986, 280 с.
 52. Nallet F. De l'intensite a la structure en phisico-chimie des milieux disperses. J. Phys. IV France. 1999. V. 9. Pr.1-95-Pr1-107.
<https://doi.org/10.1051/jp4:1999107>
 53. Rabchinskii M.K., Ryzhkov S.A., Gudkov M.V., Baidakova M.V., Saveliev S.D., Pavlov S.I., Shnitov V.V., Kirilenko D.A., Stolyarova D.Yu., Lebedev A.M. Unveiling a facile approach for large-scale synthesis of N-doped graphene with tuned electrical properties // 2D Mater. 2020. V. 7. P. 045001.
<https://doi.org/10.1088/2053-1583/ab9695>
 54. Rabchinskii M.K., Shnitov V.V., Dideikin A.T., Aleksenskii A.E., Vul' S.P., Baidakova M.V., Pronin I.I., Kirilenko D.A., Brunkov P.N., Weise J., Molodtsov S.L. Nanoscale perforation of graphene oxide during photoreduction process in the argon atmosphere // J. Phys. Chem. C 2016. V. 120. № 49. P. 28261–28269.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b08758>
 55. Prodan D., Moldovan M., Furtos G., Sarosi C., Filip M., Perhaita I., Carpa R., Popa M., Cuc S., Varvara S., Popa D. Synthesis and characterization of some graphene oxide powders used as additives in hydraulic mortars // Appl. Sci. 2021. V. 11. № 23. P. 11330.
<https://doi.org/10.3390/app112311330>
 56. Verma S., Dutta R.K. A facile method of synthesizing ammonia modified graphene oxide for efficient removal of uranyl ions from aqueous medium // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 77192–77203.
<https://doi.org/10.1039/C5RA10555B>
 57. Aziz M., Halim F.S.A., Jaafar J. Preparation and characterization of graphene membrane electrode assembly // Jurnal Teknologi 2014. V. 69. № 9. P. 11–14.
<https://doi.org/10.11113/jt.v69.3388>
 58. Aliyev E., Filiz V., Khan M.M., Lee Y.J., Abetz C., Abetz V. Structural characterization of graphene oxide: surface functional groups and fractionated oxidative debris // Nanomaterials 2019. V. 9. № 8. P. 1180.
<https://doi.org/10.3390/nano9081180>
 59. Emiru T.F., Ayele D.W. Controlled synthesis, characterization and reduction of graphene oxide: A convenient method for large scale production // Egypt.

- J. Basic Appl. Sci. 2017. V. 4. № 1. P. 74–79.
<https://doi.org/10.1016/j.ejbas.2016.11.002>
60. Lewandowska K., Rosiak N., Bogucki A., Cielecka-Piontek J. Tuning electronic and magnetic properties in graphene oxide – porphyrins complexes // OSF Preprints 2019.
<https://doi.org/10.31219/osf.io/jqapg>
 61. Surekha G., Krishnaiah K.V., Ravi N., Suvarna R.P. FTIR, Raman and XRD analysis of graphene oxide films prepared by modified Hummers method // J. Phys. Conf. Ser. 2020. V. 1495. P. 012012.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1495/1/012012>
 62. Shiyanova K.A., Gudkov M.V., Rabchinskii M.K., Sokura L.A., Stolyarova D.Y., Baidakova M.V., Shashkin D.P., Trofimuk A.D., Smirnov D.A., Komarov I.A., Timofeeva V.A., Melnikov V.P. Graphene oxide chemistry management via the use of KMnO₄/K₂Cr₂O₇ oxidizing agents // Nanomaterials 2021. V. 11. № 4. P. 915.
<https://doi.org/10.3390/nano11040915>
 63. Çiplak Z., Yildiz N., Çalimli A. Investigation of graphene/Ag nanocomposites synthesis parameters for two different synthesis methods // Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct. 2015. V. 23. № 4. P. 361–370.
<https://doi.org/10.1080/1536383X.2014.894025>
 64. Peressut A.B., Virgilio M.D., Bombino A., Latorrata S., Muurinen E., Keiski R.L., Dotelli G. Investigation of sulfonated graphene oxide as the base material for novel proton exchange Membranes // Molecules 2022. V. 27. № 5. 1507.
<https://doi.org/10.3390/molecules27051507>
 65. Alussail F.A. Synthesis and characterization of reduced graphene oxide films. A thesis, University of Waterloo, Canada, 2015. UWSpace, <https://uwspace.uwaterloo.ca/handle/10012/9202> (accessed on July 12, 2024).
 66. Zahid M., Khalid T., Rehan Z.A., Javed T., Akram S., Rashid A., Mustafa S.K., Shabbir R., Mora-Poblete F., Asad M.S., Liaquat R., Hassan M.M., Amin M.A., Shakkor H.A. Fabrication and characterization of sulfonated graphene oxide (SGO) doped PVDF nanocomposite membranes with improved anti-biofouling performance // Membranes 2021. V. 11. № 10. P. 749.
<https://doi.org/10.3390/membranes11100749>
 67. Kandasamy S.K. Graphene oxide. In: Graphene, Nanotubes and Quantum Dots-Based Nanotechnology. Fundamentals and Applications // Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials. 2022. Ch. 8. P. 155–172.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85457-3.00024-4>
 68. Lebedev V.T., Kulvelis Yu.V., Kuklin A.I., Vul. A.Ya. Neutron study of multilevel structures of diamond gels // Condens. Matter. 2016. V. 1. № 1. P. 10.
<https://doi.org/10.3390/condmat1010010>
 69. Tomchuk O.V., Mchedlov-Petrosyan N.O., Kyzyma O.A., Kriklya N.N., Bulavin L.A., Zabulonov Y.L., Ivankov O.I., Garamus V.M., Osawa E., Avdeev M.V. Cluster-cluster interaction in nanodiamond hydrosols by small-angle scattering // J. Mol. Liq. 2022. V. 354. P. 118816.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118816>
 70. Esteban-Arranz A., Arranz M.A., Morales M., Martín-Folgar R., Álvarez-Rodríguez J. Thickness of graphene oxide-based materials as a control parameter // ChemRxiv. 2021.
<https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2021-sp4zs>
 71. Sears V.F. Neutron scattering lengths and cross sections // Neutron news 1992. V. 3. № 3. P. 26–37.
<https://doi.org/10.1080/10448639208218770>

STRUCTURING OF GRAPHENE OXIDE INTERACTING WITH NANODIAMONDS IN AQUEOUS DISPERSIONS

V. T. Lebedev, Yu. V. Kulvelis, M. K. Rabchinskii,
 A. T. Dideikin, A. V. Shvidchenko, B. B. Tudupova,
 V. I. Kuular, N. P. Yevlampieva, A. I. Kuklin

Mechanisms of self-organization of graphene oxide in aqueous dispersions during interaction with detonation nanodiamonds having different surface potential signs were studied using small-angle neutron scattering technique. Negatively charged graphene oxide, mixed with a hydrosol of positively charged diamonds, created a stable colloid due to the formation of planar heterostructures in the form of a pair of sheets, tightly connected through diamonds (weight fraction 25%) when the sheets were joined. Diamonds with a negative potential under similar conditions were localized between graphene sheets, forming at an increased fraction (44 wt. %) less dense assemblies with a gap between the sheets around a diamond particle radius. The binding of graphene oxide to diamonds was confirmed by transmission electron microscopy data.

Keywords: graphene oxide, nanodiamond, structure, neutron, scattering

УДК: 544.773.4:666.655

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСИОННОЙ СРЕДЫ И ОСАЖДАЮЩЕГО АГЕНТА НА ФОРМИРОВАНИЕ ЗОЛЕЙ И ГЕЛЕЙ ПРЕКУРСОРА КЕРАМИКИ СИСТЕМЫ ЦИРКОНАТ-ТИТАНАТ СВИНЦА

©2024 г. Н. Д. Парамонова¹, Е. А. Данилов¹, *, Е. А. Иванова¹

¹Акционерное общество «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит» (АО «НИИГрафит»),

ул. Электродная, 2, Москва, 111524 Россия

*e-mail: danilovegor1@gmail.com

Поступила в редакцию: 01.08.2024 г.

После доработки: 06.09.2024 г.

Принята к публикации: 07.09.2024 г.

В статье приведены данные по влиянию выбора пары дисперсионная среда—осаждающий агент на закономерности протекания процесса золь—гель синтеза прекурсора керамики системы цирконата—титаната свинца. В качестве дисперсионных сред рассмотрены уксусная кислота и 2-метоксиэтанол, в качестве осаждающих агентов — этиленгликоль и вода соответственно. Рассмотрено изменение оптических, реологических свойств и размера частиц в процессе перехода золя в гель при различных концентрациях осаждающего агента. Показано, что природа и относительная концентрация дисперсионной среды и осаждающего агента позволяют в широких пределах регулировать свойства зольей и гелей прекурсора соответствующей керамики и скорости процессов, существенно влияют на механизм образования и структуру образующихся гелей.

Ключевые слова: золь—гель, цирконат-титанат свинца, оптическая плотность, динамическая вязкость

DOI: 10.31857/S0023291224060124, **EDN:** VKXDSO

ВВЕДЕНИЕ

В литературе имеется значительное количество сообщений об успешном синтезе керамики системы цирконата—титаната свинца $\text{PbZrO}_3\text{—PbTiO}_3$ (ЦТС) в виде порошков [1–12], пленочных материалов [13–34] и волокон [35–42] золь—гель методом. Стоит отметить, что почти все опубликованные работы последних лет посвящены получению керамических материалов, рассмотрение условий протекания собственно золь—гель процесса рассмотрено лишь в единичных статьях [6, 20, 23, 25, 43]: внимание уделяется влиянию параметров синтеза (получения смешанного раствора и его гидролиза) на размеры частиц и стехиометрию получающихся порошков. Кинетика образования золя и последующей гелификации для данной системы практически не изучена.

Золь—гель метод является универсальной коллоидно-химической технологией и позволяет с высокой степенью контроля получать керамические материалы в виде тонкодисперсных порошков с узким распределением частиц по размерам, пленок, аэрогелей, ориентированных частиц, нанотрубок и наностержней; также имеется возможность изготовления композиционных материалов методом *in situ* [44, 45]. Преимуществами золь—гель метода

синтеза ЦТС являются истинная гомогенность растворов исходных компонентов, однородность условий образования золя, высокая чистота получаемых порошков, возможность точного контроля стехиометрии, меньшие, чем при твердофазном синтезе, потери свинца, связанные с испарением в процессе синтеза и кристаллизации (за счет минимального размера первичных зерен и однородности их состава), а также возможность сушки при более низких по сравнению с иными методами температурах [46].

Золь—гель метод заключается в последовательном образовании золя из раствора-прекурсора и его последующего перевода в гель за счет образования зародышей дисперсной фазы и формирования коагуляционных контактов между ними, что сопровождается изменением реологических, оптических и структурных свойств системы [47]. При сушке геля происходит удаление жидкой фазы, которое сопровождается деформацией структуры сетки (усадкой) с образованием порошков, пленок или волокон, которые затем подвергают кристаллизации для формирования структуры типа перовскита.

Физико-химические изменения, происходящие в процессе формирования связнодисперсной системы при получении прекурсора цирконата—титаната свинца золь—гель методом, изучены крайне слабо.

Температура, количество вводимого в раствор гидролизующего агента, pH дисперсионной среды, модификация органических лигандов металлокомплексами или использование различных систем стабилизаторов и/или растворителей являются факторами, оказывающими значительное влияние на кинетику протекания физико-химических процессов в процессе золь–гель синтеза. Перечисленные параметры процесса также оказывают большое влияние на структуру и физические свойства получаемых материалов (керамик) на основе системы ЦТС, поскольку закономерности термического разложения гелей-прекурсоров и их спекания зависят от концентрации и размеров зародышей дисперсной фазы [48].

Для синтеза пьезокерамики системы ЦТС чаще всего используют алкоксиды металлов [49], которые являются гидролизующимися прекурсорами; также возможно использование солей металлов, например, $ZrO(NO_3)_2$ [50]. В качестве растворителей чаще всего используют 2-метоксиэтанол или уксусную кислоту. Переход золь в гель может быть невыраженным, т.е. образование геля может происходить при плавном нарастании вязкости системы [51]. В любом случае получение высококачественных материалов на основе ЦТС требует понимания закономерностей данных процессов и свойств исходных компонентов.

Золь образуется в результате реакции гидролиза/сольволиза алкоксидов и последующей конденсации продуктов реакции в наночастицы при добавлении гидролизующего (в общем случае — осаждающего) агента в смешанный раствор-прекурсор ЦТС. Присоединение молекулы осаждающего агента происходит по механизму нуклеофильного замещения. Например, в наиболее распространенном случае воды атом кислорода нуклеофильно присоединяется к атому металла в алкоксиде, затем происходит перенос протона внутри молекулы и формирование гидроксидов, гидроксид-ионов. Далее протекают процессы конденсации с формированием связнодисперсной системы благодаря формированию мостиковых кислородных связей между ионами металлов и ростом зародышей дисперсной фазы вследствие коагуляционных контактов между ними. Протекание этих процессов приводит к превращению раствора-прекурсора ЦТС в золь с последующим формированием пространственной сетки геля. Структура и морфология образующихся оксидных систем сильно зависят от относительного вклада каждого из процессов. Этот вклад можно оптимизировать путем тщательного изучения экспериментальных условий синтеза, которые связаны как с внутренними (природа атома металла и алкильных групп, структура молекулярного прекурсора), так и внешними (количество осаждающего агента, катализатор, концентрация, растворитель, температура) параметрами [52].

Существуют две модели кинетики агрегации частиц в подобных коллоидных системах. Рост частиц золь может быть ограничен кинетическим или

диффузионным фактором. Huang Z. и др. [53, 54] установили, что на начальной стадии рост структурной сетки происходит за счет формирования цепочек дисперсной фазы и их взаимодействия между собой (кинетический фактор) с формированием зародышей частиц. По мере увеличения численной (количественной) концентрации частиц преобладающим механизмом становится межчастичная агломерация, характеризующаяся экспоненциальным законом роста. С увеличением размеров агломератов механизм меняется на агрегацию, ограниченную диффузией, т.е. скорость агрегации ограничена временем, необходимым для столкновения кластеров посредством броуновской диффузии. Конечным результатом агрегации в объеме является образование геля. В случае прекурсоров керамики высокой плотности (к которым относится система ЦТС) протекание процесса осложняется высокой скоростью седиментации частиц.

Таким образом, исследование структурообразования и кинетики гелификации в процессе золь–гель синтеза композиций системы цирконата–титаната свинца позволяет выявить влияние различных параметров на механизм протекающих процессов и структурные характеристики получаемых частиц, а также оптимизировать условия синтеза для получения материалов с требуемыми свойствами, что имеет общее практическое значение для получения различных композиций на основе смешанных оксидных систем золь–гель методом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гель-прекурсор ЦТС получали золь–гель методом. Предварительно дегидратированный (конечная температура 105°C, остаточное давление 20–30 мм рт. ст.) тригидрат ацетата свинца (II) $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ (99+%, Acros Organics, Бельгия), *n*-пропоксид циркония (IV) $Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$ (70% раствор в 1-пропанол-2 $CH_3CH_2CH_2OH$) (Sigma-Aldrich, США) и *iso*-пропоксид титана (IV) $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ (98+%, Sigma-Aldrich, США) растворяли в 2-метоксиэтаноле $CH_3O(CH_2)_2OH$ (МЭ) (98+%, Sigma-Aldrich, США) растворяли в 2-метоксиэтаноле $CH_3O(CH_2)_2OH$ (МЭ) ($\geq 99,3\%$, Sigma-Aldrich, США) или ледяной уксусной кислоте CH_3COOH (УК) (х.ч., ГОСТ 61-75, АО «ЭККОС-1», Россия). В качестве осаждающего агента использовали дистиллированную воду ($H_2O_{дист}$) типа II по ГОСТ Р 52501–2005, полученную на бидистилляторе УПВА-5, в случае использования 2-метоксиэтанола в качестве растворителя или этиленгликоль $HOCH_2CH_2OH$ (ЭГ) (ос.ч., ТУ 2632-143-44493179-11, АО «ЭККОС-1», Россия) — в случае использования ледяной УК. Общая схема золь–гель синтеза представлена на рис. 1.

Количество реагентов рассчитывали, исходя из получения пьезокерамики стехиометрического состава $PbZr_{0,52}Ti_{0,48}O_3$, соответствующего области

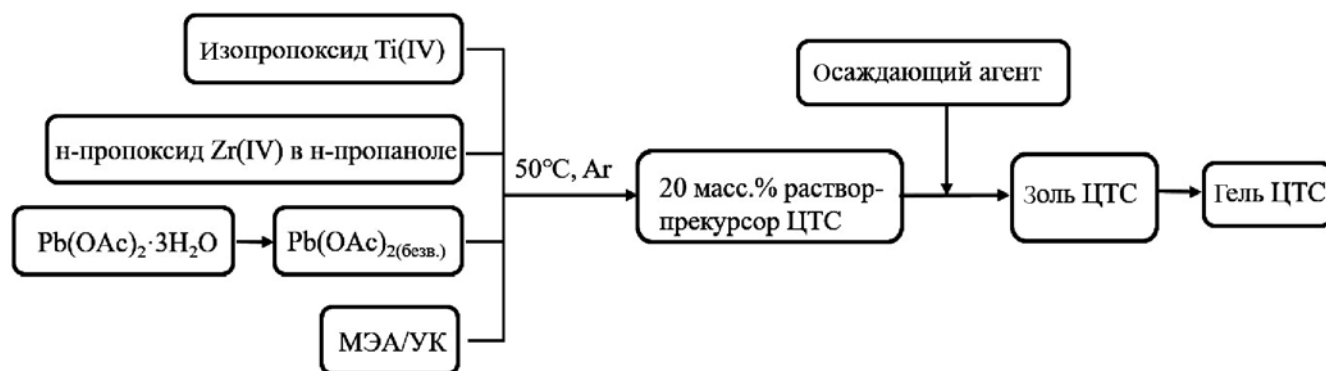


Рис. 1. Принципиальная схема золь-гель синтеза геля-прекурсора ЦТС.

морфотропной фазовой границы на диаграмме состояния системы $\text{PbZrO}_3\text{--PbTiO}_3$ [55]; также в раствор дополнительно вводили 4 мол. % избыток прекурсора свинца, поскольку в процессе отжига летучие оксиды Pb легко испаряются из материала, что приводит к нарушению стехиометрии ЦТС и снижению электрофизических характеристик [56]. Суммарная концентрация исходных компонентов в растворах во всех случаях составляла 20 масс. %. Растворы получали при перемешивании в течение 60 мин. при температуре 50°C в атмосфере осушенного над цеолитом инертного газа (аргон высокой чистоты). В ходе работы изучено влияние количества осаждающего агента на скорость сольволиза раствора-прекурсора ЦТС с точки зрения изменения размеров частиц образующегося на первом этапе золя, изменения динамической вязкости системы, эволюции распределений частиц по размерам и оптических свойств коллоидной системы. Для изучения кинетики образования золя и геля было введено условное понятие относительной концентрации осаждающего агента H , вычислявшееся по формуле (1):

$$H = \frac{[H_0]}{[\text{Zr} + \text{Ti}]}, \quad (1)$$

где $[H_0]$ – концентрация осаждающего агента, моль/л; $[\text{Zr} + \text{Ti}]$ – суммарная концентрация в растворе н-пропоксида циркония (IV) $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ и изопропоксида титана (IV) $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$, моль/л.

Для изучения изменения свойств системы в процессе гелеобразования определяли средние размеры частиц методом динамического светорассеяния (DLS) на приборе Zetasizer Nano S (Malvern Instruments Ltd., Великобритания), оптическую плотность при 550 нм – на спектрофотометре Cary 60 UV–Vis (Agilent Technologies, США) в кварцевой кювете с длиной оптического пути 10 мм (Экрос, Россия), а также динамическую вязкость системы на вибрационном вискозиметре SV-10 (Япония) при частоте 30 Гц при различном времени от момента прибавления осаждающего агента и величинах H .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Образование пространственных сеток различных типов определяет структуру и фазовый состав конечного кристаллического продукта золь-гель синтеза, что позволяет за счет варьирования условий осаждения получать материалы с заданной стехиометрией, структурой и свойствами. В связи с этим в данном исследовании в процессе образования связнодисперсной системы изучали изменение времени протекания гелеобразования в зависимости от используемого растворителя и осаждающего агента. В целом, основными параметрами, позволяющими судить об образовании и эволюции состояния дисперсной системы, являются ее оптические свойства, поэтому в настоящей работе исследовали оптическую плотность и распределение частиц по размерам по данным динамического светорассеяния в процессе образования золя, его коагуляции и перехода в гель.

Время образования визуально плотного геля зависит от относительной концентрации осаждающего агента (H) (рис. 2), при этом для различных дисперсионных сред существуют некоторые диапазоны концентраций осаждающего агента, при которых гель формируется наиболее быстро. Для системы МЭ + $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист}}$ формирование геля происходит уже в течение 2 минут при $H = 200\text{--}230$, а для УК + ЭГ – в течение 15 минут при $H = 20\text{--}40$, причем более высокие значения H в последнем случае не приводили к ускорению гелеобразования.

Стоит отметить, что снижение относительной концентрации воды (в случае МЭ), как и расширение концентрационного диапазона ЭГ (в случае использования УК) не приводило к заметному изменению времени образования плотных гелей относительно указанных границ, что можно связать с действием ряда факторов. Во-первых, равновесное минимальное количество осаждающего агента, необходимое для проведения полного осаждения алкоксидов и ацетата свинца, соответствует значению H около 6.1, т.е. меньшие концентрации осаждающего агента не могут привести к полному разложению

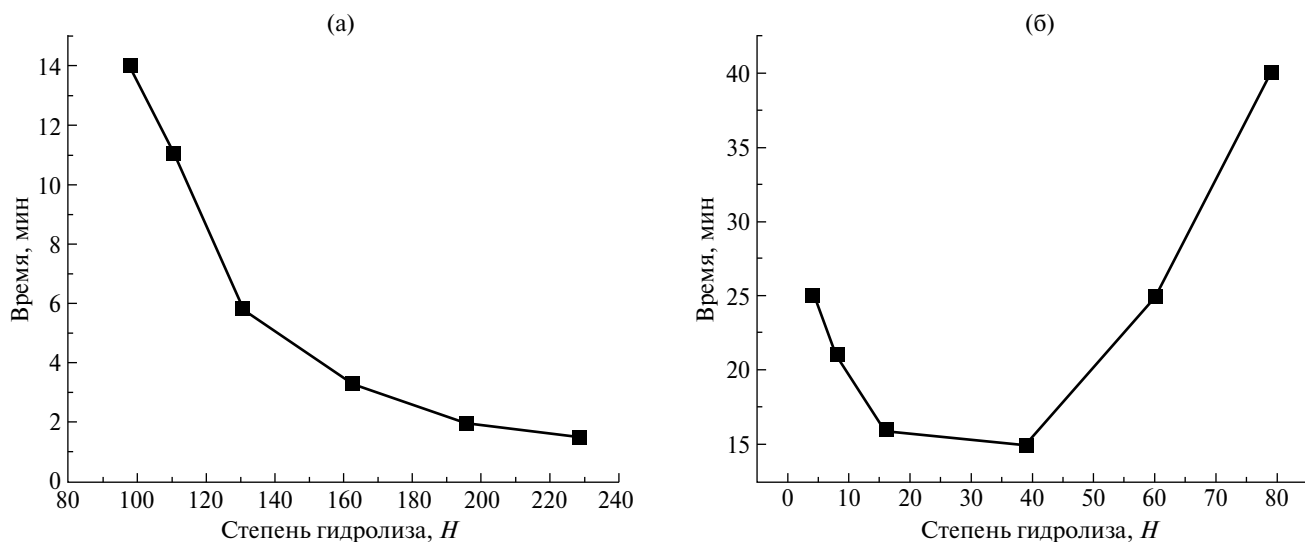


Рис. 2. Время образования плотного геля-прекурсора ЦТС при различных значениях H . Дисперсионная среда и осаждающий агент: МЭ + $H_2O_{\text{дист}}$ (а), УК + ЭГ (б).

исходных соединений, однако требуется применять заметные избытки агентов, что объясняется как их собственной растворимостью в дисперсионной среде (и приводит к низкой концентрации осаждающего агента), так и некоторой растворимостью продуктов сольволиза. Во-вторых, в случае использования воды общая вязкость системы понижается, что облегчает коагуляционные контакты между зародышами и с учетом низкой растворимости продуктов гидролиза в воде, приводит к закономерному снижению времени гелеобразования. В случае ЭГ ситуация может объясняться меньшей разницей в диэлектрической проницаемости УК и ЭГ и растворяющей способности, а также повышенной вязкостью ЭГ по сравнению с УК, поэтому в целом наблюдаемое время образования геля на рис. 2б оказывается в несколько раз больше по сравнению с данными рис. 2а.

Наконец, в-третьих, применение значительных избытков осаждающего агента приводит к разбавлению всей коллоидной системы, что прогнозируемо препятствует гелеобразованию и приводит к более плавному снижению времени гелеобразования с ростом H на рис. 2а и даже его повышению в случае ЭГ (рис. 2б).

После добавления осаждающего агента наблюдается характерное изменение оптической плотности (рис. 3). В случае использования МЭ в качестве дисперсионной среды и воды — в качестве осаждающего агента (рис. 3а) наблюдалось достаточно резкое возрастание оптической плотности спустя небольшое время после прибавления осаждающего агента с последующим выходом временной зависимости оптической плотности на плато. Для пары УК + ЭГ наблюдался индукционный период (около

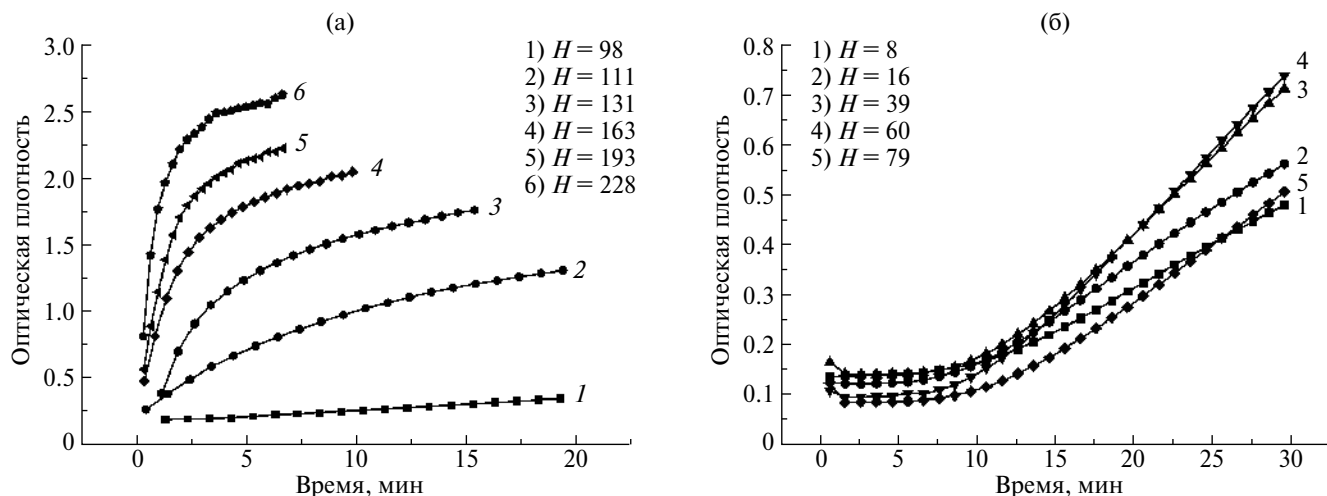


Рис. 3. Изменение оптической плотности при длине волны 550 нм в процессе гелеобразования золь-прекурсора ЦТС, полученного золь-гель методом на основе различных дисперсионных сред и осаждающих агентов: МЭ + $H_2O_{\text{дист}}$ (а), УК + ЭГ (б). Значения H приведены в поле рисунков.

5–10 минут), в течение которого оптическая плотность системы практически не возрастала, и далее повышение по линейной зависимости от времени. Стоит также отметить практически одинаковые значения оптической плотности при $H = 39$ и $H = 60$, а также заметное снижение при дальнейшем повышении H . Возможные причины наблюдаемого явления будут обсуждены ниже.

В целом, механизм гелеобразования можно представить условной схемой (рис. 4), в которой на стадиях 1 и 2 не должно наблюдаться заметного изменения оптической плотности, что и выражается в виде индукционного периода на рис. 3б, на стадиях 3–5 скорость и закон роста оптической плотности должны определяться относительными скоростями зародышеобразования, роста частиц и их коагуляции. Наконец, на последней, шестой стадии ожидается стабилизация оптических свойств, поскольку численная концентрация и размеры рассеивающих свет частиц перестают заметно меняться.

Данные, приведенные на рис. 3, частично подтверждают данную схему. Так, для пары МЭ + $H_2O_{\text{дист}}$ с увеличением H повышается скорость роста оптической плотности, что отвечает повышению скорости роста частиц и агломератов за счет низкой вязкости и высокой диэлектрической проницаемости воды. Выход на плато, соответствующее объемной коагуляции и образованию геля по всей высоте кюветы,

наблюдался при величинах H свыше 131; при более низких концентрациях осаждающего агента наблюдалось замедление темпов роста оптической плотности (рис. 3а, например, скорость роста оптической плотности на начальном участке составляет около 0.19 мин^{-1} при $H = 131$ и лишь около 0.07 мин^{-1} при $H = 111$). Поскольку визуально гель образуется и при меньших концентрациях воды, можно предположить, что в данном случае гелеобразование преимущественно происходит в результате седиментации частиц и их связывания в осадке, что согласуется с ранее опубликованными данными по скорости оседания частиц ЦТС [57] и подтверждается внешним видом полученных гелей (рис. 5а). Полученные данные позволяют оценить величину критической концентрации воды, необходимую для обеспечения образования золя во всем объеме реакционного сосуда.

В случае использования системы УК + ЭГ при всех исследованных величинах H наблюдалось наличие заметного индукционного периода, который несколько сокращался с ростом H , т.е. в данной системе процессы смешения компонентов и конденсации зародышей занимают значительно большее время по сравнению с системой МЭ + $H_2O_{\text{дист}}$. Стоит отметить, что выхода на плато, соответствующего коагуляции в объеме, не наблюдалось ни для одной из исследованных относительных концентраций ЭГ за все время эксперимента, т.е. гелеобразование, как и в случае с малыми значениями H для системы МЭ + $H_2O_{\text{дист}}$ преимущественно происходит после седиментации агломератов, что подтверждается внешним видом образцов гелей (рис. 5б): непрозрачная плотная составляющая геля скапливается на дне сосуда, а верхний слой геля прозрачен и высокоподвижен, поэтому средние значения оптической плотности, измеренные на середине высоты кюветы к моменту достижения визуального гелеобразования, оказались до 3–4 раз ниже по сравнению с приведенными на рис. 3а значениями, что свидетельствует о значительно более высокой прозрачности геля в основном объеме кюветы для системы УК + ЭГ вследствие седиментации частиц на дно кюветы. Повышение величины H до 39 и более для системы УК + ЭГ не приводит к заметному изменению кинетики повышения оптической плотности (рис. 3б). Данные выводы подтверждаются приведенными на рис. 6 зависимостями оптической плотности от H при характерных временах начала визуального образования гелей: на рис. 6а можно обратить внимание на снижение среднего угла наклона зависимости оптической плотности от H при величине H более 131, отвечающее повышению влияния вклада седиментации и гелеобразования на дне кюветы. На рис. 6б обращает на себя внимание тот факт, что оптическая плотность на 25-й минуте при $H = 39$ и $H = 60$ практически одинакова, при этом визуально (рис. 5б) наблюдается образование плотного геля на дне сосуда, а при более высоком значении

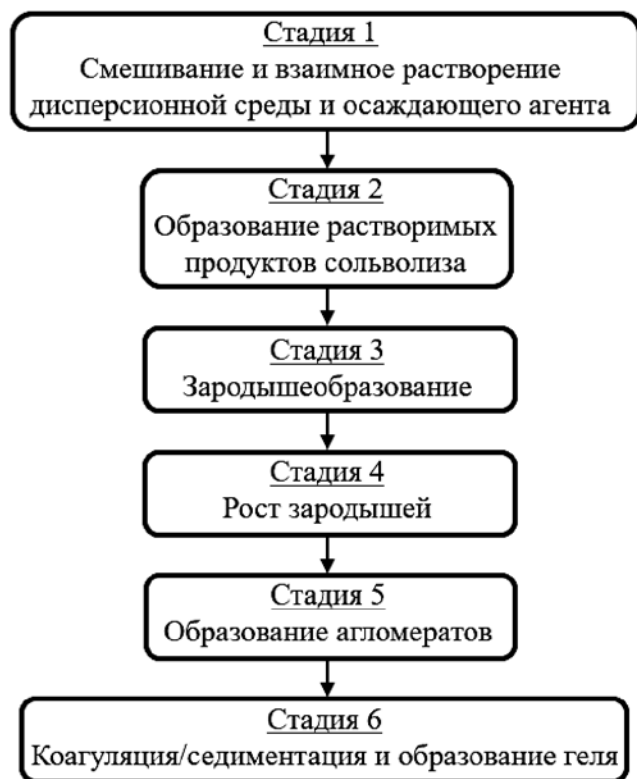


Рис. 4. Предполагаемая принципиальная схема образования геля.

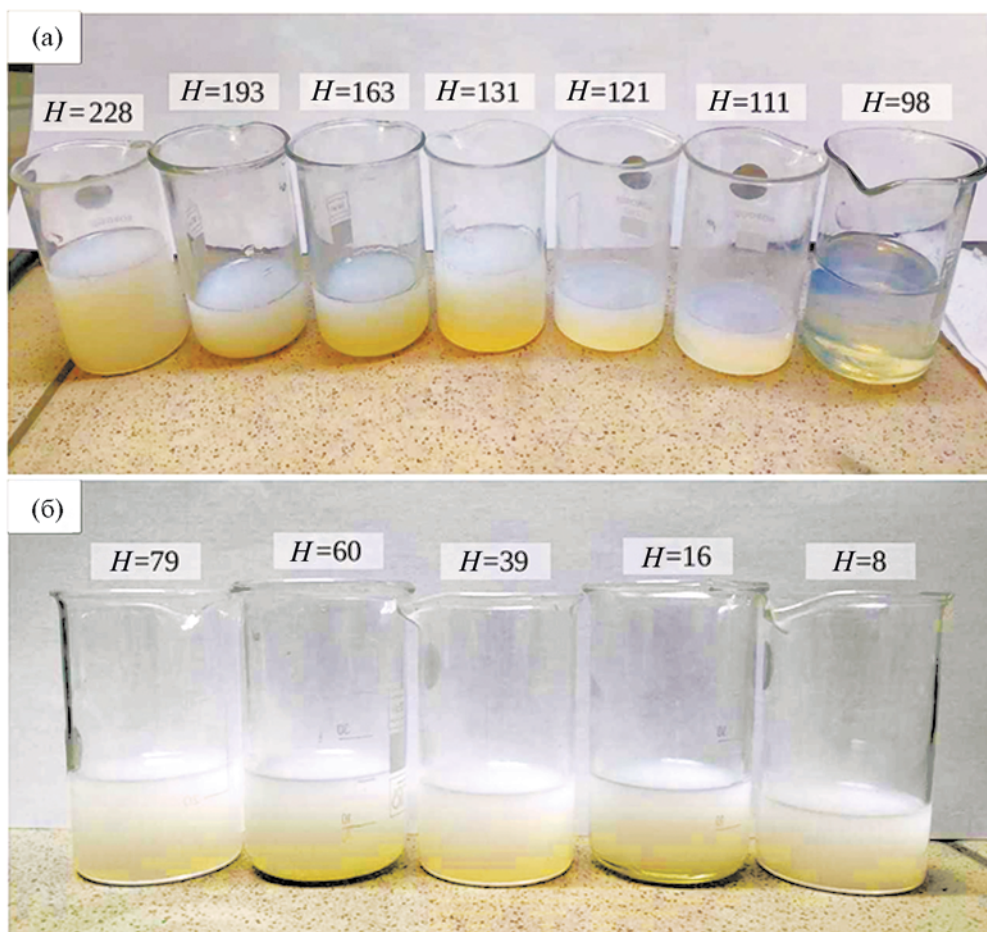


Рис. 5. Внешний вид гелей: МЭ + $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист}}$ (а). Слева направо: $H = 228, 193, 163, 131, 121, 111, 98$; УК + ЭГ (б). Слева направо: $H = 79, 60, 39, 16, 8$.

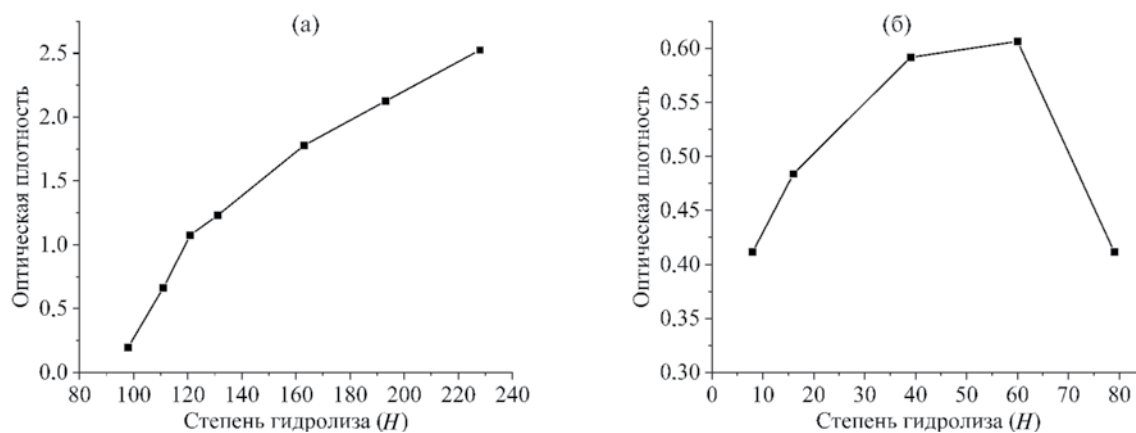


Рис. 6. Зависимость оптической плотности перехода золь—гель от величины H : золь на основе МЭ + $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист}}$ (а), (оптическое поглощение золя на 5-й минуте формирования геля), золь на основе УК+ЭГ (б) (оптическое поглощение золя на 25-й минуте формирования геля).

$H = 79$ оптическая плотность даже снизилась за счет доминирующего вклада седиментации частиц (что также подтверждается данными рис. 3б (кривая 5)).

Адекватное построение распределений частиц по размерам (гидродинамическим диаметрам) в рассматриваемой системе, осложненной одновременным

протеканием химических реакций, седиментаций, коагуляцией и ассоциацией, представляет значительные сложности. Тем не менее из приведенных на рис. 7а данных по средним размерам частиц можно сделать вывод, что динамика их роста принципиально подтверждает предложенный качественный механизм

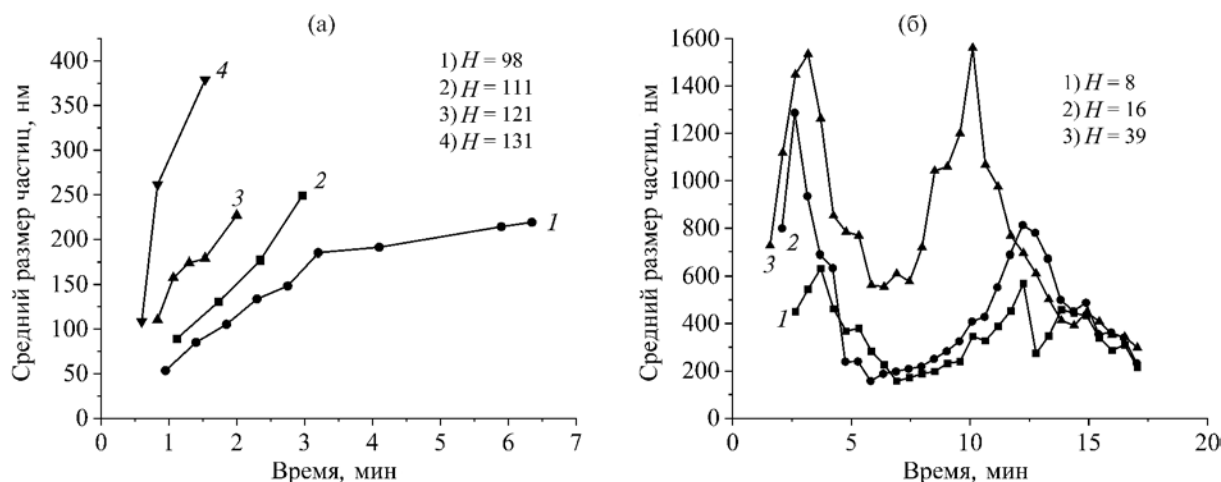


Рис. 7. Изменение средних размеров частиц в процессе гелеобразования золя-прекурсора ЦТС, полученного золь—гель методом на основе различных дисперсионных сред и осаждающих агентов: МЭ + $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист}}$ (а), УК + ЭГ (б). Значения H приведены в поле рисунков.

образования геля: скорость роста среднего размера частиц однозначно возрастает с повышением H , при этом при относительных концентрациях воды 121 и более имеет монотонный характер вплоть до начала заметной гелификации. При минимальном значении $H = 98$ на зависимости среднего размера частиц от времени наблюдается перегиб и стабилизация размера, что по времени примерно совпадает с наблюдаемым началом выпадения осадка без признаков гелификации. Таким образом, данные подтверждают гипотезу о преимущественно седиментационной потере устойчивости системы при малых значениях H и коагуляционной — при повышенных.

Для системы УК + ЭГ временная зависимость средних размеров частиц (рис. 7б) носит гораздо более сложный характер, требующий дополнительных исследований. Тем не менее в целом при всех трех исследованных относительных концентрациях ЭГ принципиально можно выделить четыре стадии: 1) резкий рост средних размеров частиц в отсутствие изменения оптической плотности системы; 2) снижение средних размеров частиц также без заметного изменения оптической плотности; 3) рост средних размеров частиц, начало которого коррелирует с возрастанием оптической плотности; 4) снижение средних размеров частиц практически без изменения скорости роста оптической плотности до образования геля. Стоит отметить, что наблюдаемые средние размеры (гидродинамические диаметры) частиц для случая УК + ЭГ заметно больше по сравнению с системой МЭ + $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист}}$ (рис. 7).

Возможным объяснением наблюдаемых данных может быть низкая скорость смешивания УК и ЭГ, что может приводить к образованию локальных зон протекания сольволиза прекурсора ЦТС и роста небольшого числа частиц вплоть до седиментации. Окончание индукционного периода и рост оптической плотности в этом случае соответствует

образованию и росту частиц во всем объеме смешанной дисперсионной среды, их быстрого роста и седиментации. Вывод в целом качественно подтверждается тем, что гель преимущественно образует плотную массу на дне сосуда, а также смещением характерных точек на кривых рис. 7б в сторону меньшего времени от начала эксперимента и больших размеров частиц в точках экстремума с увеличением содержания осаждающего агента, что коррелирует с величиной индукционного периода и скоростью роста оптической плотности на рис. 3б.

На рис. 8 представлено изменение динамической вязкости зольей в процессе гелеобразования. Сложность протекающих процессов, а также примененный метод измерения, подразумевающий циклическое знакопеременное механическое нагружение коллоидной системы, делают интерпретацию полученных результатов сложной. В целом, для системы МЭ + $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист}}$ (рис. 8а) с увеличением H наблюдается увеличение динамической вязкости и скорости ее роста (угла наклона кривой на начальном участке). При $H = 228$ плотный гель формируется наиболее быстро, однако имеет меньшую максимально достигнутую вязкость по сравнению с более низкими концентрациями осаждающего агента (ср. кривые 5 и 6 на рис. 8а). После достижения максимальной динамической вязкости золя значения вязкости при высоких значениях H (кривые 4–6 на рис. 8а) начинают снижаться, возможно, из-за разрушения структуры плотного объемного геля вибровискозиметром в процессе измерения. Гели, полученные при меньших значениях H (и предположительно образовавшиеся в результате седиментации, т.е. низкоплотные в основной части измерительной ячейки), подобной тиксотропии не обнаруживали (кривые 1–3 на рис. 8а).

Для системы ЭГ + УК (рис. 8б) зависимости динамической вязкости от времени и величины H имеют более сложный характер, однако в целом наблюдалась

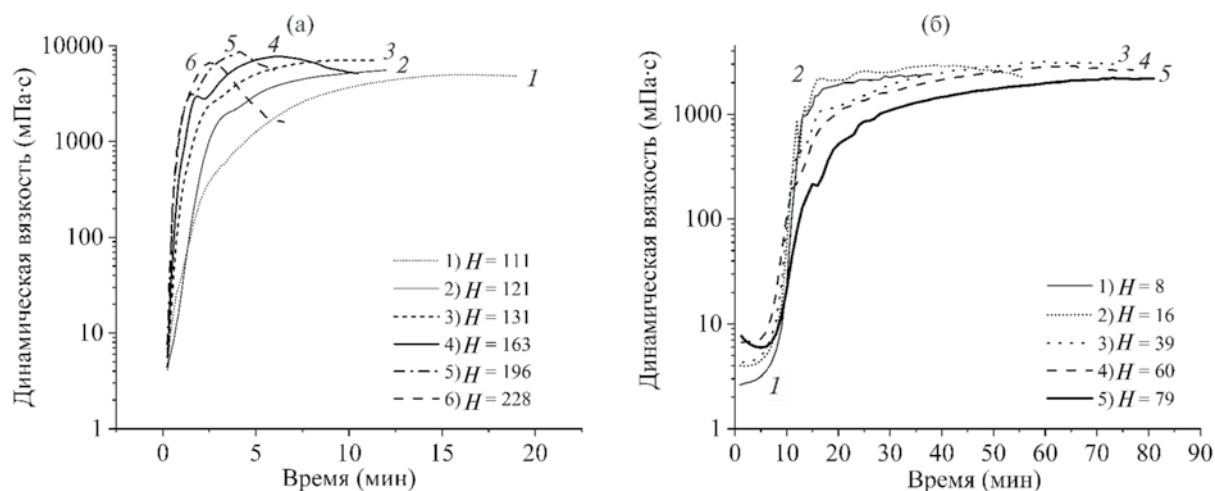


Рис. 8. Изменение динамической вязкости в процессе гелеобразования золь-прекурсора ЦТС, полученного золь-гель методом на основе различных дисперсионных сред и осаждающих агентов: МЭ + $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист}}$ (а), УК + ЭГ (б). Значения H приведены в поле рисунков.

обратная картина по сравнению с данными рис. 8а: скорость роста вязкости на начальном участке и максимальная вязкость в целом снижалась с повышением H , при этом снижение вязкости за счет разрушения структуры после образования геля было не таким существенным. Максимальные значения вязкости гелей в данном случае оказались более низкими по сравнению с исследованными на рис. 8а, что указывает, с одной стороны, на малую роль вязкости среды в формировании реологии геля, а с другой — вновь косвенно свидетельствует в пользу седиментационного механизма образования гелей в системе УК + ЭГ по сравнению с коагуляцией в объеме. Также стоит отметить, что на всех зависимостях наблюдался индукционный период (рис. 8б).

Данные по динамической вязкости также указывают на количественные и качественные отличия в протекании процессов гелеобразования при золь-гель синтезе прекурсоров керамики системы ЦТС: время, скорость образования, вязкость и реологическое поведение гелей существенно зависят от величины H , природы дисперсионной среды и осаждающего агента.

Анализ совокупности полученных данных позволяет предположить, что для системы МЭ + $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист}}$ использованные методы не позволяют выделить выраженного индукционного периода, т.е. смешивание воды и дисперсионной среды и последующий гидролиз протекают быстро. При относительной концентрации воды H менее 110–130 скорость образования геля, рост оптической плотности, среднего размера частиц и динамической вязкости системы протекают относительно медленно и существенно зависят от величины H , что может свидетельствовать о том, что система преимущественно теряет устойчивость вследствие седиментации агломератов частиц, после чего на дне реакционного сосуда образуется плотный

концентрированный гель, а в основном объеме гель менее прочен. С повышением концентрации воды плотный прочный гель, проявляющий признаки тиксотропии, образуется вследствие коагуляции агломератов в объеме, гелеобразование протекает быстро, с резким нарастанием оптической плотности во всем объеме сосуда, причем в этой области концентраций скорости протекающих процессов слабее зависят от величины H .

В системе УК + ЭГ гелеобразование протекает заметно медленнее, на временных зависимостях оптической плотности наблюдаются выраженные индукционные периоды длительностью до 10 минут, а средние размеры частиц сложным образом зависят от времени проведения эксперимента. Предполагается, что для данной системы во всем исследованном интервале значений H решающую роль в гелеобразовании играет седиментация агломератов, причем образование гомогенной жидкой дисперсионной среды происходит медленно по сравнению со скоростью образования и роста частиц до размеров, соответствующих быстрой седиментации и гелеобразованию, начинающемуся на дне реакционного сосуда. В основном объеме образуются гели с относительно низкой вязкостью и оптической плотностью, практически не проявляющие тиксотропии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение оптических свойств, динамической вязкости и среднего размера частиц в ходе формирования геля-прекурсора ЦТС при использовании двух различных дисперсионных сред и соответствующих осаждающих агентов позволяет судить об образовании и эволюции состояния дисперсной системы.

В работе предложен возможный механизм образования золь-гелей после осаждения компонентов

раствора-прекурсора. Анализ экспериментальных данных позволяет выявить существенные различия в механизмах гелеобразования и свойствах получаемых гелей в зависимости от использованной дисперсионной среды и осаждающего агента. Показано, что при использовании в качестве дисперсионной среды 2-метоксиэтанола, а в качестве осаждающего агента – воды гидролиз протекает быстро, при этом при небольших концентрациях осаждающего агента гелеобразование начинается на дне сосуда вследствие седиментации, с повышением концентрации воды наблюдается коагуляция в объеме с образованием плотных тиксотропных гелей. В системе уксусная кислота–этиленгликоль гелификация протекает заметно медленнее, с индукционным периодом, гелеобразование протекает преимущественно за счет уплотнения выпадающих в осадок частиц.

Исследованные в ходе работы зависимости позволяют, с одной стороны, разрабатывать перспективные технологии золь–гель процессов получения порошкообразных и пленочных керамик системы ЦТС с учетом закономерностей формирования золь и гелей с точки зрения их оптических свойств, размеров частиц, реологических свойств, а с другой – могут стать источником исходных данных для более подробного изучения механизмов процессов, протекающих при образовании золь и гелей ЦТС.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета института. 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. Xu Z.J., Chu, R.Q., Li G.R. et al. Preparation of PZT powders and ceramics via a hybrid method of sol–gel and ultrasonic atomization // *Mater. Sci. Eng. B*. 2005. V. 117. № 2. P. 113–118. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2004.10.019>
2. Huang C., Chen B., Wu L. Application feasibility of Pb(Zr,Ti)O₃ ceramics fabricated from sol–gel derived powders using titanium and zirconium alkoxides // *Mater. Res. Bull.* 2004. V. 39. № 4–5. P. 523–532. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2004.01.002>
3. De-Qing Z., Shao-Jun W., Hong-Shan S. et al. Synthesis and mechanism research of an ethylene glycol-based sol-gel method for preparing PZT nanopowders // *J. Solgel Sci. Technol.* 2007. V. 41. № 2. P. 157–161. <https://doi.org/10.1007/s10971-006-0521-y>
4. Bel Hadj Tahar R., Bel Hadj Tahar N., Ben Salah A. Low-temperature processing and characterization of single-phase PZT powders by sol-gel method // *J. Mater. Sci.* 2007. V. 42. № 23. P. 9801–9806. <http://doi.org/10.1007/s10853-007-1966-2>
5. Bel-Hadj-Tahar R., Abboud M., Bouzitoun M. Thermal analysis of the crystallization kinetics of lead zirconate titanate powders prepared via sol-gel route // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2020. V. 144. № 1. P. 127–138. <http://doi.org/10.1007/s10973-020-09439-8>
6. Bel-Hadj-Tahar R., Abboud M., Shkir M. et al. Novel sol-gel synthesis of spherical lead titanate submicrometer powders // *Crystals*. 2021. V. 11. № 5. P. 484. <https://doi.org/10.3390/cryst11050484>
7. Eid E.A., Ebied M. R., Kaid M.A. et al. Synthesis and microstructure characterization of sol-gel derived phase fractions in PZT nanopowders // *Dig. J. Nanomater. Biostructures*. 2020. V. 15. № 2. P. 465–470. <https://doi.org/10.15251/djnb.2020.152.465>
8. Sachdeva A., Arora M., Tandon, R.P. Synthesis and characterization of sol–gel derived PZT nanopowder // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2009. V. 9. № 11. P. 6631–6636. <http://doi.org/10.1166/jnn.2009.1314>
9. Lee H.T., Wan I.L., Yoo H.K., Chin M.W. The seeding effects on the phase transformation of sol-gel derived PZT powder // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2002. V. 23. P. 1078–1084. <https://doi.org/10.5012/BKCS.2002.23.8.1078>
10. Парамонова Н.Д., Вартамян М.А., Данилов Е.А. Применение золь-гель метода для получения наноструктурированных пьезоматериалов системы цирконат-титанат свинца. Часть 1. Синтез порошков // *Стекло и керамика*. 2024. Т. 97. № 2 (1154). С. 47–56. <https://doi.org/10.14489/glc.2024.02.pp.047-056>
11. Khan S.U., Mateen A., Qazi I. Sol–gel derived lead zirconate titanate: Processing, micrometer and nanometer scale patterning and characterization // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. № 1. P. 185–193. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.08.077>
12. Hassen A., El Sayed A.M., Al-Ghamdi A., Shaban M. Synthesis of some functional oxides and their composites using sol-gel method. In: *Sol-gel method: Recent advances*. IntechOpen. 2023. <http://doi.org/10.5772/intechopen.111384>
13. Парамонова Н.Д., Вартамян М.А., Данилов Е.А. Применение золь-гель метода для получения наноструктурированных пьезоматериалов системы цирконат-титанат свинца. Часть 2. Синтез пленочных и стержневидных структур // *Стекло*

- и керамика. 2024. Т. 97. № 6 (1158). С. 49–59.
<https://doi.org/10.14489/glc.2024.06.pp.049-059>
14. Wang Z., Zhu W., Zhao C., et al. Dense PZT thick films derived from sol-gel based nanocomposite process // *Mater. Sci. Eng. B*. 2003. V. 99. № 1–3. P. 56–62.
[https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(02\)00568-8](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(02)00568-8)
 15. Wang Z., Miao J., Zhu W. Piezoelectric thick films and their application in MEMS // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2007. V. 27. № 13–15. P. 3759–3764.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.067>
 16. Wu A., Miranda Salvado I.M., Vilarinho P.M. et al. Processing and seeding effects on crystallisation of PZT thin films from sol-gel method // *J. Eur. Ceram. Soc.* 1997. V. 17. № 12. P. 1443–1452.
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(97\)00027-7](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(97)00027-7)
 17. Belleville P., Bigarre J., Boy P., et al. Stable PZT sol for preparing reproducible high-permittivity perovskite-based thin films // *J. Solgel Sci. Technol.* 2007. V. 43. № 2. P. 213–221.
<https://doi.org/10.1007/s10971-007-1580-4>
 18. Tsai C.-C., Chu S.-Y., Hong C.-S. et al. Effects of annealing temperature and pressure of vacuum infiltration on the electrical properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ thick films prepared via a modified sol-gel method // *Thin Solid Films*. 2020. V. 706. P. 138071.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.138071>
 19. Zhang Y.-J., Wang Z.J., Bai Y. et al. Enhanced electrical properties of epitaxial PZT films deposited by sol-gel method and crystallized by microwave irradiation // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 757. P. 24–30.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.047>
 20. Yu S., Yao K., Shannigrahi S. et al. Effects of poly(ethyleneglycol) additive molecular weight on the microstructure and properties of sol-gel-derived lead zirconate titanate thin films // *J. Mater. Res.* 2003. V. 18. № 3. P. 737–741.
<http://doi.org/10.1557/JMR.2003.0100>
 21. Hsu Y.-C. 1–10 μm PZT films grown by modified sol-gel method // *Sens. Mater.* 2006. V.18. № 6. P. 313–327.
 22. Bel-Hadj-Tahar R., Abboud M., Belhadj Tahar N. Microstructural and electrical properties of nanostructured lead zirconate titanate composite thick films processed for MEMS applications via hybrid sol-gel approach // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 830. P. 154695.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154695>
 23. Bel-Hadj-Tahar R. Morphological and electrical investigations of lead zirconium titanate thin films processed at low temperature by a novel sol-gel system // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 729. P. 607–616.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.222>
 24. Shoghi A., Shakeri A., Abdizadeh H. et al. Synthesis of crack-free PZT thin films by sol-gel processing on glass substrate // *Procedia Mater. Sci.* 2015. V. 11. P. 386–390.
<https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.11.136>
 25. Fè L., Norga G.J., Wouters D.J. et al. Chemical structure evolution and orientation selection in sol-gel-prepared ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films // *J. Mater. Res.* 2001. V. 16. № 9. P. 2499–2504.
<https://doi.org/10.1557/JMR.2001.0342>
 26. Alkoy E.M., Alkoy S., Shiosaki T. The effect of crystallographic orientation and solution aging on the electrical properties of sol-gel derived $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.45}\text{Ti}_{0.55})\text{O}_3$ thin films // *Ceram. Int.* 2007. V. 33. № 8. P. 1455–1462.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.06.010>
 27. Moriyama M., Totsu K., Tanaka S. Sol-gel deposition and characterization of lead zirconate titanate thin film using different commercial sols // *Sens. Mater.* 2019. V. 31. № 8. P. 2497–2509.
<https://doi.org/10.18494/SAM.2019.2420>
 28. Kweon S.H., Kanayama Y., Tan G. et al. In-situ study on piezoelectric responses of sol-gel derived epitaxial $\text{Pb}[\text{Zr,Ti}]\text{O}_3$ thin films on Si substrate // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2024. V. 44. № 6. P. 3887–3894.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2024.01.026>
 29. Ti J., Li J., Fan Q. et al. Sm-doped PZT thin film with high piezoelectric properties by sol-gel method // *J. Appl. Phys.* 2024. V. 136. P. 055302.
<https://doi.org/10.1063/5.0221620>
 30. Cui Y., Yu H., Abbas Z. et al. PZT composite film preparation and characterization using a method of sol-gel and electrohydrodynamic jet printing // *Micromachines*. 2023. V. 14. P. 918.
<https://doi.org/10.3390/mi14050918>
 31. Li H., Hu Y., Wei S. et al. Oxygen plasma-assisted ultra-low temperature sol-gel-preparation of the PZT thin films // *Ceram. Int.* 2023. V. 49. № 7. P. 10864–10870.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.11.279>
 32. Wu A., Vilarinho P.M. Nanostructure analysis of sol-gel PZT thin films derived from different chemical routes // *Microsc. Microanal.* 2009. V. 15. № S3. P. 53–54.
<https://doi.org/10.1017/S1431927609990729>
 33. Parui J.R.M., Jose J., Parwin S. et al. Towards optimizing surface coverage for PVP-assisted PZT ferroelectric thick film // *Integr. Ferroelectr.* 2023. V. 237. № 1. P. 107–124.
<https://doi.org/10.1080/10584587.2023.2227057>
 34. Atanova A.V., Zhigalina O.M., Khmelenin D.N. et al. Microstructure analysis of porous lead zirconate-titanate films // *J. Am. Ceram. Soc.* 2022. V. 105. № 1. P. 639–652.
<https://doi.org/10.1111/jace.18064>
 35. Wang J., Gao Q., He H. et al. Fabrication and characterization of size-controlled single-crystal-like PZT nanofibers by sol-gel based electrospinning // *J. Alloys Compd.* 2013. V. 579. P. 617–621.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.07.099>
 36. Yun J.S., Park C.K., Cho J.H. et al. The effect of PVP contents on the fiber morphology and piezoelectric characteristics of PZT nanofibers prepared by electrospinning // *Mater. Lett.* 2014. V. 137. P. 178–181.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.08.139>

37. *Chen X., Chen R., Chen Z. et al.* Transparent lead lanthanum zirconate titanate (PLZT) ceramic fibers for high-frequency ultrasonic transducer applications // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. № 16. P. 18554–18559. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.08.195>
38. *Fan M., Hui W., Li Z. et al.* Fabrication and piezoresponse of electrospun ultra-fine $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ nanofibers // *Microelectron. Eng.* 2012. V. 98. P. 371–373. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2012.07.026>
39. *Khajelakzay M., Taheri-Nassaj E.* Synthesis and characterization of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ nanofibers by electrospinning, and dielectric properties of PZT-resin composite // *Mater. Lett.* 2012. V. 75. P. 61–64. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.01.082>
40. *Zhang M., Salvado I.M.M., Vilarinho P.M.* Synthesis and characterization of lead zirconate titanate fibers prepared by the sol-gel method: The role of the acid // *J. Am. Ceram. Soc.* 2003. V. 86. № 5. P. 775–781. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03374.x>
41. *Mai M., Lin C., Xiong Z. et al.* Preparation and characterization of lead zirconate titanate ceramic fibers with alkoxide-based sol-gel route // *J. Phys. Conf. Ser.* 2009. V. 152. P. 012077. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/152/1/012077>
42. *Mensur Alkoy E., Dagdeviren C., Papila M.* Processing conditions and aging effect on the morphology of PZT electrospun nanofibers, and dielectric properties of the resulting 3-3 PZT/polymer composite // *J. Am. Ceram. Soc.* 2009. V. 92. № 11. P. 2566–2570. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03261.x>
43. *van der Veer E., Noheda B., Acuautila M.* Piezoelectric properties of PZT by an ethylene glycol-based chemical solution synthesis // *J. Solgel Sci. Technol.* 2021. V. 100. P. 517–525. <https://doi.org/10.1007/s10971-021-05651-6>
44. *Lobmann P., Lange U., Glaubitt W. et al.* Powders, fibers, thin films and aerogels: Sol-gel-derived piezoelectric materials // *Key Eng. Mater.* 2002. V. 224–226. P. 613–618. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.224-226.613>
45. *Bi K., Han S., Chen J. et al.* Interfacial polarization control engineering and ferroelectric PZT/graphene heterostructure integrated application // *Nanomaterials.* 2024. V. 14. № 5. P. 432. <https://doi.org/10.3390/nano14050432>
46. *Sangsubun C., Watcharapasorn A., Naksata M., et al.* Preparation of sol-bonded lead zirconate titanate ceramics via sol-gel and mixed-oxide Methods // *Ferroelectrics.* 2007. V. 356. P. 197–202. <https://doi.org/10.1080/00150190701512318>
47. *Максимов А.И., Мошников В.А., Тауров Ю.М., Шилова О.А.* Основы золь-гель-технологии нанокмпозитов СПб: ООО «Техномедиа // Изд-во Элмор». 2008.
48. *Zhang Q., Huang Z., Whatmore R.W.* Studies of lead zirconate titanate sol ageing part I: Factors affecting particle growth // *J. Solgel Sci. Technol.* 2002. V. 23. № 2. P. 135–144. <https://doi.org/10.1023/A:1013799417981>
49. *Suárez-Gómez A., Saniger-Blesa J.M., Calderón-Piñar F.* The effects of aging and concentration on some interesting sol-gel parameters: A feasibility study for PZT nanoparticles insertion on in-house prepared PAA matrices via electrophoresis // *J. Electroceramics.* 2007. V. 22. № 1–3. P. 136–144. <https://doi.org/10.1007/s10832-007-9367-0>
50. *Mu G., Yang S., Li J., Gu M.* Synthesis of PZT nanocrystalline powder by a modified sol-gel process using water as primary solvent source // *J. Mater. Process. Technol.* 2007. V. 182. № 1–3. P. 382–386. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2006.08.017>
51. *Sanchez C., Livage J., Henry M.* Chemical modification of alkoxide precursors // *J. Non Cryst. Solids.* 1988. V. 100. № 1–3. P. 65–76. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(88\)90007-5](https://doi.org/10.1016/0022-3093(88)90007-5)
52. *Livage J., Henry M., Sanchez C.* Sol-gel chemistry of transition metal oxides // *Prog. Solid. State Ch.* 1988. V. 18. № 4. P. 259–341. [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(88\)90005-2](https://doi.org/10.1016/0079-6786(88)90005-2)
53. *Huang Z., Zhang Q., Whatmore R.W.* Studies of lead zirconate titanate sol aging part II: Particle growth mechanisms and kinetics // *J. Solgel Sci. Technol.* 2002. V. 24. № 1. P. 49–55. <https://doi.org/10.1023/A:1015161532663>
54. *Huang Z., Zhang Q., Whatmore R.W.* Kinetics of lead zirconate titanate sol aging // *Integr. Ferroelectr.* 2001. V. 36. № 1–4. P. 153–161. <https://doi.org/10.1080/10584580108015537>
55. *Головнин В.А., Каплунов И.А., Малышкина О.В., Педько Б.Б., Мовчикова А.А.* Физические основы, методы исследования и практическое применение пьезоматериалов. –М.: ТЕХНОСФЕРА. 2017.
56. *Sharma P.K., Ounaies Z., Varadan V.V., Varadan V.K.* Dielectric and piezoelectric properties of microwave sintered PZT // *Smart Mater. Struct.* 2001. V. 10. P. 878–883. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/10/5/304>
57. *Paramonova N.D., Danilov E.A., Mikheev D.A., Golovchenko M.I.* Piezoelectric film composite based on polyvinylidene fluoride (PVDF) and lead zirconate-titanate (PZT) piezoceramic: rational choice of particle size // *Вестник Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева.* 2022. Т. 78. № 4. С. 152–156.

INFLUENCE OF DISPERSION MEDIUM AND PRECIPITATING AGENT ON SOL AND GEL FORMATION OF LEAD ZIRCONATE-TITANATE CERAMIC PRECURSOR

N. D. Paramonova, E. A. Danilov*, E. A. Ivanova

In the present paper, we report data on the influence of choice of dispersion medium-precipitating agent pair on sol-gel process for lead zirconate-titanate ceramic precursor manufacturing. Acetic acid and 2-methoxyethanol were studied as dispersion media, whereas ethylene glycol and water — as respective precipitating agents. Changes in optical, rheological properties and particle size distributions during the sol-gel transition were studied at different concentrations of precipitating agents. It was shown that the nature and relative concentration of dispersion medium and precipitating agent provide wide-range control of lead zirconate-titanate sol and gel properties as well as the rate of sol-gel process, mechanism of formation and structure of the gels.

Keywords: sol-gel, lead zirconate-titanate, optical density, dynamic viscosity

УДК: 544.77:541.18

ВЛИЯНИЕ КАТИОНОВ ЖЕЛЕЗА НА ГИДРОЛИЗ ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА И ПРОЦЕСС ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ

©2024 г. Е. Н. Титов^{1,2,*}, Д. Е. Смальченко², О. Е. Лебедева²

¹ФГАНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт молочной промышленности»,
ул. Люсиновская, 35, корп. 7, Москва, 115093 Россия

²ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», ул. Победы, 85,
Белгород, 308015 Россия

*e-mail: titov.evgeniy96@gmail.com

Поступила в редакцию 16.05.2024 г.

После доработки 19.06.2024 г.

Принята к публикации 19.06.2024 г.

Методами вискозиметрии и динамического рассеяния света изучено влияние малых добавок ионов Fe^{3+} на процессы гидролиза тетраэтоксисилана и последующую поликонденсацию его продуктов. Эксперименты проводились при 50°C, pH гидролиза составлял 1.5; 2.5; 5.0 или 7.0, количество легирующего катиона варьировали от 1.5 до 3.8 ат. %. В отсутствие легирующего катиона время гелеобразования увеличивается с ростом pH от 1.5 до 5.0, а при pH 7.0 поликонденсация протекает без гелеобразования. При pH 1.5 введение легирующей добавки увеличивает время гелеобразования, при pH 2.5 и 5.0 — снижает. С увеличением содержания легирующей добавки время гелеобразования растет при всех трех значениях pH. Размер частиц, формирующихся в процессе поликонденсации, зависит от pH и количества легирующей добавки. Наиболее мелкие частицы с медианным диаметром порядка 10 нм формируются при pH 2.5. Высказано предположение, что причиной всех наблюдаемых эффектов является встраивание катионов железа в кремнийкислородную матрицу. Степень встраивания зависит от степени гидролиза катионов железа. Данное предположение подтверждается значениями электрокинетического потенциала изучаемых систем и динамикой изменения дзета-потенциала при варьировании pH и содержания легирующей добавки.

Ключевые слова: тетраэтоксисилан, гидролиз, поликонденсация, ионы железа, время гелеобразования, размеры частиц, встраивание железа в кремнийкислородный каркас

DOI: 10.31857/S0023291224060135, **EDN:** VKMAYJ

ВВЕДЕНИЕ

Золь-гель синтез кремнезёмов нашел широкое применение, поскольку он обеспечивает возможность регулирования свойств образующихся продуктов и может быть направлен на получение разнообразных функциональных материалов [1]. Одним из наиболее распространенных прекурсоров для золь-гель синтеза кремнезёмов является тетраэтоксисилан (ТЭОС). Гидролиз тетраэтоксисилана и последующая поликонденсация мономеров ортокремниевой кислоты при различных условиях изучены весьма подробно [2]. Протекание процессов гидролиза и поликонденсации, а также структура гелей, полученных на основе ТЭОС, зависят от pH гидролиза. Как правило, выделяют три диапазона pH с различными закономерностями поликонденсации: область значений $\text{pH} < 2$ является метастабильной и довольно часто демонстрирует свою специфику, при $\text{pH} 2\text{--}7$ протекает кислотный

гидролиз с последующим образованием силоксановых связей, а при $\text{pH} > 7$ рост частиц кремнезёма происходит без гелеобразования [3].

Вопросы действия легирующих добавок на процесс гидролиза, формирование кремнезёмов и свойства образующихся продуктов эпизодически исследуются более тридцати лет, однако однозначного мнения о механизме действия добавок до настоящего времени не сложилось. В [4] впервые в результате изучения влияния восьми разнозарядных катионов на время и энергию активации гелеобразования было зафиксировано следующее различие: время гелеобразования и энергия активации этого процесса резко возрастали в присутствии Cu^{2+} , Al^{3+} , La^{3+} и Y^{3+} , тогда как Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} или Sr^{2+} снижали время гелеобразования, но не оказывали воздействия на величину энергии активации. Автор объяснил зафиксированное различие участием либо неучастием ионов металлов

в формировании трехмерной сетки геля в ходе поликонденсации: первая группа катионов способна к формированию металл-кислородных тетраэдров и инкорпорированию их в кремний-кислородную матрицу, тогда как катионы второй группы этой способностью не обладают.

Известно, что катионы железа в тетраэдрической координации инкорпорированы в кремний-кислородный каркас. Этот факт достаточно давно установлен для различных цеолитных структур [5]. Имеются также доказательства инкорпорирования ионов железа в тетраэдрической координации в кремнеземы. Так, авторы [6] с помощью комплекса методов продемонстрировали получение кремнезема, допированного катионами железа в тетраэдрической координации; а в недавней публикации [7] инкорпорирование железо-кислородных тетраэдров в кремнезем подтверждено с помощью спектроскопии рентгеновского поглощения. Тем не менее в работе [8] было показано, что введение соли двухвалентного железа (которое окислялось в ходе процесса) ускоряет процесс гелеобразования при щелочном гидролизе ТЭОС. По мнению авторов, ионы железа служат катализатором процесса поликонденсации.

Последующие исследования легирующих добавок различной природы были сосредоточены на отдельных кремнеземных материалах (аморфные наночастицы [9], тонкие пленки [10] и др.) и фокусировались в значительной степени на свойствах материалов (размеры частиц, однородность пленки и т.п.), однако, и они подтвердили способность легирующих добавок влиять на агрегативную устойчивость и время гелеобразования в системах на основе ТЭОС. Установлено, что введение катионов многозарядных металлов (стронция, свинца, кобальта) в золи на основе ТЭОС способно ускорять гелеобразование [10]. Подобным эффектом обладают также неорганические соли платины и палладия [11]. Авторы указанных работ в качестве объяснения наблюдаемых эффектов выдвигают предположение, что наличие добавок снижает степень гидратации частиц кремнезоля и способствует сближению частиц, изменяя вязкость полученных золей.

В нашей научной группе ранее было исследовано влияние широкого набора одно-, двух- и трехзарядных катионов металлов на процесс кислотного гидролиза ТЭОС при $pH < 1$ [12]. Влияние добавок катионов на реологические свойства выразилось в увеличении времени существования стабильного золя, предшествующего формированию сетки геля для большинства изученных катионов, включая катионы железа (III). Исключение составил катион Ni^{2+} .

Целью настоящей работы являлось детальное изучение влияния добавок железа (III) в ходе

золь-гель процесса гидролиза ТЭОС при различных pH . Интерес к продуктам указанного процесса — железосодержащим кремнеземам — обусловлен в первую очередь перспективами их применения в качестве биоматериалов для адресной доставки лекарственных средств в организме и контрастирования изображений при диагностике; при этом присутствие железа в составе кремнезема повышает способность материалов к биодegradации [13–15]. В литературе имеются указания и на другие области применения кремнезема, допированных соединениями железа: например, в [16] описано использование покрытий, полученных золь-гель методом на основе ТЭОС и наночастиц оксидов железа, для предпосевной обработки семян с целью стимулирования роста и повышения устойчивости к патогенам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кремнеземы получали гидролизом тетраэтоксисилана (ТЭОС) квалификации «о.с.ч.» с добавлением ионов железа (III), источником которых служил нонагидрат нитрата железа (III) квалификации «х.ч.». Процесс осуществляли в водно-спиртовом растворе. Для получения всех образцов основные компоненты смешивали в мольном соотношении ТЭОС : этанол : вода, составляющем 1 : 4 : 16. Соль железа добавляли в реакционную смесь с таким расчетом, чтобы в конечном сухом легированном кремнеземе содержание железа составляло 1.5, 2.3 или 3.8 ат. %, что в пересчете на оксид железа (III) отвечает 2, 3 и 5 масс. % соответственно. Гидролиз проводили при температуре 50°C и при значениях pH 1.5; 2.5; 5.0 и 7.0. Выбор температуры основывается на ранее проведенных исследованиях зависимости скорости гидролиза и поликонденсации в системах на основе тетраэтоксисилана от температуры [12]. Для достижения необходимого значения pH использовали 0.1 М раствор азотной кислоты для сильнокислых значений pH и 0.01 М раствор гидроксида аммония для слабокислых значений pH .

Динамику изменения вязкости в процессах гидролиза/поликонденсации рассматриваемых систем отслеживали с помощью вибрационного вискозиметра SV-10. После смешения всех прекурсоров и создания необходимого значения pH смесь помещали в кварцевую кювету и опускали измерительные пластины вискозиметра. Измерение проводили от момента достижения требуемого значения pH до момента полного превращения смеси в гель.

Процессы агрегации/дизагрегации частиц в реакциях гидролиза и поликонденсации исследовали методом динамического рассеяния света с использованием ZetaSizer Nano ZS. Измерение динамики изменения размеров частиц в процессе реакций гидролиза и поликонденсации проводили при температуре 50°C через каждые 10 минут от

момента достижения требуемого значения pH до момента полного превращения смеси в гель. При этом фиксировали интенсивность отражений лазерного пучка от частиц с различным гидродинамическим радиусом. Отображение результата измерений в этой форме позволяет регистрировать частицы размером от 1 нм. Электрокинетический потенциал образцов, прокаленных при 600°C, также измеряли на приборе ZetaSizer Nano ZS, для обеспечения постоянства электропроводности системы в качестве дисперсионной среды использовали 0.1 М раствор хлорида калия.

Все синтезированные образцы были проанализированы методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием. ИК-спектры пропускания регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ 2201. Образцы готовили прессованием смеси бромида калия с кремнеземом в соотношении 1 : 0.04 соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При осуществлении гидролиза ТЭОС в отсутствие легирующей добавки соли железа первоначально, непосредственно после смешения прекурсоров, но до установления выбранного значения pH, система была двухфазной, с отчетливо различимой границей раздела жидких фаз. При подкислении до pH ~ 2.65 и ниже система становилась однофазной и сохраняла гомогенность до начала перехода в гель. В экспериментах при pH 5.0 и 7.0 система оставалась двухфазной. При перемешивании формировалась эмульсия, которая оставалась стабильной в течение 10–20 минут в течение первых 6–10 часов, впоследствии стабильность эмульсии росла и к началу процессов агрегации достигала 90–120 минут.

Существенно, что в экспериментах, проведенных в присутствии легирующего катиона, реакционные системы до начала перехода в гель были однофазными при всех изученных значениях pH.

Для оценки влияния легирующей добавки на реологические свойства систем в процессе поликонденсации гелей на основе ТЭОС при различных pH регистрировали изменения вязкости с течением времени. Для трех значений pH были получены однотипные кривые изменения вязкости со временем. Исключение составило значение pH 7.0, при котором переход в фазу геля протекал практически мгновенно при достижении необходимого значения pH. Для всех остальных pH на начальном этапе вязкость медленно изменялась в пределах от 2 до 8–12 мПа·с, такое метастабильное состояние продолжалось от 1 до примерно 10 часов, в зависимости от значения pH. Затем происходил резкий скачок вязкости, и гелеобразование становилось визуально заметным. Время, при котором начинается интенсивное повышение вязкости, считали временем гелеобразования. За точку окончательного формирования геля условно принимали

значения вязкости 400 мПа·с. Полученные данные отражают различие в механизмах гидролиза ТЭОС, протекающего при различных pH. Как известно, в области низких значений pH скорость поликонденсации превышает скорость гидролиза [17]. При этом структура геля формируется из длинных полисилоксановых цепочек, и степень сшивки полимеров невысока [1, 17, 18]. По-видимому, уже при pH 5.0 становится заметным вклад гидролиза по щелочному механизму, для которого характерна высокая скорость гидролиза с образованием мелких и плотных сферических частиц [1]. При pH 7.0 этот механизм доминирует. Следует подчеркнуть, что вышесказанное относится к протеканию процессов гидролиза и поликонденсации ТЭОС в отсутствие добавок. Однако уже в классической монографии Айлера отмечается, что морфология частиц и характер геля при щелочном гидролизе в присутствии солей весьма напоминают результаты кислотного гидролиза [3].

Оказалось, что введение даже малого количества легирующего катиона при pH гидролиза 1.5 увеличивает время гелеобразования по сравнению с системой без легирующего компонента. При pH гидролиза 2.5 и 5.0 время гелеобразования систем при введении легирующего катиона, напротив, уменьшается, причем при pH 5.0 многократно. Вид кривых изменения вязкости со временем в присутствии легирующей добавки представлен на рис. 1, количественные данные сведены в табл. 1.

Различие в механизмах процессов подтверждается результатами определения гидродинамических диаметров частиц, формирующихся при различных pH, в интервале времени, предшествующем достижению условного времени гелеобразования (рис. 2). Интересно, что самые мелкие частицы сформировались при pH 2.5.

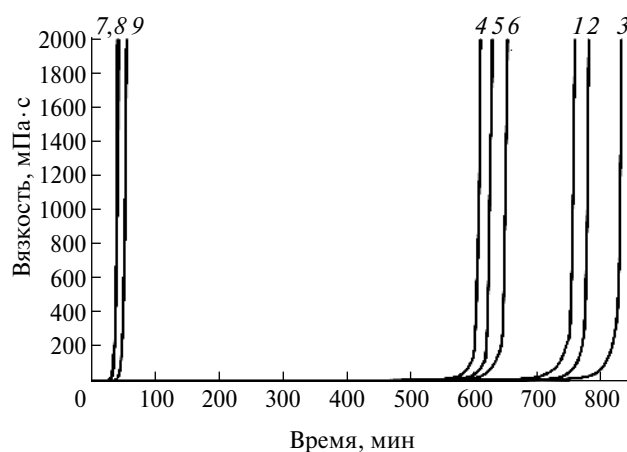


Рис. 1. Зависимость изменения вязкости от времени для систем на основе тетраэтоксисилана при различных pH (температура 50°C). Содержание легирующей добавки катионов железа: 1, 4, 7 — 1.5 ат. %; 2, 5, 8 — 2.3 ат. %, 3, 6, 9 — 3.8 ат. %.

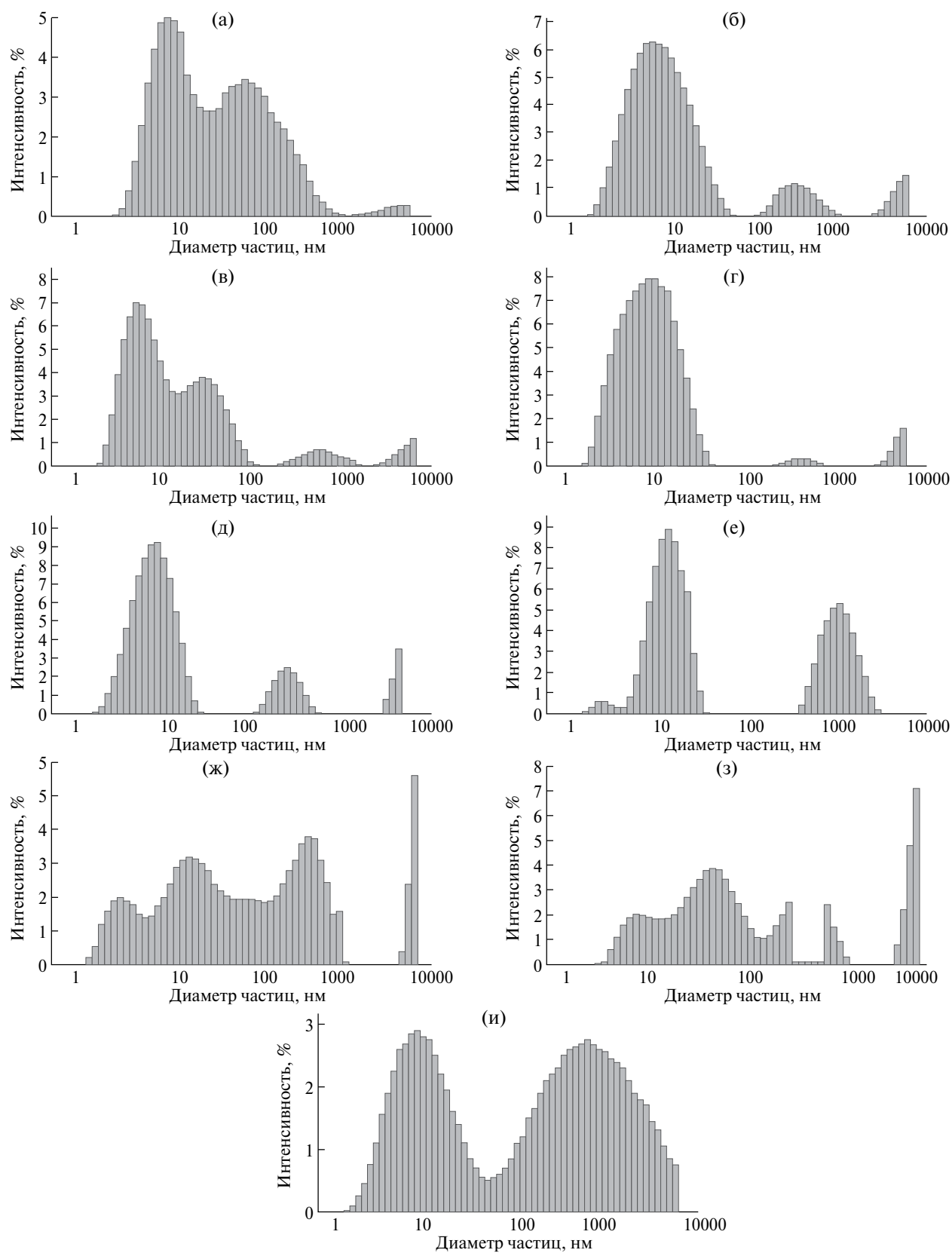


Рис. 2. Распределение частиц по величине гидродинамического диаметра перед достижением условного времени гелеобразования в процессе гидролиза ТЭОС при 50°C с добавлением Fe^{3+} : а, г, ж — 1.5 ат. %; б, д, з — 2.3 ат. %; в, е, и — 3.8 ат. %. Значения pH: а, б, в — 1.5; г, д, е — 2.5; ж, з, и — 5.0.

Таблица 1. Время гелеобразования в системах на основе ТЭОС при температуре гидролиза 50°C

рН гидролиза	1.5				2.5				5.0			
Содержание Fe^{3+} , ат. %	0	1.5	2.3	3.8	0	1.5	2.3	3.8	0	1.5	2.3	3.8
Время гелеобразования, мин	630	753	776	827	678	605	623	648	732	40	41	52

Количество легирующей добавки значительно влияет на время гелеобразования в изучаемой системе. При всех трех значениях рН с увеличением количества ионов Fe^{3+} время гелеобразования увеличивается (табл. 1). Особенно ярко этот эффект выражен при рН 1.5. Также количество введенной легирующей добавки оказывает влияние на размеры частиц, образующихся в процессе поликонденсации (рис. 2).

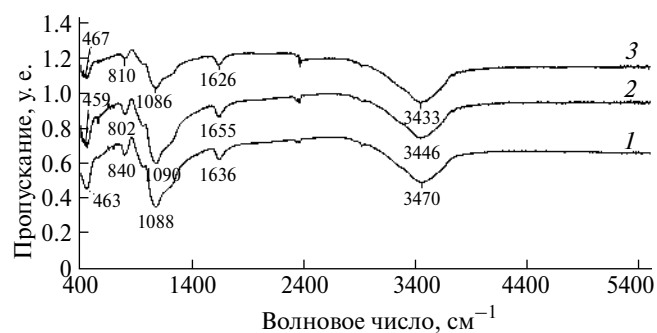
Все зафиксированные эффекты хорошо согласуются с предположением о встраивании катионов железа в кремнийкислородную матрицу. Не противоречит этому предположению и характер инфракрасных спектров образцов кремнезёмов, легированных ионами железа.

ИК-спектры всех полученных образцов (включая образцы, синтезированные при рН 7.0) практически идентичны. На рис. 3 в качестве примера приведены спектры образцов, полученных гидролизом при рН 1.5. Полоса поглощения $[(\text{Fe},\text{Si})\text{O}_4]$ расположена в области волновых чисел 400–465 см^{-1} и совпадает с полосой поглощения кремнийкислородного каркаса. Существенно, что в спектрах отсутствует полоса поглощения 667 см^{-1} , которую авторы [19] соотносят с валентными колебаниями связи Fe–O и наблюдают в образцах с высоким содержанием железа, образующего фазу оксида.

Катион железа, как отмечалось выше, способен встраиваться в структуру кремнезёма в виде железокислородного тетраэдра. Поскольку катион железа является трехзарядным, железокислородные тетраэдры заряжены отрицательно и при встраивании генерируют отрицательный заряд кремнийкислородных полианионов. Результаты измерения дзета-потенциала частиц в изучаемых системах представлены в табл. 2. Можно видеть, что для всех образцов дзета-потенциал отрицателен, а его абсолютная величина зависит от рН синтеза образцов и от содержания железа в реакционной смеси. Зависимость от количества железа объясняется

очевидной причиной: содержание железа в исходном растворе определяет количество железа в составе полученного кремнезёма. Снижение дзета-потенциала с ростом рН связано, по-видимому, со способностью катионов железа к гидролизу, оценку которой можно произвести с помощью диаграммы Пурбе [20]. При рН 1.5 железо в растворе существует в виде гидратированных ионов, при рН 2.5 появляются первые ионы гидроксожелеза, а при рН 5.0 ионов гидроксожелеза и дигидроксожелеза становится достаточно много, чтобы вызвать значительные затруднения для встраивания в кремнийкислородную матрицу.

Таким образом, совокупность полученных результатов согласуется с представлениями автора работы [4] о структурных причинах как основных факторах, воздействующих на время гелеобразования в системе с участием добавок катионов металлов, во всяком случае, в кислой среде. Данные [8] об ускорения гелеобразования при щелочном гидролизе ТЭОС, вероятно, связаны с иными механизмами протекания гидролиза и поликонденсации в этих условиях.

**Рис. 3.** ИК-спектры кремнезёмов, легированных катионами железа, при рН гидролиза 1.5: 1 – 1.5 ат. %; 2 – 2.3 ат. %, 3 – 3.8 ат. %.**Таблица 2.** Электрокинетический потенциал образцов, полученных при различных рН

рН гидролиза	1.5			2.5			5.0		
Содержание Fe^{3+} , ат. %	1.5	2.3	3.8	1.5	2.3	3.8	1.5	2.3	3.8
ζ -потенциал, мВ	–12.1	–13.4	–14.8	–10.6	–12.3	–13.1	–8.76	–9.47	–10.1

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных данных об изменении динамической вязкости раствора в ходе гидролиза и поликонденсации тетраэтоксисилана в присутствии ионов Fe^{3+} высказано предположение о встраивании катионов железа в кремнийкислородный каркас как основной причине изменения времени гелеобразования и размеров частиц формирующегося золя. Влияние величины pH гидролиза объясняется воздействием pH на степень гидролиза катиона железа: по-видимому, встраиваться в кремнийкислородную цепочку способны аква-тированные ионы железа, но не ионы гидроксо- и дигидроксожелеза. Высказанное предположение хорошо согласуется с результатами измерения электрокинетического потенциала изучаемых систем. Характер ИК-спектров не противоречит предлагаемому объяснению.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета университета. 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. Brinker C.J., Scherer G.W. Sol-Gel science: the physics and chemistry of Sol-Gel processing. San Diego: Academic Press. 1990.
2. Lok P.S., Sriman K.B., Rahul K., Geetika M., Usha S., Garima S., Saurabh A. Sol-Gel processing of silica nanoparticles and their applications // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2014. V. 214. P. 17–37. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.10.007>
3. Iller R.K. Chemistry of silica gel. New Jersey: John Wiley & Sons, Hoboken. 1978.
4. Bansal N. Influence of several metal ions on the gelation activation energy of silicon tetraethoxide // *J. Am. Ceram. Soc.* 1990. V. 73. № 9. P. 2647–2652. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb06741.x>
5. Атанасова В.Д., Швец В.А., Казанский В.Б. Исследование методами ЭПР и оптической спектроскопии ионов переходных металлов в цеолитах и их комплексообразования с адсорбированными молекулами // *Успехи химии.* 1981. Т. 50. № 3. С. 385–405. <https://doi.org/10.1070/RC1981v-050n03ABEH002553>
6. García-Aguilar J., Miguel-García I., Juan-Juan J., Such-Basáñez I., San Fabián E., Cazorla-Amorós D., Berenguer-Murcia Á. One step-synthesis of highly dispersed iron species into silica for propylene epoxidation with dioxygen // *J. Catal.* 2016. V. 338. P. 154–167. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.03.004>
7. Tanjindaprateep S.P., Kidkhunthod P., Pattanasattayavong P., Ogawa M. Incorporation of iron (III) into nanoporous silica spheres // *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2024. V. 686. P. 133305. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.133305>
8. López T., Méndez J., Zamudio T., Villa M. Spectroscopic study of sol-gel silica doped with iron ions // *Mater. Chem. Phys.* 1992. V. 30. № 3. P. 161–167. [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(92\)90218-W](https://doi.org/10.1016/0254-0584(92)90218-W)
9. Downs E., Ao S., Siegel R., Schadler L. Transition metal doping of amorphous silica particles // *J. Nanopart. Res.* 2017. V. 19. № 337. P. 1–14. <https://doi.org/10.1007/s11051-017-4005-5>
10. Shilova O.A. Synthesis and structure features of composite silicate and hybrid TEOS-derived thin films doped by inorganic and organic additives // *J. Sol-gel Sci. Technol.* 2013. V. 68. P. 387–410. <https://doi.org/10.1007/s10971-013-3026-5>
11. Shilova O.A., Gubanov N.N., Matveev V.A. et al. Processes of film-formation and crystallization in catalytically active ‘spin-on glass’ silica films containing Pt and Pd nanoparticles // *J. Mol. Liq.* 2019. V. 288. P. 110996. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.110996>
12. Тарасенко Е.А., Лебедева О.Е., Петерс Г.С., Велигжанин А.А. Влияние катионов металлов на кинетику образования и структуру гелей, формирующихся при кислотном гидролизе тетраэтоксисилана // *Журн. физ. химии.* 2019. Т. 93. № 3. С. 1357–1361. <https://doi.org/10.1134/S0044453719090280>
13. Gonçalves M.C. Sol-Gel silica nanoparticles in medicine: a natural choice. Design, synthesis and products // *Molecules.* 2018. V. 23. № 8. P. 22–26. <https://doi.org/10.3390/molecules23082021>
14. Naruphontjirakul P. Cations doped nonporous silica nanoparticles // 12th Biomedical Engineering International Conference. 2019. P. 1–4. <https://doi.org/10.1109/BME-iCON47515.2019.8990288>
15. Pohaku Mitchell K.K., Liberman A., Kummel A.C., Trogler W.C. Iron (III)-Doped, Silica Nanoshells: A biodegradable form of silica // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134. № 34. P. 13997–14003. <https://doi.org/10.1021/ja3036114>

16. *Shilova O.A., Khamova T.V., Panova G.G., Udalova O.R., Artemyeva A.M., Korniyukhin D.L., Kopitsa G.P.* Sol-Gel-derived functional coatings for pre-sowing seed treatment // *Coatings*. 2023. V. 13. № 12. P. 1978.
<https://doi.org/10.3390/coatings13121978>
17. *Kessler V.G., Seisenbaeva G.A.* Molecular mechanisms of the metal oxide sol-gel process and their application in approaches to thermodynamically challenging complex oxide materials // *J. Solgel Sci. Technol.* 2023. V. 107. P. 190–200.
<https://doi.org/10.1007/s10971-023-06120-y>
18. *Vrieling E.G., Sun Q., Beelen T.P., Hazelaar S., Gieskes W.W., Van Santen R.A., Sommerdijk N.A.* Controlled silica synthesis inspired by diatom silicon biomineralization // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2005. V. 5. №. 1. P. 68–78.
<https://doi.org/10.1166/jnn.2005.010>
19. *Darmawan A., Smart S., Julbe A., Diniz da C. J. C.* Iron oxide silica derived from Sol-Gel Synthesis // *Materials*. 2011. V. 4. №. 2. P. 448–456.
<https://doi.org/10.3390/ma4020448>
20. *Takeno N.* Atlas of Eh – pH diagrams. Intercomparison of thermodynamic databases. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. 2005.

INFLUENCE OF IRON CATIONS ON THE HYDROLYSIS OF TETRAETHOXY-SILANE AND PROCESS OF GEL FORMATION

E. N. Titov, D. E. Smalchenko, O. E. Lebedeva

The influence of small additions of Fe^{3+} ions on the processes of hydrolysis of tetraethoxysilane and subsequent polycondensation of products was studied using viscosimetry and dynamic light scattering methods. Experiments were carried out at 50°C, hydrolysis pH was 1.5; 2.5; 5.0 or 7.0, the amount of doping cation varied from 1.5 to 3.8 at. %. In the absence of a doping cation, the gelation time grows with increasing pH from 1.5 to 5.0, and at pH 7.0, polycondensation occurs without gelation. At pH 1.5, the introduction of a dopant increases the gelation time, at pH 2.5 and 5.0 it decreases. With increasing dopant content, the gelation time increases at all three pH values. The size of the particles formed during the polycondensation process depends on the pH and the amount of dopant. The smallest particles with a median diameter of about 10 nm are formed at pH 2.5. It has been suggested that the cause of all the observed effects is the incorporation of iron cations into the siloxane matrix. The degree of incorporation depends on the degree of hydrolysis of iron cations. This assumption is confirmed by the values of the electrokinetic potential of the systems under study and the dynamics of changes in the zeta potential with varying pH and dopant content.

Keywords: tetraethoxysilane, hydrolysis, polycondensation, iron ions, gelation time, particle size, incorporation of iron into the siloxane framework

УДК: 544.774.4

АГРЕГАТООБРАЗОВАНИЕ И МАГНИТНАЯ СЕПАРАЦИЯ МИКРОЧАСТИЦ ПОЛИЭТИЛЕНА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

©2024 г. М. С. Филинкова^{1,*}, Ю. А. Бахтеева¹, И. В. Медведева^{1,2}, И. В. Бызов¹,
А. С. Минин¹, И. А. Курмачев¹

¹ Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,

ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

² Уральский государственный горный университет,

ул. Куйбышева, 30, Екатеринбург, 620144 Россия

*e-mail: filinkova-ms@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.06.2024 г.

После доработки 12.08.2024 г.

Принята к публикации 12.08.2024 г.

Для определения количества и состава искусственных полимерных микрочастиц в водоемах требуется подготовка репрезентативных проб воды. В работе изучается новый метод магнитной сепарации для извлечения из воды микрочастиц полиэтилена (10–200 мкм) при их агрегации с композитными магнитными наночастицами. Синтезированы и аттестованы наночастицы с ядром из магнетита и с оболочкой из диоксида кремния с присоединенными на поверхности аминогруппами ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, $d_{\text{гидр}} = 200$ нм). Эти наночастицы за счет электростатического взаимодействия могут формировать агрегаты с частицами полиэтилена и отделяться от воды под действием неоднородного магнитного поля.

Изучено влияние добавок солей (NaCl , Na_2SO_4 , NaH_2PO_4 , CaCl_2) и поверхностно-активного вещества – додецилсульфата натрия (ДСН) на условия сепарации микрочастиц полиэтилена от воды. Показано, что при добавлении магнитных частиц в концентрации $c = 0.01$ г/л к водным суспензиям микрочастиц полиэтилена, содержащим соли NaCl , NaH_2PO_4 в концентрации 10 мМ и $c(\text{ДСН}) = 3$ мМ, эффективность их сепарации после предварительной выдержки суспензии в течение 30 минут и длительности магнитной седиментации 15 минут составляет не менее 98%. При увеличении концентрации солей NaCl , NaH_2PO_4 до 100 мМ, а также в присутствии Na_2SO_4 эффективность магнитной седиментации снижается. В присутствии CaCl_2 и ДСН эффективность магнитной седиментации составляет не менее 98% при изученных концентрациях солей. Из модельных растворов речной и морской воды извлечение не менее 80% микрочастиц полиэтилена происходит в течение 5 минут в режиме магнитной фильтрации.

Ключевые слова: магнитные наночастицы (МНЧ), микрочастицы полиэтилена (МПЭ), водные суспензии, градиент магнитного поля, гетероагрегация, магнитная сепарация

DOI: 10.31857/S0023291224060146, **EDN:** VKJPFH

ВВЕДЕНИЕ

Для контроля распространения и накопления микропластиков в природных водоемах необходимо извлечение этих частиц из водных сред для количественного и качественного определения. Традиционные методы с использованием сеток не позволяют отбирать частицы с размерами менее 100 мкм, поэтому огромное количество более мелких частиц не попадают в пробы тестируемой воды, что затрудняет получение достоверной информации о содержании пластика в природных водоемах [1–4]. В стадии разработки находятся такие методы извлечения микропластика, как коагуляция/флокуляция, ультрафильтрация, обратный осмос, центрифугирование [5–7]. Недостатком

большинства этих методов является значительный объем добавляемых реагентов, содействующих извлечению мелких частиц из очищаемой воды [8, 9]. Современные подходы в рамках «зеленых» экологических технологий не приветствуют использование значительных количеств химических добавок (коагулянтов, флокулянтов и т.п.), поскольку они приводят к вторичному загрязнению окружающей среды.

Перспективными подходами для отделения частиц микропластика от воды являются методы магнитной сепарации, которые позволяют значительно расширить диапазон размеров улавливаемых частиц – от микро- до наноразмерных [10–15]. В этом случае для реализации магнитной сепарации к целевым

немагнитным частицам за счет электростатического притяжения присоединяются магнитные наночастицы [16, 17], и образовавшиеся гетероагрегаты отделяются от водной среды, двигаясь в градиенте магнитного поля. Процесс магнитной сепарации может проводиться в устройствах с низкими (< 100 Т/м) и высокими (> 100 Т/м) градиентами магнитного поля [18]. Градиентное магнитное поле создается постоянными магнитами или электромагнитами, расположенными в различных пространственных конфигурациях. В тех случаях, когда магнитные силы сонаправлены с силой гравитации, происходит осаждение частиц – магнитная седиментация [19–21]. В устройствах высокоградиентной магнитной сепарации магнитные поля являются результатом полей рассеяния от намагниченных внешним полем мелких элементов из магнитомягкой стали. В таких устройствах вода, содержащая дисперсные частицы, пропускается через область высоких градиентов магнитного поля в режиме магнитной фильтрации [22, 23].

Проведенные нами ранее исследования показали [24–26], что эффективность магнитной сепарации зависит от совокупности различных факторов, влияющих на процесс гетероагрегации, в частности, от химического состава, размеров и соотношения концентраций целевых и магнитных частиц, pH и состава водной среды. При изучении поведения микропластиков в природных водоемах необходимо учитывать влияние примесей, содержащихся в чистых и загрязненных природных водах, которые могут оказывать влияние на поверхностные свойства частиц пластика и, как следствие, на их агрегационное поведение [27]. Присутствующие в чистых водоемах ионы Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , природные органические вещества способствуют гомо- и гетероагрегации микро- и наночастиц пластика [28–32]. Наряду с естественными компонентами природных вод в них могут попадать загрязняющие вещества из бытовых и промышленных стоков, например, фосфаты, которые также могут изменять поверхностные свойства частиц пластиков [33]. Присутствие в воде додецилсульфата натрия (ДСН), одного из самых распространенных анионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) [34], используемого в промышленности, может приводить к изменению условий агрегации частиц пластиков и, как следствие, влиять на эффективность их отделения от водного раствора.

В последние годы начаты активные исследования магнитной сепарации для извлечения из воды микропластиков [11, 12, 35–37]. В этих работах изучалось отделение микропластика с добавленными магнитными частицами без уточнения влияния природных ионов и органических веществ на процессы агрегатообразования и эффективность магнитной сепарации. В работе [26] нами была показана возможность удаления микрочастиц полиэтилена и полиэтилентерефталата методом магнитной сепарации из чистой

воды с предварительным добавлением наночастиц $\text{Fe}-\text{C}-\text{NH}_2$ и ПАВ. В [38] исследовано удаление микрочастиц полиэтилентерефталата из чистой воды, водного раствора NaCl ($c = 600$ мМ) и двух водных растворов, моделирующих речную и морскую воду, с помощью магнитных наночастиц на основе Fe_3O_4 с покрытиями из желатина, хитозана и кремнезема с присоединенными аминогруппами.

В данной работе, которая является продолжением проведенных ранее исследований, изучено более подробно влияние природных солей NaCl , Na_2SO_4 , NaH_2PO_4 , CaCl_2 в концентрациях 10 и 100 мМ, а также загрязняющей примеси – додецилсульфат натрия (ПАВ), в концентрациях 0.3 и 3 мМ на особенности агрегатообразования и магнитной сепарации микрочастиц полиэтилена (МПЭ). Предполагалось, что катионы этих солей могут оказывать влияние на агрегативные свойства частиц МПЭ в водных средах, а анионы – на агрегационную способность магнитных наночастиц (МНЧ), что может изменить эффективность магнитной сепарации частиц микропластика от воды. В качестве магнитных агентов были выбраны наночастицы магнетита, покрытые оксидом кремния с присоединенными аминогруппами $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ (МНЧ). Такие покрытия выбирались из условия создания на поверхности МНЧ положительного электрического заряда, противоположного отрицательному заряду частиц пластика, обеспечивая тем самым эффективную гетероагрегацию.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Микрочастицы полиэтилена были получены путем дробления коммерческой полиэтиленовой пленки в шаровой мельнице при температуре жидкого азота в течение 6 часов.

Магнитные наночастицы $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ были получены методом химического осаждения магнетита с последующей функционализацией поверхности. Синтез магнетита проводили путем добавления к растворам соли Мора ($\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ЧДА) и нитрата железа ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, ОСЧ) раствора аммиака NH_4OH при $\text{pH} = 10$. Полученные частицы Fe_3O_4 осаждали в вертикальном магнитном поле и промывали дистиллированной водой. Модификацию поверхности магнетита проводили в два этапа. Частицы Fe_3O_4 диспергировали с помощью ультразвукового генератора в смеси этанол/вода (4/1) в присутствии раствора аммиака (объемная доля 1%) в течение 5 минут. Затем к суспензии добавляли тетраэтоксисилан и диспергировали еще в течение 1 часа. После этого суспензию выдерживали в течение 24 часов при комнатной температуре для протекания реакции, после чего проводили фильтрование. Полученные частицы $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ промывали этанолом и снова диспергировали в спирте в массовом соотношении наночастицы/этанол = 2/1. Для модификации поверхности к суспензии $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$

добавляли 3-аминопропилтриэтоксисилан [39]. Через 24 часа синтезированные частицы $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ промывали этанолом и водой и проводили оттаивание в постоянном магнитном поле.

Химический состав МПЭ и МНЧ был установлен методом ИК-спектроскопии. Микрофотографии частиц получены с использованием микроскопов Philips CM30 и Inspect F (FEI). Гидродинамический размер и дзета-потенциал МНЧ в водных растворах определяли методом динамического рассеивания света с помощью лазерного анализатора частиц Nano ZS, Malvern. Использовался луч He–Ne-лазера с длиной волны $\lambda = 633$ нм, работающий в режиме обратного рассеяния под углом 173° .

При моделировании загрязненных ПАВ водных суспензий МПЭ с содержанием твердой фазы $c_0 = 0.1$ г/л сначала к дистиллированной воде добавляли додецилсульфат натрия $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$ (ДСН) в концентрации 0.3 мМ или 3 мМ. Затем к раствору ДСН добавляли частицы МПЭ и полученные суспензии диспергировали с помощью ультразвукового генератора в течение 1 минуты. В суспензии добавляли соль (далее природные соли – ПС) NaCl (ХЧ), $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ЧДА), Na_2SO_4 (ЧДА) или CaCl_2 (ХЧ) в концентрации 10 или 100 мМ. Для водных растворов, моделирующих по составу речную (раствор 1) и морскую (раствор 2) воду, готовились смешанные суспензии, состав которых указан в табл. 1. Добавка ДСН составляла 3 мМ. После смешивания проводилось ультразвуковое диспергирование суспензий МПЭ/ДСН/ПС в течение 10 секунд.

Для проведения магнитной сепарации к суспензиям МПЭ/ДСН/ПС добавляли МНЧ в заданной концентрации c . Значение pH суспензий регулировали добавлением раствора соляной кислоты HCl . Затем смешанные суспензии МПЭ/МНЧ/ДСН/ПС выдерживали без магнитного поля в течение времени t (время предварительной выдержки) для протекания процесса гетероагрегации.

Изучение изменения остаточной концентрации МПЭ в водной среде проводили путем гравитационного оттаивания и с применением методов магнитной сепарации (табл. 1). Для оттаивания суспензии МПЭ/ДСН или МПЭ/ДСН/ПС помещали в кюветы с высотой слоя жидкости 3 см. Отбор проб проводили с высоты 2.5 см.

Магнитную сепарацию проводили в режимах седиментации и фильтрации. Для проведения магнитной седиментации суспензии МПЭ/МНЧ/ДСН/ПС помещали в кюветы с высотой слоя жидкости 3 см, которые были установлены поверх магнитной системы. Магнитная система, состоящая из плоских постоянных магнитов $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, чередующихся со вставками из магнитомягкой стали, генерировала неоднородное магнитное поле с характеристиками: $B_{\text{zmax}} = 0.44$ Т, $\text{grad}B_{\text{max}} = 0.16$ Т/м. Отбор проб воды проводился на высоте 2.5 см.

Магнитная фильтрация проводилась в магнитном фильтре, в котором вода протекала через цилиндр (диаметр 20 мм), наполненный волокнами из стальной проволоки, намагничиваемыми извне постоянным кольцевым магнитом из NdFeB , создающим внутри фильтра постоянное магнитное поле с $B_{\text{max}} = 1.2$ Т, и $\text{grad}B_{\text{max}} = (2-4) \cdot 10^3$ Т/м на краях проволок (по оценкам из других исследований магнитной фильтрации [18]).

Параметры экспериментов по сепарации МПЭ представлены в табл. 1.

Проводился мониторинг изменения остаточной концентрации МПЭ в воде от времени сепарации t . Концентрации МПЭ в отобранных пробах воды определялись методом УФ-спектрофотометрии с использованием прибора СФ-102. Спектры поглощения снимали в диапазоне длин волн 190–1100 нм в полистироловой кювете ($12.5 \times 12.5 \times 45$ мм³).

Значения эффективности сепарации (ЭС) определялись по формуле:

$\text{ЭС} = (c_0 - c) / c_0 \cdot 100\%$, где c_0 – начальная концентрация МПЭ в воде, c – концентрация МПЭ в пробе воды, взятой через промежуток времени t с начала процесса.

Микрофотографии суспензий получены с использованием оптического микроскопа Olympus IX 71 (Камера: UCMOS03100KPA).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ИК-спектры ПЭ после измельчения в шаровой мельнице представлены на рис. 1а. Спектры соответствуют структурному составу полиэтилена. Характерные полосы пропускания соответствуют валентным (2925 и 2848 см^{–1}) и деформационным (1470 и 715 см^{–1}) колебаниям С–Н в группах CH_2 .

В ИК-спектре МНЧ полоса при 590 см^{–1}, соответствующая валентным колебаниям связи Fe–O, подтверждает, что основу МНЧ составляет магнетит (рис. 1а). Полосы при 798 и 1090 см^{–1} соответствуют асимметричным и симметричным валентным колебаниям связи Si–O–Si, 955 и 460 см^{–1} – деформационным колебаниям связей Si–OH и Si–O–Si [40]. Это указывает на формирование оболочки из оксида кремния на поверхности магнетита [41]. Деформационным колебаниям связи N–H соответствует полоса при 1405 см^{–1}, валентные колебания связи N–H находятся в области 3210 – 3220 см^{–1}. Полосы при 1624 и 3415 см^{–1} соответствуют деформационным колебаниям молекул адсорбированной и координационно связанной воды.

По данным электронной микроскопии изучаемые частицы ПЭ имеют форму тонких чешуек с размерами 10 – 200 мкм толщиной 1 – 2 мкм (рис. 1б) [26]. В [28] установлено, что дзета-потенциал частиц МПЭ в присутствии ДСН составляет 52 ± 5 мВ. Из данных электронной микроскопии установлено, что

Таблица 1. Параметры экспериментов по сепарации МПЭ из водных растворов

Номер	Состав суспензии	Концентрация, (с, г/л)		Время предварительной выдержки, (t, мин)	Градиент магнитного поля, (gradB, Т/м)	Время сепарации (τ, мин)
		МНЧ	МПЭ			
1	МПЭ/ДСН	—	0.1	—	—	30, 60, 120, 180
2	МПЭ/ДСН/ПС	—	0.1	—	—	30, 60, 120, 180
3	МПЭ/МНЧ/ ДСН/ПС	0.005; 0.01; 0.05	0.1	30	0.16	30
4	МПЭ/МНЧ/ ДСН/ПС	0.005	0.1	30, 180, 4200	0.16	30
5	МПЭ/МНЧ/ ДСН/ПС	0.01	0.1	30	0.16	5, 15
6	МПЭ/МНЧ/ ДСН/ раствор 1*	0; 0.01	0.1; 0.05; 0.01	30, 180	0.16	30
7	МПЭ/МНЧ/ ДСН/ раствор 2*	0; 0.01	0.1; 0.05; 0.01	30, 180	0.16	30
8	МПЭ/МНЧ/ ДСН/ раствор 1*	0.01	0.1	30	0.16; (2–4)·10 ³	5, 15, 30
9	МПЭ/МНЧ/ ДСН/ раствор 2*	0.01	0.1	30	0.16; (2–4)·10 ³	5, 15, 30

*Раствор 1 — 0.046 г/л $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.040 г/л Na_2SO_4 , 0.034 г/л CaCl_2 .

**Раствор 2 — 15.8 г/л NaCl , 0.046 г/л $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 2 г/л Na_2SO_4 , 0.694 г/л CaCl_2 .

наночастицы $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—SiO}_2\text{—NH}_2$ имеют размер 20–30 нм с ядром Fe_3O_4 10–15 нм и оболочкой оксида кремния 5–10 нм (рис. 1в). Гидродинамический диаметр МНЧ в водной суспензии составляет 200 нм, дзета-потенциал 20 ± 2 мВ ($c(\text{МНЧ}) = 0.025$ г/л, $\text{pH} = 6$).

На рис. 2 представлена динамика изменения остаточной концентрации МПЭ при гравитационном отстаивании в водных средах различного состава (эксперименты 1, 2, табл. 1). Плотность ПЭ составляет 0.9 от плотности дистиллированной воды, поэтому частицы МПЭ в чистой воде не осаждаются, а всплывают на поверхность. Согласно литературным данным, в водной среде в присутствии катионов металлов на поверхности частиц микропластика происходит нейтрализация заряда и сжатие двойного электрического слоя, что приводит к уменьшению сил электростатического отталкивания и последующей гомоагрегации [28, 38, 42]. Агрегация частиц может повышать ЭС(МПЭ). Можно было ожидать, что добавление к воде ПАВ, роль которого заключается в усилении сил отталкивания между частицами, то есть в стабилизации суспензии, приведет к уменьшению агрегации и, следовательно, к снижению эффективности сепарации. Однако, как видно из рис. 2,

присутствие растворенных солей и ПАВ практически не влияет на динамику остаточной концентрации МПЭ при гравитационной седиментации в водных средах. В водных растворах, содержащих примеси, за первые 2–3 часа не более половины частиц микропластика (по массе) всплывают на поверхность растворов, а оставшиеся частицы очень долго могут дрейфовать в воде. Можно предположить, что при движении частиц микропластика в жидкой среде важную роль играют силы вязкого сопротивления, которые зависят от формы и размеров частиц. Для частиц плоской формы или рыхлых структур, формирующихся при агрегации МПЭ, эти силы велики и препятствуют перемещению частиц. Мелкие частицы ПЭ, не входящие в агрегаты и участвующие в хаотических тепловых движениях, также могут долго оставаться во взвешенном состоянии.

Исследования магнитной седиментации МПЭ показали, что на ее эффективность существенное влияние оказывает концентрация добавляемых магнитных наночастиц, а также длительность предварительной выдержки t суспензии и длительность магнитной седиментации τ . На рис. 3–5 представлены зависимости эффективности магнитной седиментации

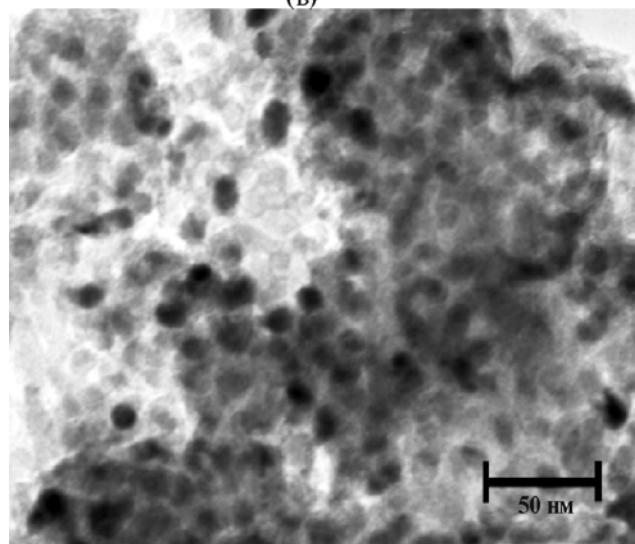
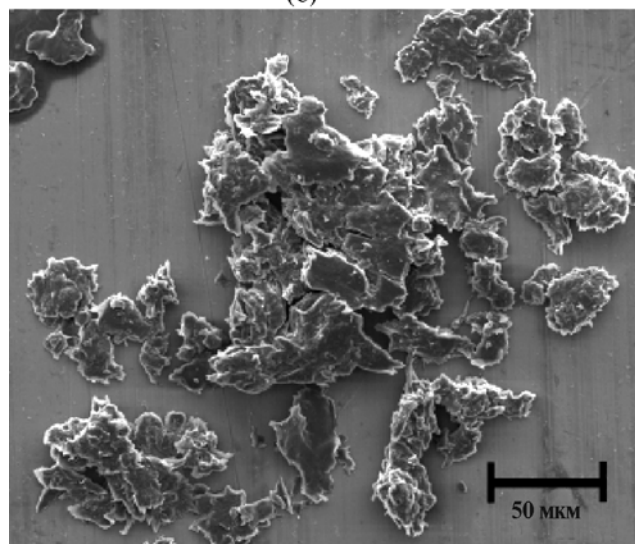
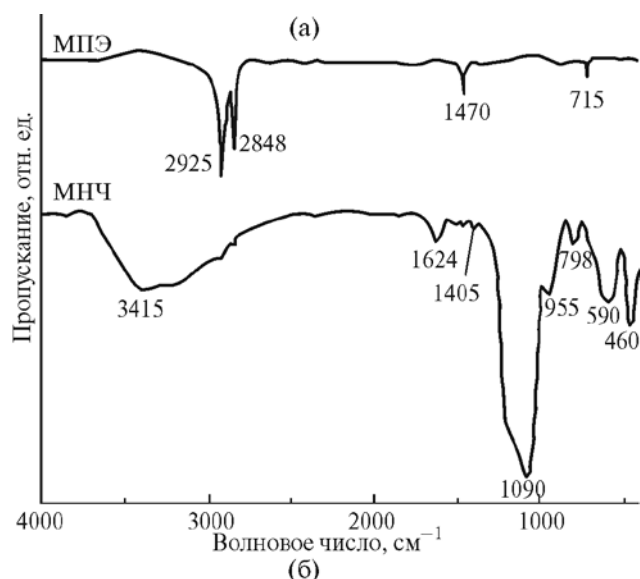


Рис. 1. ИК-спектры МПЭ и МНЧ (а); СЭМ-изображение МПЭ (б); ПЭМ-изображение МНЧ (в).

МПЭ из водных суспензий МПЭ/МНЧ/ДСН/ПС при изменении этих параметров.

Из рис. 3 видно, что с увеличением концентрации МНЧ эффективность магнитной сепарации МПЭ увеличивается (эксперимент 3, табл. 1). При концентрации $c(\text{МНЧ}) = 0.05$ г/л через 15 минут магнитной седиментации достигается практически полное отделение МПЭ от большинства водных сред за исключением суспензии состава МПЭ/МНЧ/ДСН/Na₂SO₄ (рис. 3в).

На рис. 4 показаны зависимости эффективности магнитной сепарации МПЭ от длительности предварительной выдержки t при $c(\text{МНЧ}) = 0.005$ г/л (эксперимент 4, табл. 1). Увеличение длительности предварительной выдержки до 4200 минут приводит к росту ЭС(МПЭ) для всех солей кроме Na₂SO₄. При изученных концентрациях солей наблюдается практически полное удаление МПЭ только в присутствии хлорида кальция. В суспензиях, содержащих соли NaCl, NaH₂PO₄ в низкой концентрации (10 мМ), эффективность магнитной седиментации МПЭ выше, чем в суспензии без растворенных солей (рис. 4а). Однако повышение концентрации этих солей от 10 мМ до 100 мМ (рис. 4б) приводит к снижению эффективности магнитной седиментации по сравнению с суспензией без соли. Эффективность магнитной сепарации МПЭ в водной среде, содержащей Na₂SO₄, ниже, чем в средах с другими солевыми добавками. Концентрация магнитных частиц 0.005 г/л является недостаточной для эффективного удаления микропластика из водных суспензий, содержащих соли и ПАВ. По нашим данным, минимальная концентрация МНЧ, необходимая для сепарации МПЭ, составляет 0.01 г/л.

На рис. 5 показаны зависимости эффективности магнитной сепарации МПЭ из водных суспензий МПЭ/МНЧ/ДСН/ПС от длительности магнитной седиментации τ при $c(\text{МНЧ}) = 0.01$ г/л (эксперимент 5, табл. 1). Увеличение τ приводит к повышению ЭС(МПЭ) при изученных концентрациях солей (рис. 5). Однако увеличение концентрации солей NaCl, NaH₂PO₄ до 100 мМ приводит к снижению ЭС(МПЭ) по сравнению с суспензиями без солей. Наиболее эффективно сепарация протекает в присутствии соли CaCl₂ (ЭС = 98%) и наименее эффективно в присутствии соли Na₂SO₄ (ЭС = 30%).

Полученные закономерности магнитной сепарации МПЭ из водных сред могут быть объяснены зависимостью процессов агрегатообразования от условий их протекания.

На рис. 6 представлены микрофотографии суспензий МПЭ/МНЧ/ДСН/NaCl с разными концентрациями МНЧ 0.005 и 0.05 г/л без предварительной выдержки (а, г) и после предварительной выдержки в течение 30 минут (б, д), соответственно. Повышение концентрации МНЧ приводит к формированию более крупных агрегатов частиц в суспензии

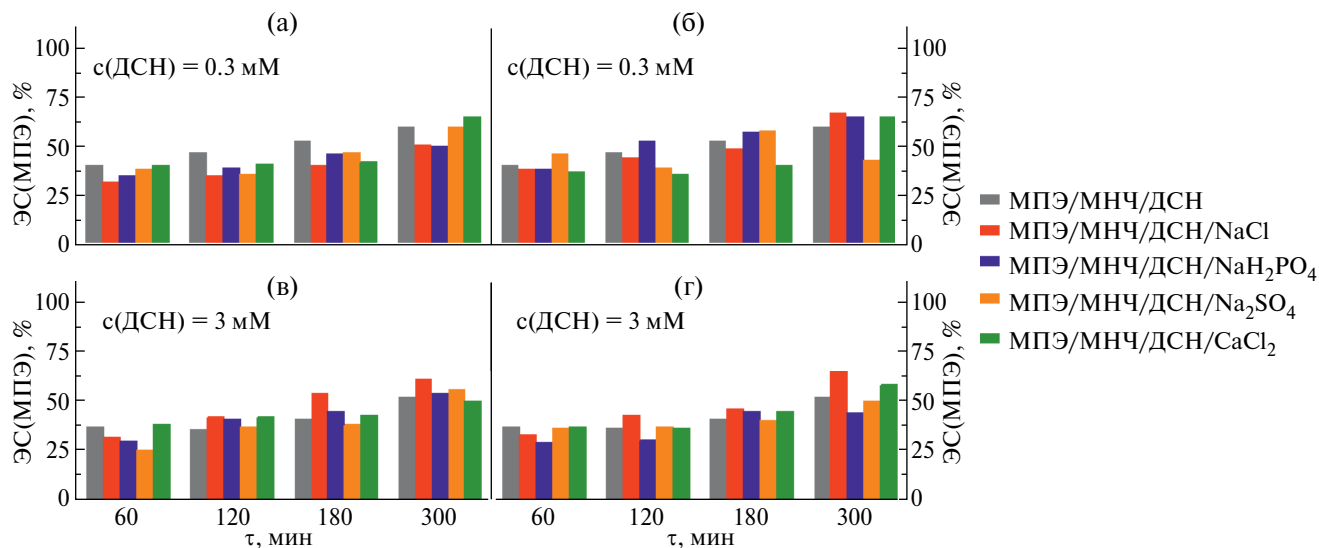


Рис. 2. Зависимость эффективности сепарации МПЭ в водных суспензиях МПЭ/ДСН/ПС от времени τ при гравитационном отстаивании, $c(ПС) = 10$ mM (а, в), $c(ПС) = 100$ mM (б, г).

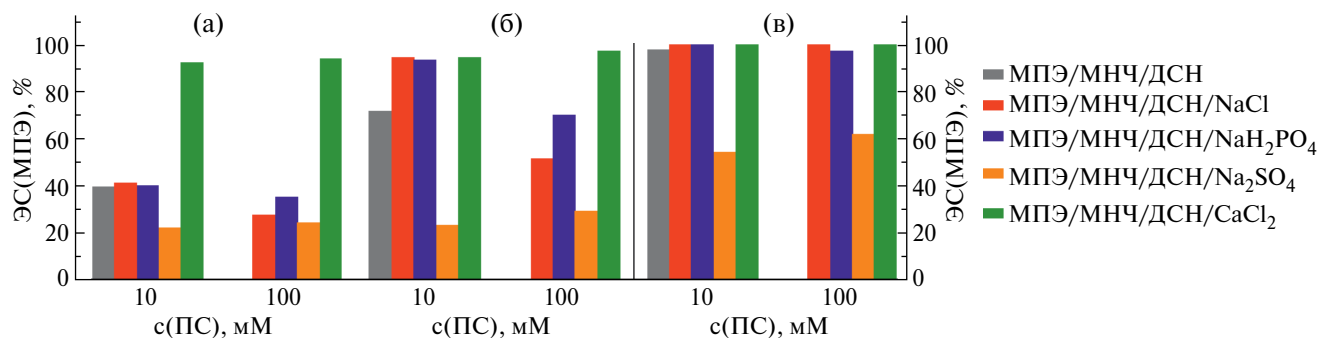


Рис. 3. Зависимость эффективности магнитной сепарации МПЭ из водных суспензий МПЭ/МНЧ/ДСН/ПС от концентрации природных солей, $c(МНЧ) = 0.005$ г/л (а), 0.01 г/л (б), 0.05 г/л (в), $c(ПС) = 10$ и 100 mM; $c(ДСН) = 3$ mM. Длительность предварительной выдержки $t = 30$ минут, длительность магнитной седиментации $\tau = 15$ минут.

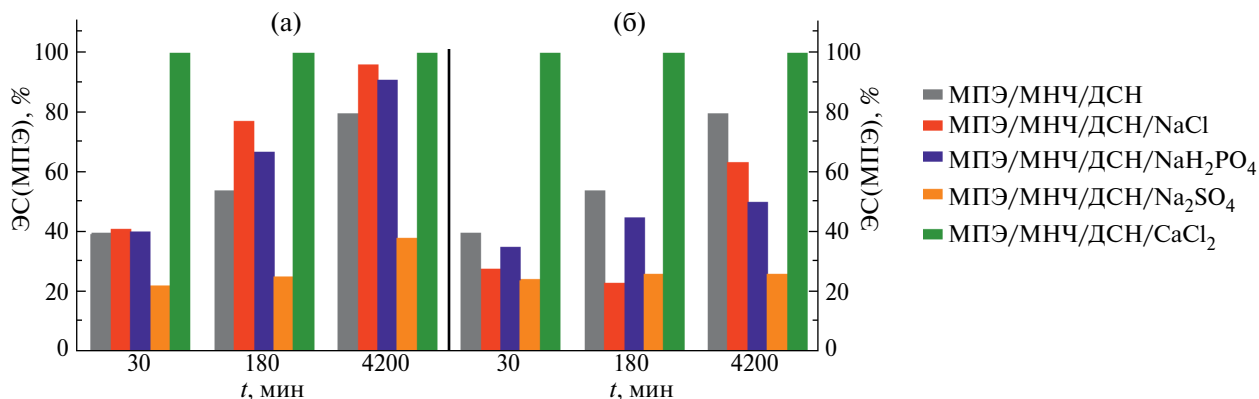


Рис. 4. Зависимость эффективности магнитной сепарации МПЭ из водных суспензий МПЭ/МНЧ/ДСН/ПС от длительности предварительной выдержки t , $c(ПС) = 10$ mM (а) и 100 mM (б), $c(ДСН) = 3$ mM, $c(МНЧ) = 0.01$ г/л. Длительность магнитной седиментации $\tau = 15$ минут.

и последующему более быстрому их оседанию в магнитном поле. Видно, что остаточная концентрация частиц существенно меньше в суспензии с более высокой концентрации МНЧ (рис.6в, е).

Сравнение результатов экспериментов для водных сред с различными соевыми добавками показывает, что при изученных условиях наиболее эффективно магнитная сепарация МПЭ происходит из водных

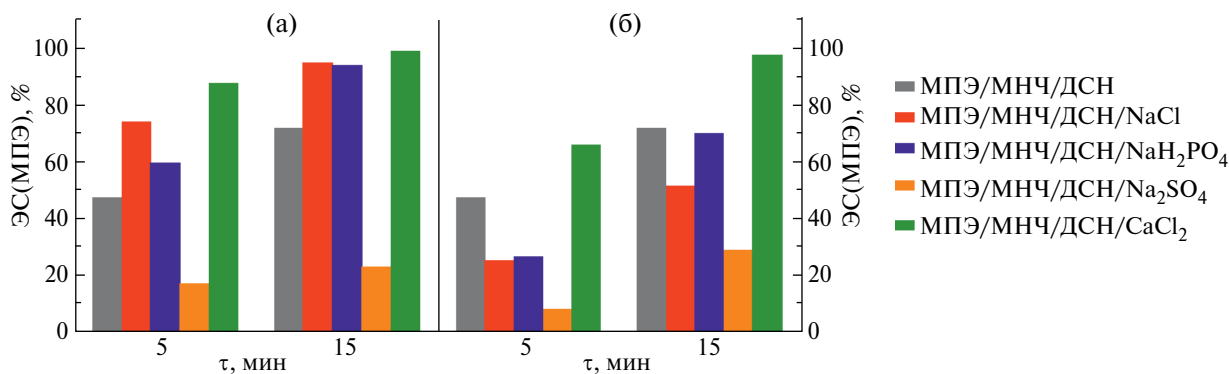


Рис. 5. Зависимость эффективности магнитной сепарации МПЭ из водных суспензий МПЭ/МНЧ/ДСН/ПС от длительности магнитной седиментации τ , $c(\text{ПС}) = 10 \text{ mM}$ (а) и 100 mM (б), $c(\text{ДСН}) = 3 \text{ mM}$, $c(\text{МНЧ}) = 0.01 \text{ г/л}$. Длительность предварительной выдержки $t = 30$ минут.

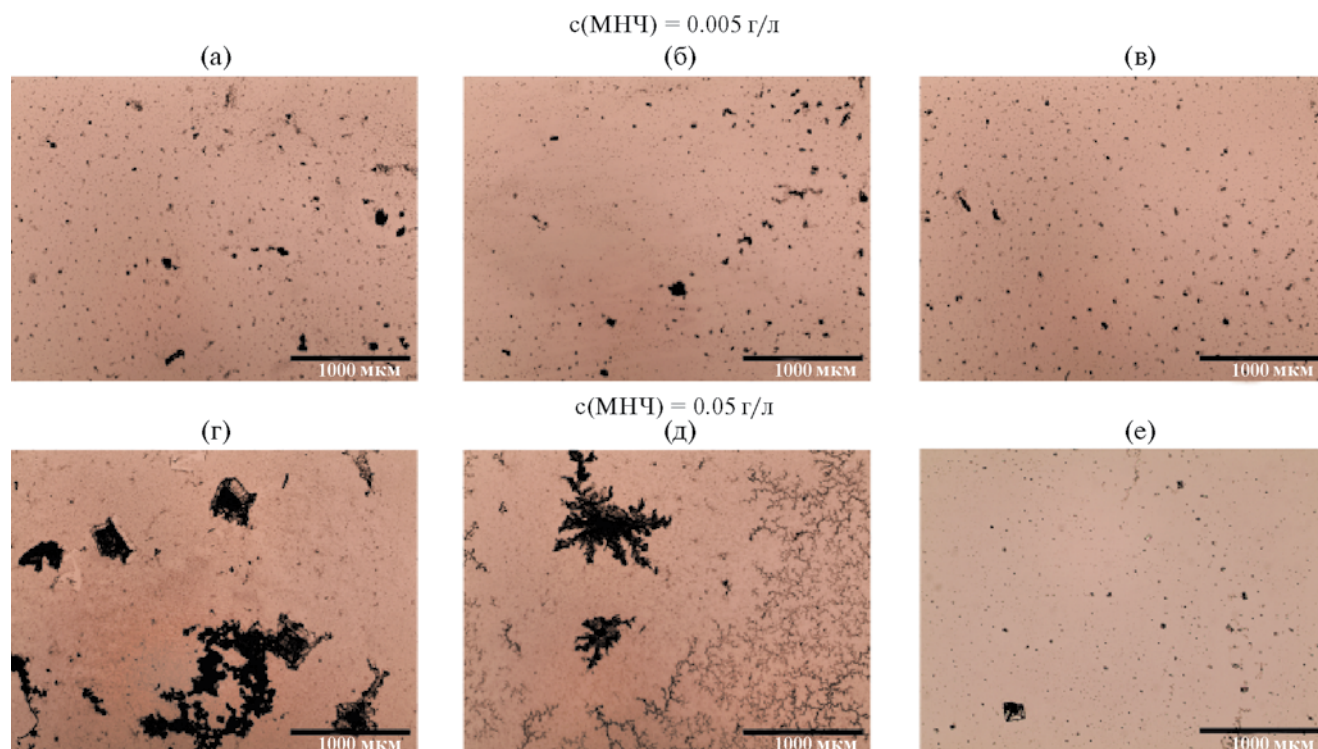


Рис. 6. Микрофотографии суспензий МПЭ/МНЧ/ДСН/NaCl при концентрациях МНЧ $c = 0.005$ и 0.05 г/л без предварительной выдержки (а, г), после предварительной выдержки в течение $t = 30$ мин (б, д) и после магнитной сепарации в течение 15 мин (е). $c(\text{NaCl}) = 10 \text{ mM}$, $c(\text{ДСН}) = 3 \text{ mM}$.

суспензий, содержащих CaCl_2 . Как показано выше, эффекта увеличения ЭС(МПЭ) в отсутствие магнитных частиц в суспензиях МПЭ/ДСН/ CaCl_2 не наблюдается (рис. 2). В нашей работе в суспензиях, содержащих ДСН и CaCl_2 , наблюдалось выпадение осадка. Для выяснения состава этого осадка были получены ИК-спектры высушенного осадка и порошка ДСН, который использовался в работе (рис. 7). Видно, что основные полосы спектра компонентов осадка соответствуют полосам поглощения ДСН. В ИК-спектрах наблюдаются характерные полосы, соответствующие валентным и деформационным колебаниям связей $\text{C}-\text{H}$ ($2852\text{--}2951 \text{ см}^{-1}$ и 1472 см^{-1})

и $-\text{OSO}_3-$ (1248 и 1080 см^{-1}) [43, 44]. Известно, что ионы кальция могут взаимодействовать с додецилсульфат-анионами посредством “мостикового” механизма с образованием малорастворимого додецилсульфата кальция [45–48]. На рис. 8 представлены микрофотографии суспензий МПЭ/МНЧ/ДСН/ CaCl_2 , которые подтверждают формирование крупных агрегатов частиц в суспензиях. Вероятно, в суспензиях МПЭ/МНЧ/ДСН/ CaCl_2 происходит соосаждение гетероагрегатов МПЭ/МНЧ и додецилсульфата кальция, и эффективность магнитной сепарации существенно повышается.

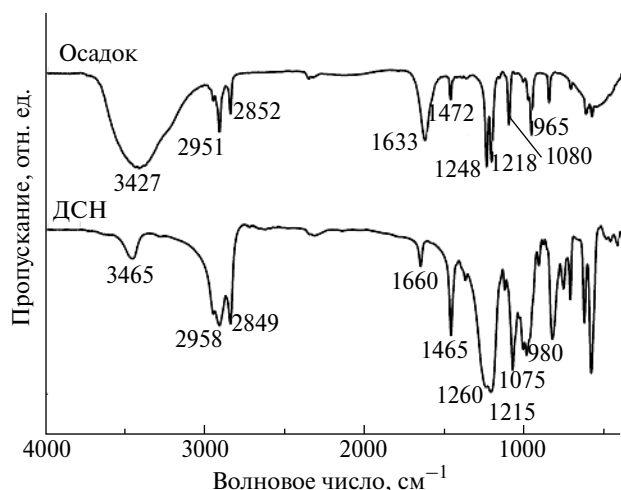


Рис. 7. ИК-спектры сухого осадка, полученного из водной суспензии ДСН/ CaCl_2 и порошка ДСН, $c(\text{CaCl}_2) = 100 \text{ мМ}$, $c(\text{ДСН}) = 3 \text{ мМ}$.

Другой выявленной закономерностью магнитной седиментации является снижение эффективности сепарации МПЭ в суспензиях при увеличении содержания ионов натрия от 10 до 100 мМ в присутствии ДСН. На рис. 9 представлены оптические спектры поглощения, полученные методом УФ-спектрофотометрии, для водных суспензий состава МПЭ/ДСН/ NaCl . Суспензии предварительно выдерживали 0, 30 и 300 минут для протекания агрегации, а затем перемешивали перед измерением. При отсутствии NaCl в растворе и при его низкой концентрации (10 мМ) наблюдается снижение величины поглощения суспензии, что указывает на уменьшение количества частиц МПЭ. Можно предположить, что происходит агрегация частиц МПЭ со временем. Однако в суспензии с высокой концентрацией NaCl (100 мМ) величина поглощения суспензии практически не изменяется, что указывает на отсутствие агрегации при этой концентрации соли. Как правило, повышение концентрации соли ведет к сжатию двойного электрического слоя частиц и последующей агрегации. Однако в работе [28] показано, что при концентрации

ионов натрия больше 50 мМ в присутствии ДСН происходит уменьшение размера агрегатов частиц полиэтилена. Разрушение агрегатов частиц микропластика приводит к увеличению мелких частиц МПЭ в растворе и, как следствие, ухудшению эффективности магнитной сепарации при высоких концентрациях солей, содержащих ионы натрия.

Присутствие соли Na_2SO_4 значительно снижает эффективность магнитной сепарации МПЭ. Более высокая молярная концентрация ионов натрия в водном растворе сульфата, по сравнению с растворами хлорида и дигидрофосфата натрия, может способствовать усилению эффекта деагрегации частиц микропластика. В растворах солей возможно малоэффективное взаимодействие МНЧ с МПЭ. Это связано с тем, что поверхностный заряд МНЧ зависит от свойств анионов, присутствующих в водных суспензиях [49–51]. На рис. 10 представлены зависимости зета-потенциала МНЧ от концентрации солей, растворенных в воде. Добавление соли Na_2SO_4 приводит к перезарядке поверхности МНЧ от положительного значения к отрицательному. Соответственно, микрочастицы ПЭ, обладающие также отрицательным зарядом поверхности, слабо взаимодействуют с МНЧ. Отсутствие формирования крупных агрегатов частиц подтверждают микрофотографии суспензий МПЭ/МНЧ/ДСН/ Na_2SO_4 , представленные для времен предварительной выдержки 30 минут (рис. 11б) и 4200 минут (рис. 11г). Как следствие, эффективность магнитной сепарации в суспензиях, содержащих Na_2SO_4 , снижается (рис. 11в, д). Присутствие других изучаемых солей в воде не оказывает существенного влияния на поверхностный заряд МНЧ в изученном интервале концентраций.

В работе проведены исследования сепарации МПЭ из модельных водных суспензий, соответствующих речной и морской воде. На рис. 12 представлены данные по эффективности магнитной седиментации МПЭ при разных начальных концентрациях микропластика (эксперименты 6, 7, табл. 1). Для сравнения проведены эксперименты по гравитационному

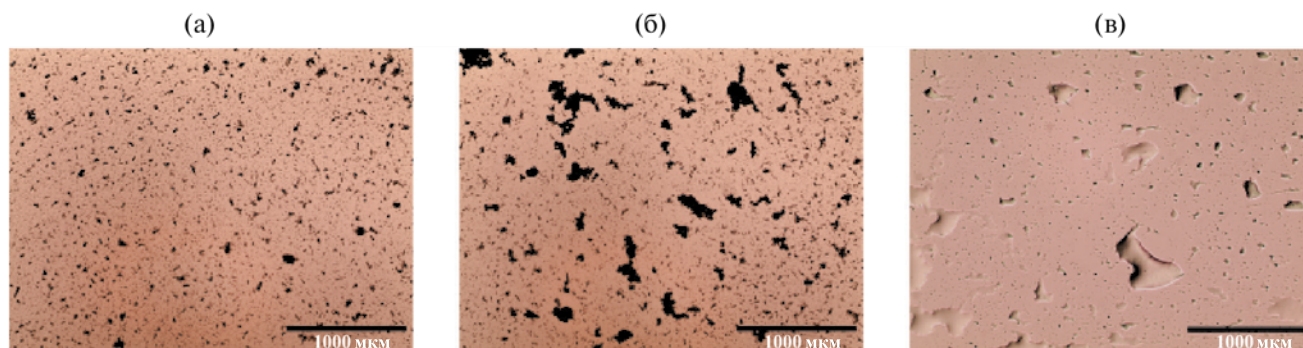


Рис. 8. Микрофотографии суспензий МПЭ/МНЧ/ДСН/ CaCl_2 без предварительной выдержки (а), после предварительной выдержки в течение $t = 30 \text{ мин}$ (б) и после магнитной сепарации в течение 15 минут (в). $c(\text{CaCl}_2) = 10 \text{ мМ}$, $c(\text{ДСН}) = 3 \text{ мМ}$, $c(\text{МНЧ}) = 0,01 \text{ г/л}$.

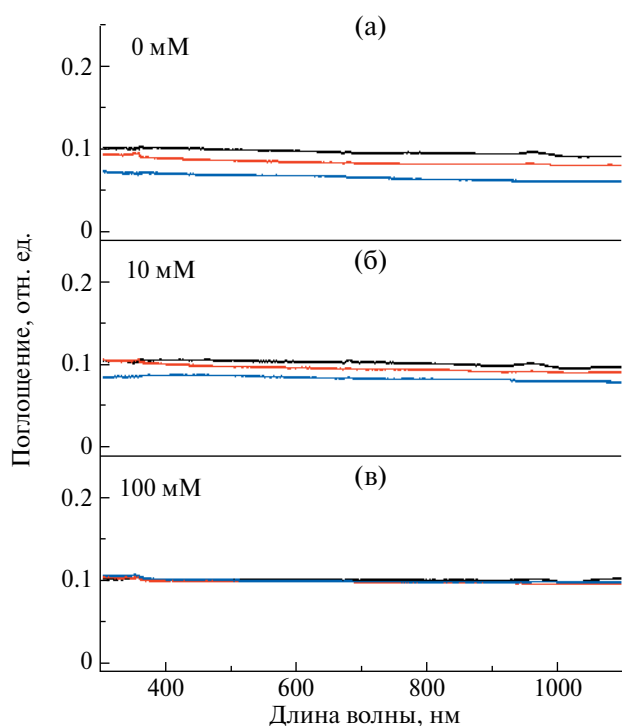


Рис. 9. Оптические спектры поглощения, полученные методом УФ-спектрофотометрии, для водных суспензий состава МПЭ/ДСН/NaCl при концентрации $c(\text{NaCl}) = 0$ мМ (а), 10 мМ (б), 100 мМ (в). Длительность предварительной агрегации составляла 0 минут (черный), 30 минут (красный), 300 минут (синий), $c(\text{ДСН}) = 3$ мМ.

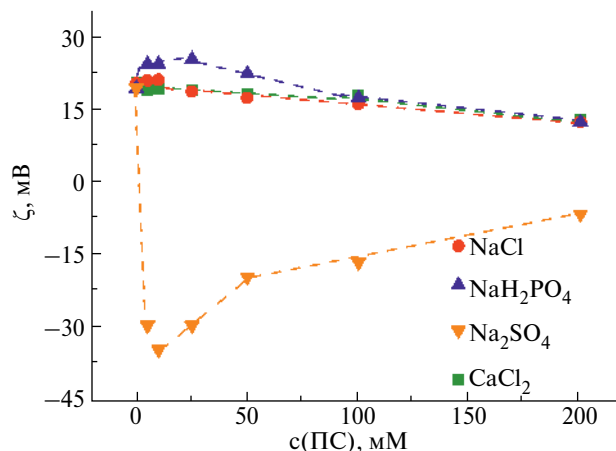


Рис. 10. Зависимость дзета-потенциала МНЧ от концентрации солей NaCl, Na_2SO_4 , NaH_2PO_4 , CaCl_2 в растворе МНЧ/ПС.

отстаиванию МПЭ из этих же суспензий без добавления магнитных частиц. Уменьшение концентрации частиц МПЭ в суспензии приводит к снижению эффективности сепарации микропластика без магнитных частиц. Вероятно, это связано с уменьшением числа столкновений частиц в суспензии, вследствие чего эффективность образования агрегатов снижается. Добавление магнитных частиц и действие магнитного поля значительно повышают эффективность магнитной сепарации. Более 80% МПЭ удаляется из растворов, имитирующих речную и морскую воду, за 30 минут магнитной седиментации при всех

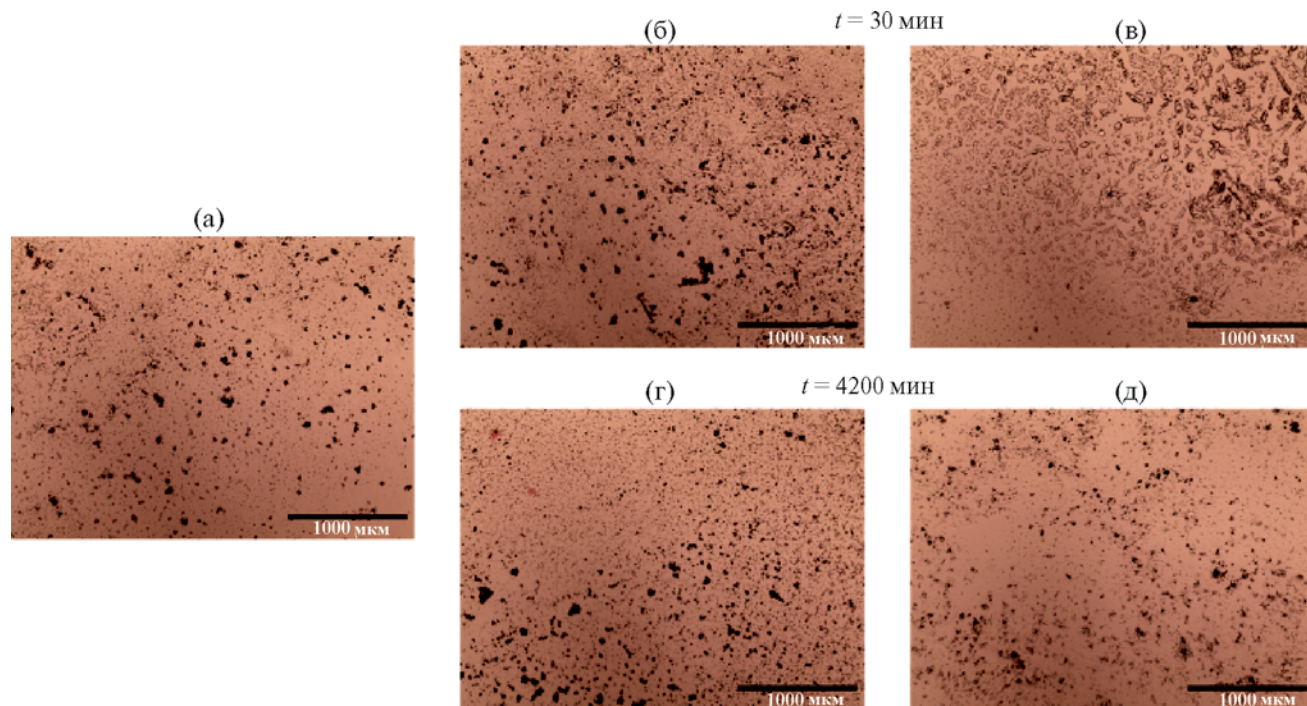


Рис. 11. Микрофотографии суспензий МПЭ/МНЧ/ДСН/ Na_2SO_4 без предварительной выдержки (а), после предварительной выдержки в течение $t = 30$ (б) и 4200 (г) минут, и после магнитной сепарации в течение 15 минут (в, д). $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 10$ мМ, $c(\text{ДСН}) = 3$ мМ, $c(\text{МНЧ}) = 0.01$ г/л.

изученных концентрациях МПЭ. Эффективность магнитной сепарации МПЭ можно повысить, увеличив время предварительной выдержки суспензий до 180 минут. В этом случае ЭС(МПЭ) составляла более 98% при всех изученных концентрациях МПЭ и в речной, и в морской воде.

На рис. 13 представлены данные по эффективности сепарации МПЭ из модельных водных растворов, соответствующих речной и морской воде, полученные в процессах магнитной седиментации и магнитной фильтрации (эксперименты 8, 9, табл. 1). Более 80% МПЭ удаляются из модельных растворов за 5 минут магнитной фильтрации. Эти данные свидетельствуют

о более высокой производительности этого метода по сравнению с методом седиментации. Однако при использовании метода магнитной фильтрации необходимо отделенную от воды твердую фазу максимально извлечь из фильтра для переноса в лабораторию. Это сложно осуществить при захвате анализируемых частиц мелкими элементами магнитного фильтра. Метод магнитной седиментации позволит получать пробы с более полным сохранением определяемой фазы. Реализация метода седиментации в проточной системе позволит обработать большие объемы воды без потери части пробы. С другой стороны, для очистки воды от частиц микропластика метод магнитной фильтрации будет предпочтительным.

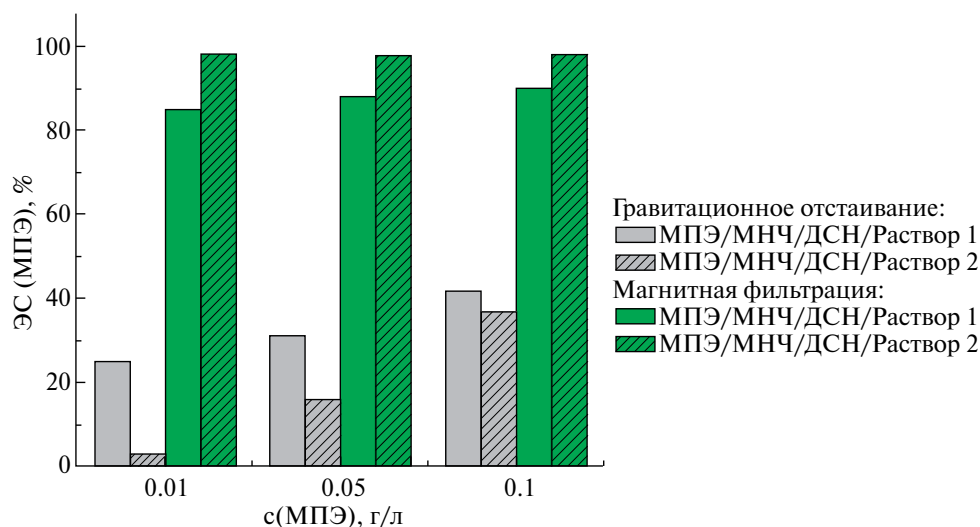


Рис. 12. Зависимость эффективности сепарации МПЭ из модельных водных суспензий от концентрации МПЭ при гравитационном отстаивании МПЭ/ДСН/раствор 1 (2) и магнитной седиментации МПЭ/МНЧ/ДСН/раствор 1 (2), 1 – речная вода, 2 – морская вода, $c(\text{ДСН}) = 3 \text{ мМ}$, $c(\text{МНЧ}) = 0.01 \text{ г/л}$. Длительность предварительной выдержки $t = 30 \text{ минут}$.

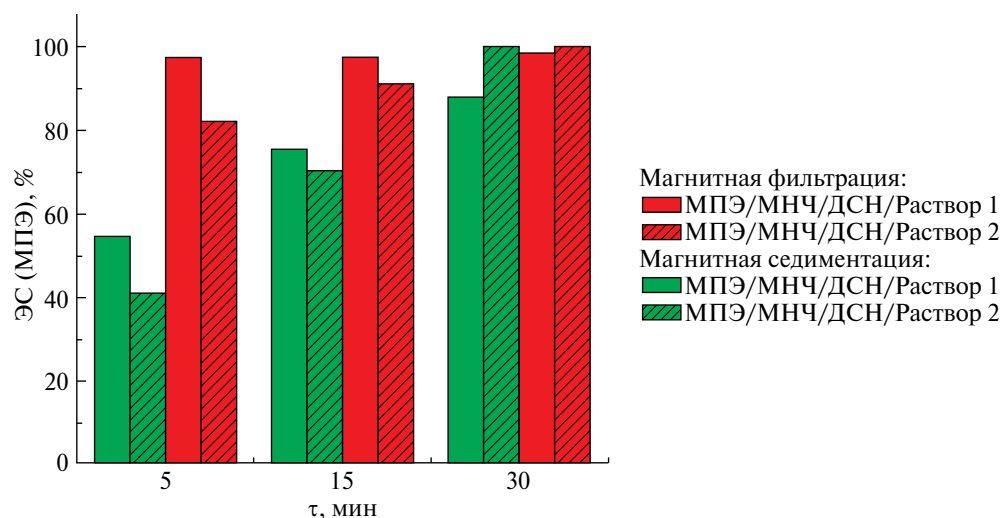


Рис. 13. Зависимость эффективности сепарации МПЭ из модельных водных суспензий МПЭ/МНЧ/ДСН/раствор 1 (2) от времени сепарации τ в магнитных полях, 1 – речная вода, 2 – морская вода, $c(\text{ДСН}) = 3 \text{ мМ}$, $c(\text{МНЧ}) = 0.01 \text{ г/л}$. Длительность предварительной выдержки $t = 30 \text{ минут}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены особенности агрегатообразования и эффективность магнитной сепарации частиц полиэтилена (10–200 мкм) из водных сред, содержащих соли (NaCl, Na₂SO₄, NaH₂PO₄, CaCl₂) и ПАВ – додецилсульфат натрия. Установлено, что эти соли в концентрациях 10 и 100 мМ и добавки ДСН в концентрациях 0.3 и 3 мМ не оказывают значительного влияния на эффективность гравитационного отстаивания микрочастиц полиэтилена. Выдвинуто предположение о важной роли сил вязкого сопротивления, препятствующих движению образующихся рыхлых агрегатов МПЭ.

Применение магнитной сепарации позволяет значительно повысить эффективность отделения МПЭ из водных растворов. Для захвата МПЭ использованы композитные магнитные наночастицы Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ ($d_{\text{гидр}} = 200$ нм), образующие в воде гетероагрегаты с частицами микропластика за счет электростатического взаимодействия.

Исследовано влияние ионного состава раствора на эффективность магнитной сепарации МПЭ. В присутствии ионов кальция и ДСН в суспензиях наблюдается совместное осаждение агрегатов МПЭ/МНЧ с додецилсульфатом кальция, что приводит к увеличению эффективности магнитной сепарации МПЭ по сравнению с другими солями. В присутствии ионов натрия ($c = 100$ мМ) наблюдалось снижение эффективности магнитной сепарации МПЭ, что, вероятно, связано с разрушением агрегатов МПЭ и образованием более мелких гетероагрегатов МПЭ/МНЧ. В суспензиях, содержащих сульфат-ионы SO₄²⁻, происходит изменение заряда поверхности МНЧ, что приводит к снижению эффективности гетероагрегации и магнитной сепарации.

Показано, что основными параметрами, определяющими эффективность гетероагрегации и магнитной сепарации в исследованных водных растворах при заданной конфигурации магнитной системы, являются концентрация магнитных частиц и длительность сепарации. Установлены условия эффективного отделения МПЭ из модельных водных растворов речной и морской воды. Эффективность магнитной седиментации МПЭ при концентрациях в интервале 0.01–0.1 г/л из модельных растворов составляет более 80% при добавлении магнитных наночастиц в концентрации $c = 0.01$ г/л и длительности седиментации 30 минут. Показано, что магнитная фильтрация является более эффективным методом для отделения МПЭ из этих растворов. В процессе магнитной фильтрации не менее 80% микрочастиц полиэтилена при добавлении магнитных наночастиц в концентрации $c = 0.01$ г/л удаляются из модельных растворов речной и морской воды в течение 5 минут.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема «Магнит» №122021000034-9, «Давление» №122021000032-5), при частичной поддержке молодежного научного проекта ИФМ УрО РАН (проект № М 9-23).

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. Costa C.Q. V., Cruz J., Martins J., Teodósio M. A.A., Jockusch S., Ramamurthy V., da Silva J. P. Fluorescence sensing of microplastics on surfaces // *Environ. Chem. Lett.* 2021. V. 19. P. 1797–1802. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01136-0>
2. Caldwell J., Taladriz-Blanco P., Lehner R., Lubskyy A., Ortuso R. D., Rothen-Rutishauser B., Petri-Fink A. The micro-, submicron-, and nanoplastic hunt: A review of detection methods for plastic particles // *Chemosphere*. 2022. V. 293. P. 133514. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133514>
3. Lee J., Chae K.-J. A systematic protocol of microplastics analysis from their identification to quantification in water environment: A comprehensive review // *J. Hazard. Matter.* 2021. V. 5. № 403. P. 124049. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124049>
4. Колончин К.В., Педченко А.П., Беляев В.А. Исследования содержания микропластика в воде и промысловых рыбах: от научного поиска к масштабному мониторингу // *ТРУДЫ ВНИРО*. 2023. Т. 193. С. 162–173. <https://doi.org/10.36038/2307-3497-2023-193-162-173>
5. Parashar N., Hait S. Recent advances on microplastics pollution and removal from wastewater systems: a critical review // *J. Environ. Manag.* 2023. V. 340. P. 118014. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.118014>
6. Pan Y., Gao Sh.-H., Ge Ch., Gao Q., Huang S., Kang Y., Luo G., Zhang Z., Fan L., Zhu Y., Wang A.-J. Removing microplastics from aquatic environments: a critical review // *Environ. Sci. Ecotechnol.* 2023. V. 13. P. 100222. <https://doi.org/10.1016/j.ese.2022.100222>
7. Hildebrandt L., Mitrano D. M., Zimmermann T., Präfrock D. A nanoplastic sampling and enrichment approach by continuous flow centrifugation // *Front.*

- Environ. Sci. 2020. V. 8.
<https://doi.org/10.3389/fenvs.2020.00089>
8. *Padervand M., Lichtfouse E., Robert D., Wang Ch.* Removal of microplastics from the environment. A review // Environ. Chem. Lett. 2020. V. 18. P. 807–828.
<https://doi.org/10.1007/s10311-020-00983-1>
 9. *Shen M., Song B., Zhu Y., Zeng G., Zhang Y., Yang Y., Wen X., Chen M., Yi H.* Removal of microplastics via drinking water treatment: current knowledge and future directions // Chemosphere. 2020. V. 251. P. 126612.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126612>
 10. *Grbic J., Nguyen B., Guo E., You J. B., Sinton D., Rochman Ch. M.* Magnetic extraction of microplastics from environmental samples // Environ. Sci. Technol. Lett. 2019. V. 6. P. 68–72.
<https://doi.org/10.1021/acs.estlett.8b00671>
 11. *Surette M. C., Mitrano D. M., Rogers K. R.* Extraction and concentration of nanoplastic particles from aqueous suspensions using functionalized magnetic nanoparticles and a magnetic flow cell // Microplast. Nanoplast. 2023. V. 3. № 2. P. 1–12.
<https://doi.org/10.1186/s43591-022-00051-1>
 12. *Rhein F., Scholl F., Nirschl H.* Magnetic seeded filtration for the separation of fine polymer particles from dilute suspensions: microplastics // Chem. Eng. Sci. 2019. V. 207. P. 1278–1287.
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.07.052>
 13. *Bakhteeva I.A., Medvedeva I.V., Filinkova M.S., Byzov I.V., Uimin M.A., Tseitlin E.* Magnetic nanoparticles for monitoring microplastics pollution in the surface waters // RTA. 2022. V. 17. P. 458–463.
<https://doi.org/10.24412/1932-2321-2022-470-458-463>
 14. *Martin L.M.A., Sheng J., Zimba P.V., Zhu L., Fadare O.O., Haley C., Wang M., Phillips T.D., Conkle J., Xu W.* Testing an iron oxide nanoparticle-based method for magnetic separation of nanoplastics and microplastics from water // Nanomaterials. 2022. V. 12. P. 2348.
<https://doi.org/10.3390/nano12142348>
 15. *Pasanen F., Fuller R. O., Maya F.* Sequential extraction, depolymerization and quantification of polyethylene terephthalate nanoplastics using magnetic ZIF-8 nanocomposites // Chem. Eng. J. 2024. V. 490. P. 151453.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.151453>
 16. *Relle S., Grant S.B.* One-step process for particle separation by magnetic seeding // Langmuir. 1998. V. 14. № 9. P. 2316–2328.
<https://doi.org/10.1021/la970858a>
 17. *Li Y., Wang J., Zhao Y., Luan Zh.* Research on magnetic seeding flocculation for arsenic removal by superconducting magnetic separation // Sep. Pur. Technol. 2010. V. 73. P. 264–270.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.04.011>
 18. *Svoboda J.* Magnetic techniques for the treatment of materials // Kluwer Academic Publishers, London. 2004.
 19. *Lim J.K., Yeap S.P., Low S.Ch.* Challenges associated to magnetic separation of nanomaterials at low field gradient // Sep. Purif. Technol. 2014. V. 123. P. 171–174.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.12.038>
 20. *Medvedeva I., Bakhteeva Iu., Zhakov S., Revvo A., Uimin M., Yermakov A., Byzov I., Mysik A., Shchegoleva N.* Separation of Fe₃O₄ nanoparticles from water by sedimentation in a gradient magnetic field // J. Water Res. Protect. 2015. V. 7. P. 111–118.
<https://doi.org/10.4236/jwarp.2015.72009>
 21. *Yavuz C.T., Mayo J.T., Yu W.W., Prakash A., Falkner J.C., Yean S., Cong L., Shipley H.J., Kan A., Tomson M., Natelson D., Colvin V.L.* Low-field magnetic separation of monodisperse Fe₃O₄ nanocrystals // Science. 2006. V. 314. P. 964–967.
<https://doi.org/10.1126/science.1131475>
 22. *Kelland D.R.* Magnetic separation of nanoparticles // IEEE T. Magn. 1998. V. 34 № 4. P. 2123–2125.
<https://doi.org/10.1109/20.706824>
 23. *Ditsch A., Lindenmann S., Laibinis P.E., Wang D.I.C., Hatton T.A.* High-gradient magnetic separation of magnetic nanoclusters // Ind. Eng. Chem. Res. 2005. V. 44. P. 6824–6836.
<https://doi.org/10.1021/ie048841s>
 24. *Bakhteeva Iu.A., Medvedeva I.V., Filinkova M.S., Byzov I.V., Zhakov S.V., Uimin M.A., Yermakov A.E.* Magnetic sedimentation of nonmagnetic TiO₂ nanoparticles in water by heteroaggregation with Fe-based nanoparticles // Sep. Pur. Technol. 2019. V. 218. P. 156–163.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.02.043>
 25. *Bakhteeva Iu.A., Medvedeva I.V., Zhakov S.V., Byzov I.V., Filinkova M.S., Uimin M. A., Murzakaev A.M.* Magnetic separation of water suspensions containing TiO₂ photocatalytic nanoparticles // Sep. Pur. Technol. 2021. V. 269. P. 118716.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118716>
 26. *Bakhteeva I.A., Medvedeva I.V., Filinkova M.S., Byzov I.V., Minin A.S., Zhakov S.V., Uimin M.A., Patrakov E.I., Novikov S.I., Suntsov A.Yu., Demin A.M.* Removal of microplastics from water by using magnetic sedimentation // Int. J. Environ. Sci. Technol. 2023. V. 20. P. 11837–11850.
<https://doi.org/10.1007/s13762-023-04776-1>
 27. *Singh N., Tiwari E., Khandelwal N., Darbha G.K.* Understanding the stability of nanoplastics in aqueous environments: Effect of ionic strength, temperature, dissolved organic matter, clay, and heavy metals // Environ. Sci. Nano. 2019. V. 6. P. 2968–2976.
<https://doi.org/10.1039/c9en00557a>
 28. *Shams M., Alam I., Chowdhury I.* Aggregation and stability of nanoscale plastics in aquatic environment // Water Res. 2020. V. 171. P. 115401.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115401>
 29. *Yan R., Lin S., Jiang W., Yu X., Zhang L., Zhao W., Sui Q.* Effect of aggregation behavior on microplastic

- removal by magnetic Fe_3O_4 nanoparticles // *Sci. Total Environ.* 2023. V. 898 P. 165431.
<http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.165431>
30. Li S., Liu H., Gao R., Abdurahman A., Dai J., Zeng F. Aggregation kinetics of microplastics in aquatic environment: Complex roles of electrolytes, pH, and natural organic matter // *Environ. Pollut.* 2018. V. 237. P. 126–132.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.02.042>
 31. Li Y., Wang X., Fu W., Xia X., Liu C., Min J., Zhang W., Crittenden C.J. Interactions between nano/microplastics and suspended sediment in water: implications on aggregation and settling // *Water Res.* 2019. V. 161. P. 486–495.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.06.018>
 32. Cai L., Hu L., Shi H., Ye J., Zhang Y., Kim H. Effects of inorganic ions and natural organic matter on the aggregation of nanoplastics // *Chemosphere.* 2018. V. 197. P. 142–151.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.052>
 33. Fred-Ahmadu O.H., Bhagwat G., Oluyoye I., Benson N.U., Ayejuyo O.O., Palanisami T. Interaction of chemical contaminants with microplastics: Principles and perspectives // *Sci. Total. Environ.* 2020. V. 706. P. 135978.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135978>
 34. Jarda K., Drogui P., Daghrir R. Surfactants in aquatic and terrestrial environment: occurrence, behavior, and treatment processes // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2016. V. 23. P. 3195–3216.
<https://doi.org/10.1007/s11356-015-5803-x>
 35. Shi X., Zhang X., Gao W., Zhang Y., He D. Removal of microplastics from water by magnetic nano- Fe_3O_4 // *Sci. Total. Environ.* 2022. V. 802. P. 149838.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149838>
 36. Tang Y., Zhang S., Su Y., Wu D., Zhao Y., Xie B. Removal of microplastics from aqueous solutions by magnetic carbon nanotubes // *Chem. Eng. J.* 2021. V. 406. P. 126804.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126804>
 37. Zhao H., Huang X., Wang L., Zhao X., Yan F., Yang Y., Li G., Gao P., Ji P. Removal of polystyrene nanoplastics from aqueous solutions using a novel magnetic material: adsorbability, mechanism, and reusability // *Chem. Eng. J.* 2022. V. 430. P. 133122.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133122>
 38. Bakhteeva Iu.A., Filinkova M.S., Medvedeva I.V., Podvalnaya N.V., Byzov I.V., Zhakov S.V., Uimin M.A., Kurmachev I.A. Design and application of environmentally friendly composite magnetic particles for microplastic extraction from water media // *J. Environ. Chem. Eng.* 2024. V. 12. № 5. P. 113287.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.113287>
 39. Huang Y.-F., Wang Y.-F., Yan X.-P. Amine-functionalized magnetic nanoparticles for rapid capture and removal of bacterial pathogens // *Environ. Sci. Technol.* 2010. V. 44. P. 7908–7913.
<https://doi.org/10.1021/es102285n>
 40. Мурашкевич А.Н., Лавицкая А.С., Баранникова Т.И., Жарский И.М. Инфракрасные спектры поглощения и структура композитов $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$ // *Ж. Прикл. Спектроскоп.* 2008. Т. 75. №5.
 41. Jahanbakhsh Z., Hosseinzadeh H., Masoumi B. Synthesis of carboxymethyl β -cyclodextrin bonded $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{--NH}_2$ core-shell magnetic nanocomposite adsorbent for effective removal of Pb(II) from wastewater // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2021. V. 99. P. 230–242.
<https://doi.org/10.1007/s10971-021-05569-z>
 42. Hakim A., Kobayashi M. Aggregation and aggregate strength of microscale plastic particles in the presence of natural organic matter: effects of ionic valence // *J. Polym. Environ.* 2021. V. 29. P. 1921–1929.
<https://doi.org/10.1007/s10924-020-01985-4>
 43. Hafizah M. A. E., Riyadi A. F., Manaf A., Andreas. Particle size reduction of polyaniline assisted by anionic emulsifier of Sodium Dodecyl Sulphate (SDS) through emulsion polymerization // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 2019. V. 515. P. 012080.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/515/1/012080>
 44. Zhang P., Shi H., Xiuxiu R., Guangren Q. Na-dodecylsulfate modification of hydrocalumite and subsequent effect on the structure and thermal decomposition // *J. Thermal. Anal. Calorim.* 2011. V. 104. № 2. P. 743–747.
<https://doi.org/10.1007/s10973-010-1001-8>
 45. Sammalkorpi M., Karttunen M., Haataja M. Ionic surfactant aggregates in saline solutions: Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) in the presence of excess Sodium Chloride (NaCl) or Calcium Chloride (CaCl_2) // *J. Phys. Chem. B.* 2009. V. 113. № 17. P. 5863–5870.
<https://doi.org/10.1021/jp901228v>
 46. Shen Q., Wei H., Wang L., Zhou Y., Zhao Y., Zhang Zh., Wang D., Xu G., Xu D. Crystallization and aggregation behaviors of Calcium Carbonate in the presence of Poly(vinylpyrrolidone) and Sodium Dodecyl Sulfate // *J. Phys. Chem. B.* 2005. V. 109. № 39. P. 18342–18347.
<https://doi.org/10.1021/jp052094a>
 47. Yan H., Yuan Sh.-L., Xu G.-Y., Liu Ch.-B. Effect of Ca^{2+} and Mg^{2+} ions on surfactant solutions investigated by molecular dynamics simulation // *Langmuir.* 2010. V. 26. № 13. P. 10448–10459.
<https://doi.org/10.1021/la100310w>
 48. Zhang Y., Chen Y., Westerhoff P., Crittenden J. Impact of natural organic matter and divalent cations on the stability of aqueous nanoparticles // *Water Res.* 2009. V. 43. № 17. P. 4249–4257.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.06.005>

49. *Liu J., Dai Ch., Hu Y.* Aqueous aggregation behavior of citric acid coated magnetite nanoparticles: Effects of pH, cations, anions, and humic acid // *Environ. Res.* 2018. V. 161. P. 49–60.
<https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.10.045>
50. *Wang H., Zhao X., Han X., Tang Zh., Liu Sh., Guo W., Deng Ch., Guo Q., Wang H., Wu F., Meng X., Giesy J.P.* Effects of monovalent and divalent metal cations on the aggregation and suspension of Fe_3O_4 magnetic nanoparticles in aqueous solution // *Sci. Total Environ.* 2017. V. 586. P. 817–826.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.060>
51. *Bakhteeva Iu.A., Medvedeva I.V., Uimin M.A., Byzov I.V., Zhakov S.V., Yermakov A.E., Shchegoleva N.N.* Magnetic sedimentation and aggregation of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanoparticles in water medium // *Sep. Pur. Technol.* 2016. V. 159. P. 35–42.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.12.043>

AGGREGATE FORMATION AND MAGNETIC SEPARATION OF POLYETHYLENE MICROPARTICLES FROM AQUEOUS SOLUTIONS

**M. S. Filinkova, Iu. A. Bakhteeva, I. V. Medvedeva,
I. V. Byzov, A. S. Minin, I. A. Kurmachev**

Plastic pollution is an emerging concern worldwide. To determine the amount and composition of contaminating polymer microparticles, the preparation of representative water samples is required. A new method of magnetic separation of polyethylene microparticles (MPE, 10–200 μm) by aggregation with magnetic nanoparticles has been studied. Composite magnetic nanoparticles with a magnetite core and a silica shell functionalized with amino groups ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, $d_{\text{hydr}} = 200 \text{ nm}$) have been synthesized. These nanoparticles can form aggregates with MPEs due to electrostatic interactions. The heteroaggregates can be removed from water using a gradient magnetic field.

The influence of solved salts (NaCl , Na_2SO_4 , NaH_2PO_4 , CaCl_2) and surfactant sodium dodecyl sulfate (SDS) on the separation conditions of polyethylene microparticles from aqueous suspensions was studied. The efficiency of MPE magnetic separation from aqueous suspensions with salts NaCl , NaH_2PO_4 ($c = 10 \text{ mM}$), CaCl_2 ($c = 10$ and 100 mM) and SDS ($c = 3 \text{ mM}$) was at least 98% for a concentration of magnetic particles of $c = 0.01 \text{ g/L}$, the preliminary exposure for 30 minutes and the magnetic sedimentation duration for 15 minutes. As the concentration of NaCl and NaH_2PO_4 increased up to 100 mM or in the presence of Na_2SO_4 , the efficiency of MPE magnetic separation decreased. The separation efficiency of MPE by the magnetic filtration was at least 80% from a model solution of river and sea water within 5 minutes.

Keywords: magnetic nanoparticles (FNP); microparticles polyethylene (MPE); water suspensions; magnetic field gradient; heteroaggregation; magnetic separation

ВЛИЯНИЕ ВНУТРЕННИХ СТРУКТУР НА КИНЕТИКУ ПЕРЕМАГНИЧИВАНИЯ ФЕРРОЖИДКОСТЕЙ

©2024 г. Д. Н. Чириков*, А. Ю. Зубарев

Уральский федеральный университет имени Первого Президента России Б. Н. Ельцина, ул. Мира, 19,
Екатеринбург, 620002 Россия
e-mail: d.n.chirikov@urfu.ru

Поступила в редакцию 19.06.2024 г.

После доработки 24.07.2024 г.

Принята к публикации 29.07.2024 г.

В работе представлены результаты компьютерного моделирования структурообразования в нанодисперсных магнитных жидкостях и влияния этого процесса на кинетику их перемагничивания. Рассматривается система одинаковых сферических однодоменных ферромагнитных частиц, взвешенных в ньютоновской жидкости, с магнитными моментами, «вмороженными» в их тела. Частицы вовлечены в интенсивное броуновское движение. Учитывается магнитное взаимодействие всех частиц со всеми, а также частиц с внешним магнитным полем.

Результаты показывают, что эволюция внутренних структур при изменении внешнего поля может сильно, на несколько порядков величины изменить характерное время перемагничивания феррожидкости. Полученные результаты могут быть полезны для развития как общей теории этих систем, так и многих методов их высокотехнологического применения.

Ключевые слова: магнитная жидкость, намагниченность, структуры

DOI: 10.31857/S0023291224060157, **EDN:** VKNPUX

ВВЕДЕНИЕ

Магнитные жидкости (феррожидкости) – коллоидно-стабилизированные суспензии однодоменных ферро- или ферритмагнитных частиц в жидких средах. Эти многофункциональные системы находят применение во многих высокотехнологических приложениях, благодаря богатому набору их уникальных физических свойств. Обзоры работ по физике феррожидкостей и их практическим применениям можно найти, например, в [1–8].

Одним из перспективных направлений применения магнитных жидкостей является магнито-гипертермическая терапия онкологических заболеваний (см., например, [9–12]). Этот метод основан на внедрении магнитных наночастиц, покрытых специальными биоактивными слоями, в диагностированную опухолевую область и в воздействии на эту область переменным магнитным полем. Под действием поля магнитные наночастицы и, следовательно, захватившие их опухолевые клетки разогреваются. Если температура большой клетки превышает критическую температуру, обычно оцениваемую как 41–42°C, белок в этой клетке денатурирует, и она гибнет. В то же время здоровые клетки остаются неповрежденными до существенно более высоких (примерно, на 10°C) температур. Кинетика перемагничивания внедренных феррочастиц играет ключевую роль в генерации тепла этими частицами.

В отсутствие внешнего поля магнитные моменты частиц, в силу их интенсивного броуновского вращения, ориентированы хаотически. При включении поля ориентации моментов упорядочиваются вдоль поля. Этот процесс требует времени, определяющего кинетику макроскопического перемагничивания феррожидкости.

Первые теории кинетики перемагничивания феррожидкостей были предложены М.И. Шлиомисом с сотрудниками; их обсуждение можно найти, например, в [3, 4]. Эти модели имеют дело с одиночными, невзаимодействующими частицами, что оправдано применительно к системам с очень низкой их концентрацией. Однако многочисленные лабораторные и компьютерные эксперименты (см., например, обзоры в [4, 5]) показывают, что межчастичные взаимодействия могут существенно влиять на равновесные и динамические свойства этих систем. Теоретические модели кинетики перемагничивания феррожидкостей с взаимодействующими, но одиночными (не агрегированными) частицами были предложены в работах [13, 14]. Несмотря на различие используемых математических подходов, результаты этих моделей о влиянии межчастичных взаимодействий на темп перемагничивания феррожидкостей близки. В частности, по порядку величины время перемагничивания феррожидкостей с взаимодействующими, но не агрегированными частицами совпадает

со временем перемагничивания феррожидкостей с одиночными частицами.

Хорошо известно, что магнитное взаимодействие наночастиц может вызвать их объединение в гетерогенные структуры – линейные цепочки, кольца, ветвистые агрегаты, объемные «капли» и т.д. [4, 5]. Магнитные моменты частиц в этих структурах, как правило, сильно коррелированы. Поэтому статистически средние моменты структурированных частиц могут быть существенно выше, чем у одиночных частиц [5, 15, 16]. Следовательно, кинетика перемагничивания феррожидкостей с частицами, способными к агрегированию, может определяться характерным временем эволюции этих структур, а не временем переориентации момента одиночной частицы.

В этой работе мы представляем результаты компьютерного моделирования кинетики перемагничивания феррожидкости, частицы которой, благодаря их магнито-дипольному взаимодействию, могут объединяться в гетерогенные структуры. Компьютерное моделирование выполнено на основе пакета программ ESPResSo v4.2.1 [17] и языке программирования Python. Пакет ESPResSo основан на численном решении системы уравнений движения частиц. Учитываются магнитные и стерические взаимодействия всех частиц со всеми.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ И КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛЬ

Компьютерная модель феррожидкости состоит из N сферических частиц с одинаковым диаметром d , однородно распределенных в кубической ячейке с длиной ребра L . Задав объемную концентрацию ϕ частиц, мы определяем L :

$$L = d \left(\frac{\pi N}{6\phi} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (1)$$

Периодические условия на границах симуляционной ячейки задаются вдоль всех координатных осей x , y и z . Предполагается, что каждая частица обладает магнитным моментом с абсолютным значением m ; магнитный момент заморожен в тело частицы, т.е. поворачивается вместе с ним. Как известно, это приближение оправдано, если размер частицы превышает некоторое критическое значение, зависящее от ее материала (см., например, [3, 4]). В свою очередь, относительно крупный размер частиц означает, что магнитное межчастичное взаимодействие между ними может быть вполне существенным.

Потенциальная энергия диполь-дипольного взаимодействия между i -й и j -й частицами имеет вид:

$$U_{DD} = -\mu_0 \frac{m^2}{4\pi} \frac{3(\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{e}_j \cdot \mathbf{r}_{ij}) - r_{ij}^2(\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j)}{r_{ij}^5}. \quad (2)$$

Здесь μ_0 – магнитная проницаемость вакуума; $\mathbf{e}_i$ и $\mathbf{e}_j$ – единичные векторы, направленные вдоль магнитных моментов частиц; $\mathbf{r}_{ij}$ – радиус-вектор, соединяющий центры этих частиц.

Чтобы имитировать стерическое отталкивание частиц, мы используем потенциал Вика-Чандлера-Андерсона U_{WCA} [18], который представляет собой потенциал Леннарда-Джонса с обрезанным радиусом действия r_{cut} :

$$U_{WCA} = \begin{cases} 0, & \text{если } r_{ij} > r_{cut} \\ 4\epsilon \left[\left(\frac{d}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{d}{r_{ij}} \right)^6 \right], & \text{если } r_{ij} < r_{cut} \end{cases}, \quad (3)$$

$$r_{cut} = 2^{\frac{1}{6}} d.$$

Здесь ϵ – параметр стерического взаимодействия, который выбирается из соображений равенства силы магнитного и стерического взаимодействия при $r_{ij} = d$, т.е. когда частицы находятся в состоянии физического контакта, и их магнитные моменты направлены вдоль соединяющего их радиус-вектора. Вычисляя из (2) и (3) абсолютные значения магнитной и стерической силы и приравнявая их при $r_{ij} = d$, легко определяем $\epsilon = \mu_0 \frac{m^2}{16\pi d^3}$. Отметим, что рас-

стояние r_{cut} соответствует минимуму потенциала Леннарда-Джонса.

Для моделирования несущей жидкости используется метод термостата Ланжевена. Введем декартову систему координат x , y , z с осями, направленными вдоль ребер симуляционной ячейки; однородное внешнее поле $\mathbf{H}$ направлено вдоль оси x (см. рис. 1). Для частиц, состоящих из магнетита с диаметром примерно равным 16 нм, параметр Ланжевена $\kappa = \mu_0 \frac{mH}{kT}$, равный 0.0336 и 0.336, соответствует напряженностям магнитного поля 0.1 и 1 кА/м. Отметим, что параметр κ равен отношению энергии взаимодействия частицы с полем к тепловой энергии системы kT .

Для учета взаимодействия частиц будем использовать метод суммирования Эвальда [19] для дипольных систем. Этот метод широко используется в компьютерных моделях физико-химических процессов

в материалах с дипольно-взаимодействующими частицами [20, 21].

Основная проблема моделирования систем с медленно спадающим потенциалом межчастичного взаимодействия, как это имеет место в дипольных системах, состоит в том, что вычисления медленно сходятся и могут приводить к большим неточностям. Суммирование Эвальда позволяет преодолеть эти сложности, разделяя диполь-дипольный потенциал на две части. А именно, короткодействующую часть, которая может быть эффективно рассчитана в реальном пространстве, и длиннодействующую часть, которая рассчитывается, используя метод Фурье-преобразований по трёхмерному пространству. При этом должна быть выбрана дистанция между частицами, отделяющая близко- и дальнедействующие части потенциала взаимодействия. Выбор этой дистанции определяется выбираемым балансом между точностью и временем расчета. Суммирование Эвальда, включённое в пакет ESPResSo, позволяет провести вычисления на многоядерных процессорах с использованием библиотеки интерфейса передачи сообщений (MPI) [22]. Отметим, что время компьютерных расчетов пропорционально $M \log N$. Поскольку при больших N выполняется неравенство $\log N \gg 1$, то небольшое увеличение числа частиц N приводит к весьма значительному увеличению требуемого времени.

Второй закон Ньютона для трансляционного и вращательного движения частиц может быть записан в следующем виде [21]:

$$\begin{aligned} M\dot{\mathbf{v}}_i &= \mathbf{F}_i^{(DD)} + \mathbf{F}_i^{(WCA)} - \gamma \mathbf{v}_i + \xi_i^{(T)}, \\ I\dot{\boldsymbol{\omega}}_i &= \mathbf{T}_i^{(DD)} + \mathbf{T}_i^{(H)} - \gamma_R \boldsymbol{\omega}_i + \xi_i^{(R)}, \\ \gamma &= 3\pi\eta d, \quad \gamma_R = \pi\eta d^3, \quad I = \frac{Md^2}{10}, \\ \mathbf{F}_i^{(DD)} &= -\frac{3\mu_0 m^2}{4\pi} \sum_{j \neq i} \mathbf{r}_{ij} \frac{3(\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{e}_j \cdot \mathbf{r}_{ij}) - r_{ij}^2(\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j)}{r_{ij}^7}, \\ \mathbf{F}_i^{(WCA)} &= \begin{cases} 0, & \text{если } r_{ij} > r_{\text{cut}} \\ 24\epsilon \sum_{j \neq i} \left(\frac{2d^{12}}{r_{ij}^{14}} - \frac{d^6}{r_{ij}^8} \right) \mathbf{r}_{ij}, & \text{если } r_{ij} < r_{\text{cut}} \end{cases}, \\ \mathbf{T}_i^{(H)} &= \mu_0 m [\mathbf{e}_i \times \mathbf{H}], \\ \mathbf{T}_i^{(DD)} &= \frac{\mu_0 m^2}{4\pi} \sum_{j \neq i} \left[\mathbf{e}_i \times \frac{3(\mathbf{e}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})\mathbf{r}_{ij} - r_{ij}^2 \mathbf{e}_j}{r_{ij}^5} \right]. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь M — масса частицы; I — её момент инерции; $\mathbf{v}_i$ и $\boldsymbol{\omega}_i$ — трансляционная и угловая скорости i -ой частицы; $\mathbf{F}_i^{(DD)}$ — сила диполь-дипольного взаимодействия i -й частицы со всеми остальными; $\mathbf{F}_i^{(WCA)}$ — сила стерического взаимодействия i -й частицы со всеми

частицами, находящимися в пределах радиуса r_{cut} ; $\mathbf{T}_i^{(DD)}$ — момент диполь-дипольных сил, действующих на i -ю частицу; $\mathbf{T}_i^{(H)}$ — момент сил, действующий на эту частицу со стороны поля $\mathbf{H}$; γ и γ_R — трансляционный и вращательный коэффициенты Стокса вязкого сопротивления среды движению частицы; η — вязкость несущей жидкости.

Первые статистические моменты случайной силы $\xi_i^{(T)}$ и момента сил $\xi_i^{(R)}$ равны нулю:

$$\xi_{i\alpha}^{(T)}(t) = 0, \quad \xi_{i\alpha}^{(R)}(t) = 0, \quad (5)$$

а их вторые моменты удовлетворяют стандартным соотношениям:

$$\xi_{i\alpha}^{(T)}(t) \cdot \xi_{j\beta}^{(T)}(t') = 6kT\gamma\delta_{ij}\delta_{\alpha\beta}\delta(t-t'), \quad (6)$$

$$\xi_{i\alpha}^{(R)}(t) \cdot \xi_{j\beta}^{(R)}(t') = 6kT\gamma_R\delta_{ij}\delta_{\alpha\beta}\delta(t-t').$$

Здесь α и β означают координаты x, y, z ; δ_{ij} и $\delta_{\alpha\beta}$ — символы Кронекера; $\delta(t-t')$ — дельта функция Дирака.

Для того, чтобы численно решить систему уравнений (4), необходимо задать начальные условия для координат, ориентаций, а также скоростей всех частиц. Разумно выбрать эти условия, предполагая макроскопически однородное (т.е. без агрегатов) расположение частиц и изотропное распределение ориентаций их моментов. Однако частицы, случайно расположенные в симуляционной ячейке, могут перекрывать друг друга. Стерические силы между перекрывающимися частицами очень велики, что может вести к сбою моделирования. Для того чтобы избежать этого, мы используем алгоритм наибольшего градиентного спуска и ограничиваем максимальное смещение частицы за шаг интегрирования до 1% от диаметра частицы. Фрагмент кода, реализующий «разогрев» системы, приведен в Приложении. Начальные условия для скоростей и угловых скоростей частиц можно задавать любыми значениями, в частности нулевыми. В процессе численного решения обыкновенных дифференциальных уравнений (4) система всё равно придет к термодинамическому равновесию за счет случайных сил $\xi_i^{(T)}$ и моментов $\xi_i^{(R)}$.

Система дифференциальных уравнений (4) была решена методом Верле, встроенного в пакет ESPResSo [23, 24]. Метод Верле — это численный метод, используемый для интегрирования уравнений движения Ньютона. Он широко используется в молекулярно-динамическом моделировании для расчета траекторий частиц. Этот метод ценится за свою простоту, точность и стабильность при долгосрочном моделировании, особенно при работе с консервативными силами.

Для дальнейшего удобно представить физические величины в безразмерной форме, выбирая в качестве

единицы энергии абсолютную температуру kT , единицы длины — диаметр частицы d и единицы массы — массу частицы M . Остальные физические величины, фигурирующие в задаче, могут быть выражены в безразмерной форме, используя эти базовые единицы. Например, характерной единицей времени может быть выбрана величина:

$$t_d = d \sqrt{\frac{M}{kT}}. \quad (7)$$

Безразмерный коэффициент Стокса γ^* может быть определен в соответствии с соотношением:

$$\gamma^* = \frac{3\pi d \eta^2}{\rho k T}. \quad (8)$$

где ρ — плотность материала частицы.

Для магнетитовых частиц диаметром около 16 нм в среде с вязкостью $\eta \sim 0.1$ Па·с при комнатной температуре по порядку величины $\gamma^* \sim 10^8$. При таких значениях этого параметра время расчета оказывается нереалистически большим. Для уменьшения времени расчета приходится выбирать существенно меньшие значения γ^* . С математической точки зрения это равносильно увеличению плотности материала в уравнениях (4) и, как следствие, увеличению времени инерционной релаксации трансляционной и угловой скоростей частицы. Чтобы не выходить за рамки физической адекватности модели, необходимо, чтобы при выбираемых значениях γ^* времени инерционной релаксации частицы оставались существенно меньше всех остальных характерных времён задачи. Для расчетов было выбрано значение $\gamma^* = 12$, так как при таком выборе этого параметра время расчетов оказывалось вполне разумным, а время инерционной релаксации трансляционной и угловой скоростей частиц оставалось существенно меньше остальных характерных времен задачи (см. обсуждение ниже).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Нашей целью является исследование зависимости намагниченности M_F от времени t после ступенчатого изменения напряженности магнитного поля. Число частиц в симуляционной ячейке варьировалось от 300 до 30 000, в зависимости от сложности вычислений.

При расчетах мы варьировали безразмерную объемную концентрацию частиц ϕ , безразмерный параметр диполь-дипольного взаимодействия частиц $\lambda = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{m^2}{d^3 k T}$ и определенный выше параметр Лан-

жевена κ . Вычисления проводились в две стадии. Первая — подготовительная. На этой стадии мы

вводим начальное напряжение магнитного поля, чтобы привести систему к термодинамическому равновесию и интегрируем уравнения движения (4) вплоть до достижения системой равновесного состояния, при котором намагниченность перестаёт изменяться.

Если параметр λ существенно больше единицы, магнитные частицы объединяются в гетерогенные структуры. После включения магнитного поля эти структуры ориентируются в направлении поля. Скриншоты типичных структур, приведенные на рис. 1, были получены используя метод визуализированной молекулярной динамики [25].

Несмотря на низкую объемную концентрацию частиц на рис. 1, наши результаты демонстрируют объединение частиц в сильно изогнутые цепочки и замкнутые кольца при параметре Ланжевена $\kappa = 0.0336$, что для магнетитовых частиц с диаметром 16 нм соответствует напряженности магнитного поля 0.1 кА/м. Заметим, что подобные структуры наблюдались в лабораторных экспериментах [26] и компьютерном моделировании [27] в системах магнитных наночастиц в отсутствие поля. При увеличении поля цепочки заметно вытягиваются вдоль поля, кольца практически исчезают.

На второй стадии расчетов мы изменяем напряженность магнитного поля и снова интегрируем уравнения (4), вычисляя безразмерный средний момент частицы M_F^* в каждый момент времени t используя формулу:

$$M_F^* = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N e_{ix}. \quad (9)$$

Здесь e_{ix} — проекция единичного вектора $\mathbf{e}_i$ вдоль оси x , т.е. в направлении магнитного поля. Очевидно, при нулевом поле $M_F^* = 0$; при бесконечно сильном поле $M_F^* = 1$.

Размерная намагниченность M_F системы частиц может быть вычислена по формуле:

$$M_F = \phi M_s M_F^*. \quad (10)$$

Здесь M_s — намагниченность насыщения материала частицы.

Расчётную формулу для безразмерного времени t^* можно получить на основе первого уравнения в (4) и формулы (7):

$$t^* = \frac{t}{t_d} = \frac{kT}{3\pi\eta d^3} t. \quad (11)$$

В приближении невзаимодействующих частиц в слабом магнитном поле намагниченность ферро-жидкости удовлетворяет простому кинетическому уравнению Дебая (см., например, [28]):

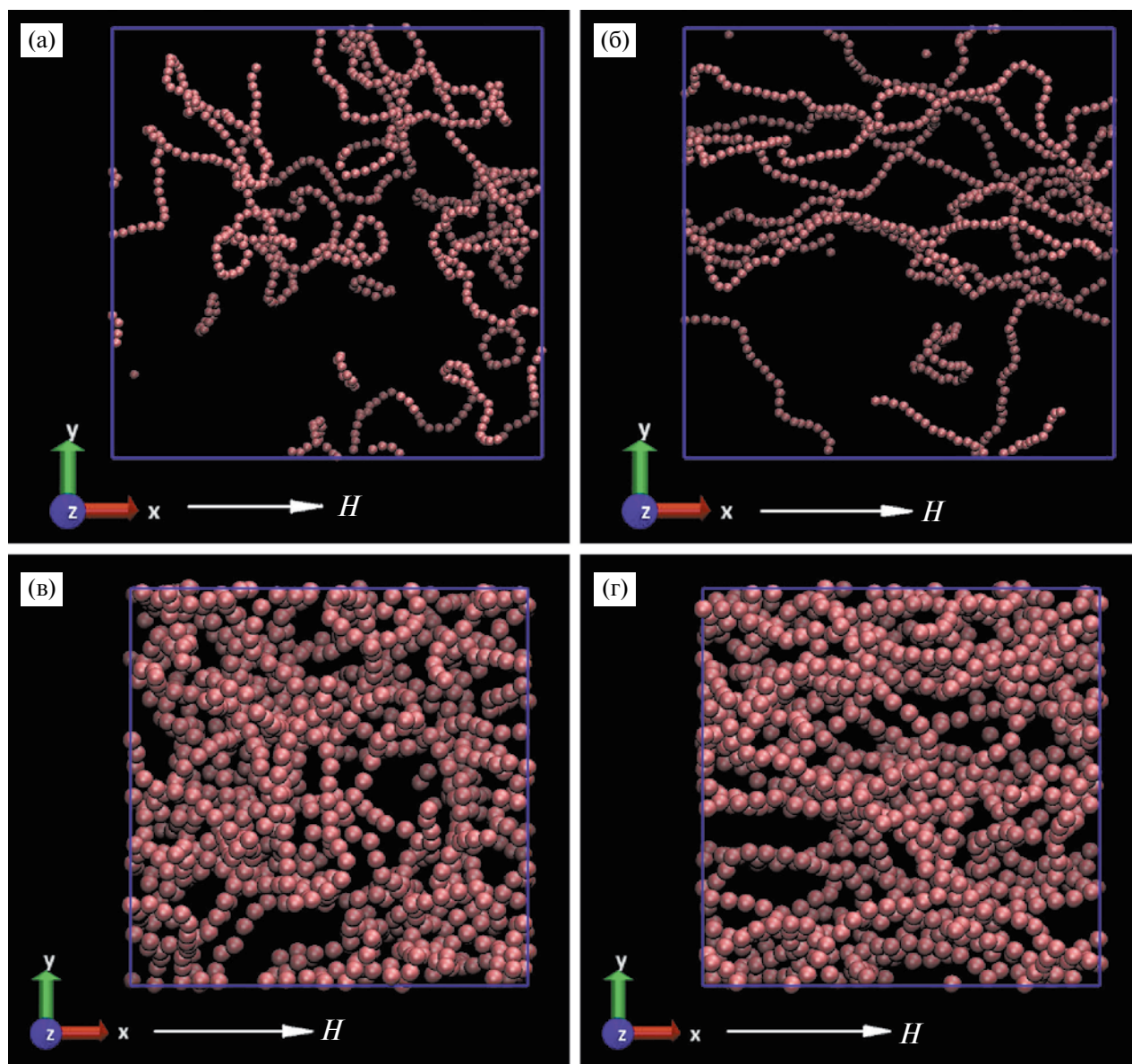


Рис. 1. Скриншоты гетерогенных структур, образованных частицами во внешнем поле. Характеристики системы: параметр диполь-дипольного взаимодействия между магнитными частиц $\lambda = 7$; их объемная концентрация $\phi = 0.5\%$ (а, б), $\phi = 6\%$ (в, г); магнитный момент частицы $m = 1.1 \cdot 10^{-18} \text{ A} \cdot \text{m}^2$; температура $T = 298 \text{ K}$. (а, в) — напряженность магнитного поля $H = 0.1 \text{ kA/m}$ (параметр Ланжевена $\kappa = 0.0336$); (б, г) — $H = 1 \text{ kA/m}$ ($\kappa = 0.336$).

$$\frac{dM_F}{dt} = \frac{\chi_0 H - M_F}{\tau}, \quad \chi_0 = 8\phi\lambda. \quad (12)$$

Здесь χ_0 — начальная магнитная восприимчивость феррожидкости; τ — характерное время вращательной диффузии частицы в нулевом поле, равное (см, например, [3, 4, 28, 29]):

$$\tau = \frac{3v\eta}{kT}, \quad v = \frac{\pi d^3}{6}. \quad (13)$$

Обсудим теперь физическую адекватность использования оценки $\gamma^* = 12$ при численных расчетах. Из второго уравнения (4) получаем оценку характерного времени вращательной инерции частицы $\tau_1 = I/\gamma_R$. Легко можно показать, что выполняется отношение $\tau/\tau_1 = 10\gamma^*$. Следовательно, при $\gamma^* = 12$ время вращательной диффузии частицы на два порядка величины больше времени ее инерционной релаксации, и численные расчеты, выполненные при $\gamma^* = 12$, соответствуют безынерционному приближению, оправданному применительно к наночастицам в реальных жидкостях. Поэтому выбранное значение γ^* не нарушает физической адекватности расчетов.

Уравнение (12) имеет решение:

$$M_F = \chi_0 \left[H + (H_0 - H) e^{-\frac{t}{\tau}} \right]. \quad (14)$$

Здесь H_0 — начальное значение напряженности магнитного поля. Необходимо подчеркнуть, что соотношения (12)–(14) справедливы только при слабых полях, когда выполняется линейное по полю приближение для намагниченности.

Для набора статистики при $\lambda = 5$ мы проводили вычисления пять, а при $\lambda = 7$ –10 раз. Во всех симуляциях мы использовали безразмерный шаг по времени $\Delta t^* = 0.005$; безразмерный коэффициент трения $\gamma^* = 12$, безразмерную абсолютную температуру $(kT)^* = 1$. Среднее значение намагниченности M_F

и зависимости намагниченности от концентрации частиц ϕ , а также от времени t показаны на рис. 2–4. Параметры Ланжевена были подобраны для магнитных частиц диаметром 16 нм таким образом, чтобы напряжённость магнитного поля H возрастала скачком от 0.1 кА/м до 1 кА/м для рис. 2, 3 и убывала от 1 кА/м до 0.1 кА/м для рис. 4.

Соотношение

$$\ln \frac{M_\infty - M_F}{M_\infty - M_0} = at \quad (15)$$

позволяет графически легко определить время релаксации намагниченности по формуле

$$\tau_R = -\frac{1}{a}. \quad (16)$$

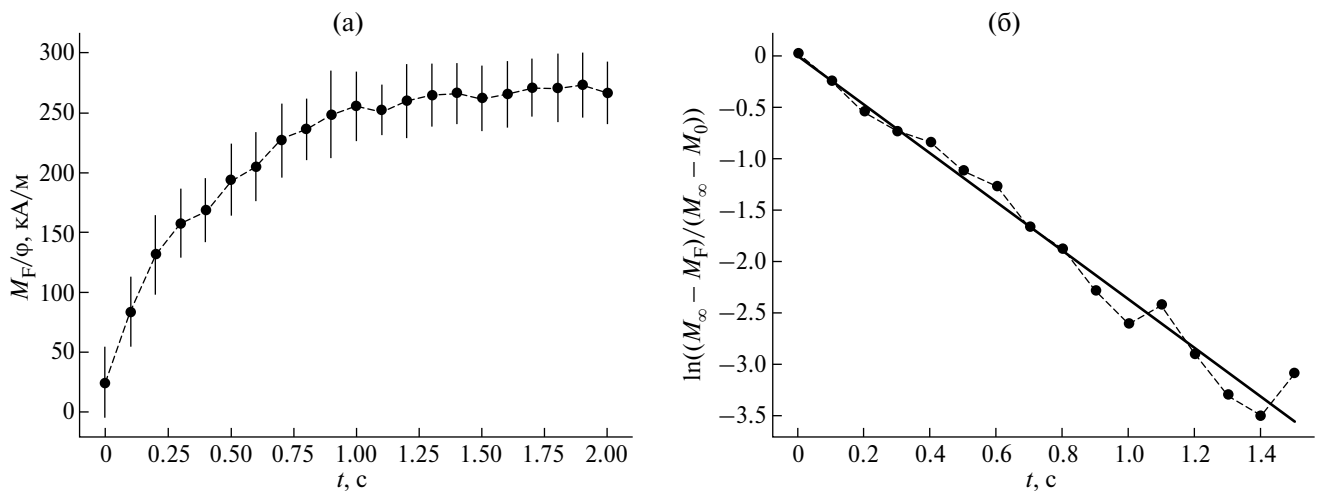


Рис. 2. Зависимости средней намагниченности одной частицы (а) и натурального логарифма относительной намагниченности (б) системы частиц от времени t . Вертикальные отрезки показывают стандартное отклонение от среднего. Характеристики системы: вязкость несущей среды $\eta = 0.13$ Па·сек; намагниченность насыщения материала частиц $M_s = 5 \cdot 10^5$ А/м (магнетит); объемная концентрация частиц $\phi = 0.5\%$; температура $T = 298$ К; диаметр частиц $d = 16$ нм; параметр диполь-дипольного взаимодействия $\lambda = 7$; параметр Ланжевена κ возрастает от 0.0336 до 0.336. Сплошная линия на рис. (б) — линейная регрессия (16).

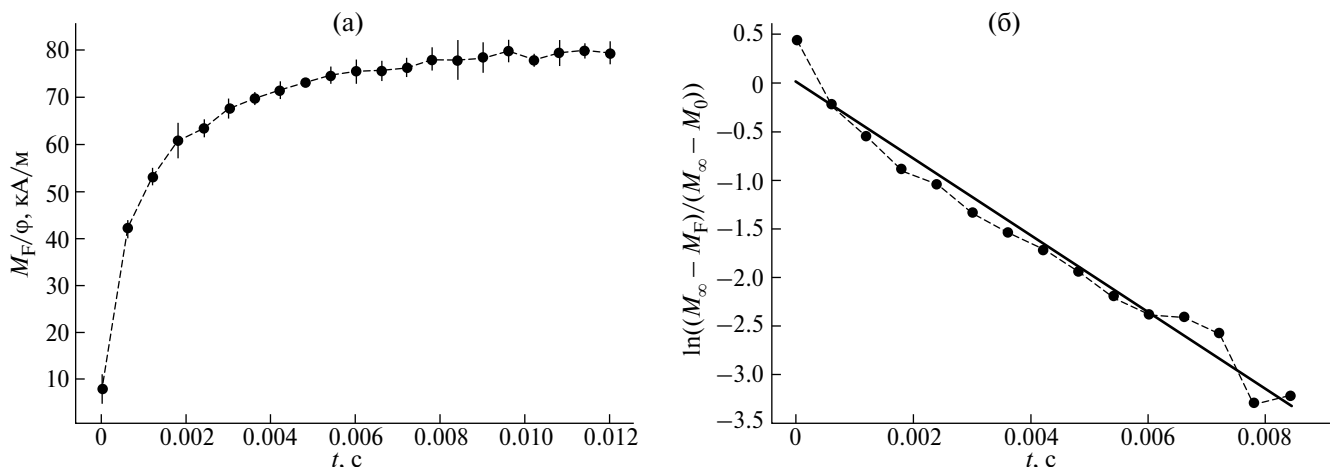


Рис. 3. То же, что на рис. 2 при $\lambda = 5$. Диаметр частиц $d = 14.4$ нм; параметр Ланжевена κ возрастает от 0.024 до 0.24.

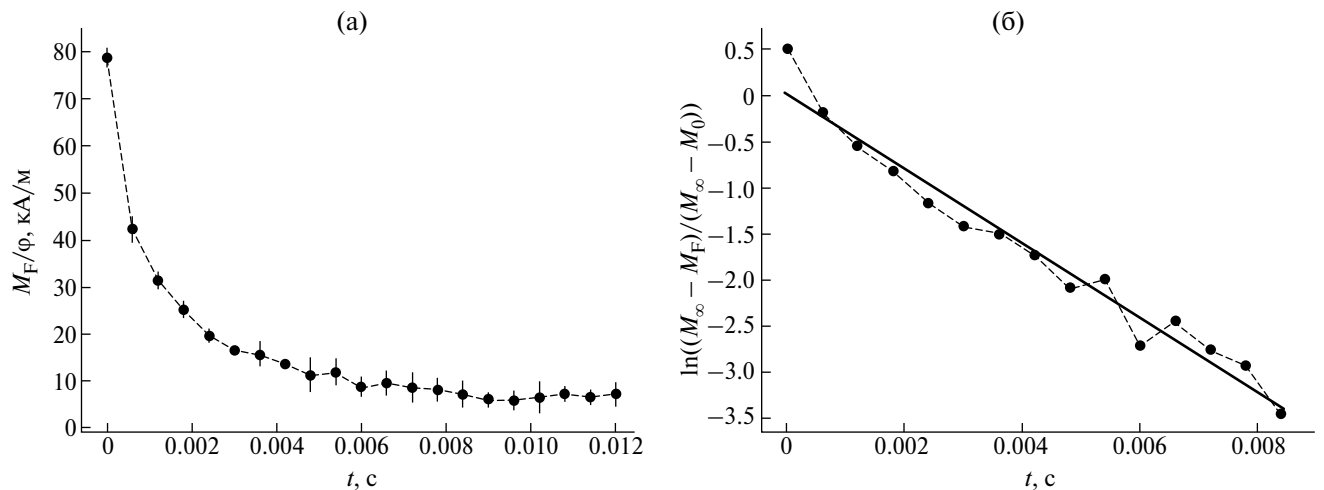


Рис. 4. То же, что на рис. 3 при уменьшении безразмерного магнитного поля κ от 0.24 до 0.024, что для выбранных параметров системы соответствует уменьшению напряжённости магнитного поля H от 1 кА/м до 0.1 кА/м.

Поскольку на рис. 2–4 соотношение $\ln \frac{M_\infty - M_F}{M_\infty - M_0}$ практически линейно зависит от времени, зависимость намагниченности M_F от времени может быть выражена в виде стандартной экспоненциальной функции с одним временем релаксации τ_R . Некоторые результаты расчетов τ_R для систем с той же вязкостью несущей среды и намагниченности материала частиц, что и на рис. 2–4, представлены в табл. 1. Эти результаты показывают, что в рассмотренном диапазоне изменения значений λ , ϕ и H время релаксации τ_R варьируется в диапазоне от $2.9 \cdot 10^{-3}$ до 1.7 секунд; это значительно больше, чем время релаксации в системе невзаимодействующих ($\lambda = 0$) частиц и больше времени переориентации цепочечных агрегатов, оцененное в [30]. Результаты, приведенные в таблице, показывают, что увеличение параметра λ

диполь-дипольного взаимодействия частиц ведет к значительному увеличению времени релаксации τ_R как после увеличения, так и уменьшения поля H . Этот эффект объясняется относительно медленной, в сравнении с переориентацией одиночных частиц, эволюцией образуемых структур. Чем больше λ , тем длиннее агрегаты, тем больше времени требуется для их эволюции.

Отметим, что, как показывают простые оценки, для типичных магнетитовых феррожидкостей без стерических слоев на частицах значения параметра $\lambda = 5-7$ соответствуют диаметру частиц в интервале 14–16 нм.

В приближении невзаимодействующих частиц ($\lambda = 0$) и слабого магнитного поля результаты численных расчетов сравниваются с теоретической оценкой (14) на рис. 5. Как видно из этого рисунка, результаты теории и компьютерного моделирования

Таблица 1. Время релаксации системы частиц при различных параметрах системы

Объемная концентрация ϕ , % магнитных частиц	Параметр диполь-дипольного взаимодействия λ	Время релаксации τ_R , с, при ступенчатом увеличении напряжённости магнитного поля от 0.1 кА/м до 1 кА/м	Время релаксации τ_R , с, при ступенчатом уменьшении напряжённости магнитного поля от 1 кА/м до 0.1 кА/м
0.5	7	0.42	1.7
1	7	0.43	1.4
3	7	0.37	0.74
6	7	0.17	0.54
0.5	5	$2.5 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$
1	5	$4.0 \cdot 10^{-3}$	$3.7 \cdot 10^{-3}$
3	5	$4.5 \cdot 10^{-3}$	$6.7 \cdot 10^{-3}$
6	5	$3.4 \cdot 10^{-3}$	$3.6 \cdot 10^{-3}$
	0	$2.1 \cdot 10^{-4}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$

хорошо соответствуют друг другу. Это, в частности, демонстрирует, что выбор $\gamma^* = 12$, даже для невзаимодействующих частиц с минимальным временем релаксации намагниченности, соответствует безынерционному приближению и не нарушает физической адекватности результатов. Тем более эта адекватность не нарушается в случае взаимодействующих частиц с намного большим временем релаксации намагниченности. Отметим, что время релаксации также зависит от начального и конечного значения магнитного поля. После уменьшения поля оно оказывается большим, чем при увеличении.

Неожиданной оказалась обнаруженная немонотонная, с максимумом, зависимость τ_R от объемной

концентрации частиц ϕ , проиллюстрированная также на рис. 6. При увеличении параметра λ точка максимума сдвигается влево, т. е. в сторону меньших ϕ .

Отметим, что увеличение времени релаксации с концентрацией частиц было предсказано теоретически в [13, 14] для однородных (без агрегатов) феррожидкостей.

Физически немонотонная зависимость τ_R от ϕ может быть объяснена следующим образом. Когда концентрация ϕ очень мала, эффекты межчастичного взаимодействия пренебрежимо малы и время релаксации τ_R системы частиц практически равно времени τ вращательной диффузии одиночной частицы.

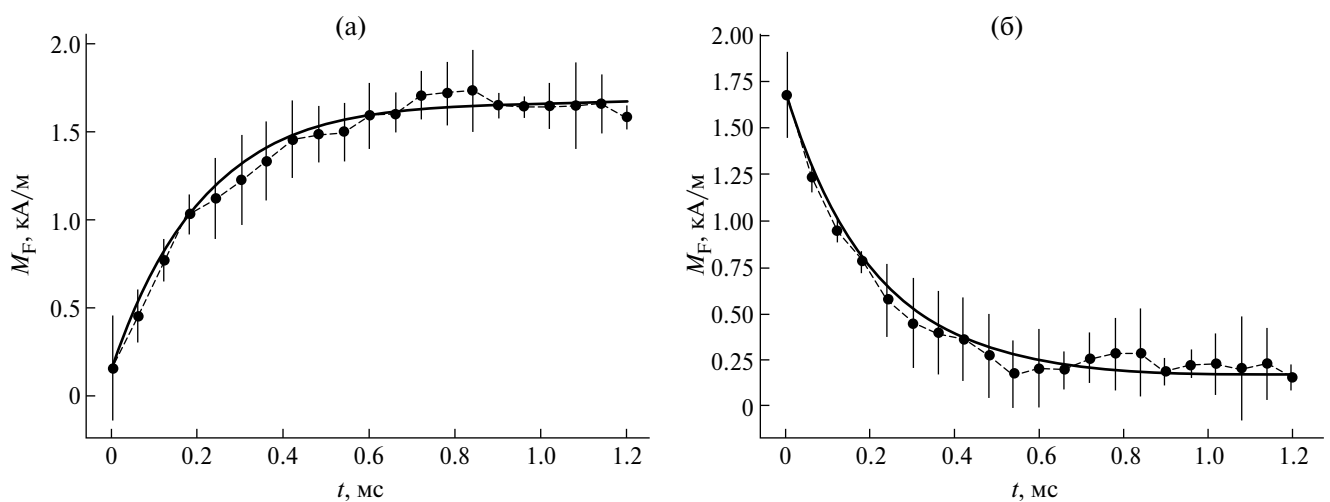


Рис. 5. Намагниченность феррожидкости в зависимости от времени при $\lambda = 0$. Диаметр магнетитовых частиц $d = 16$ нм. Остальные параметры такие же, как на рис. 2. Сплошные линии – теоретические результаты, полученные с использованием (14). (а) – параметр Ланжевена κ возрастает от 0.0336 до 0.336 (магнитное поле H скачкообразно возрастает от 0.1 кА/м до 1 кА/м); (б) – κ убывает от 0.336 до 0.0336 (H ступенчато уменьшается от 1 кА/м до 0.1 кА/м).

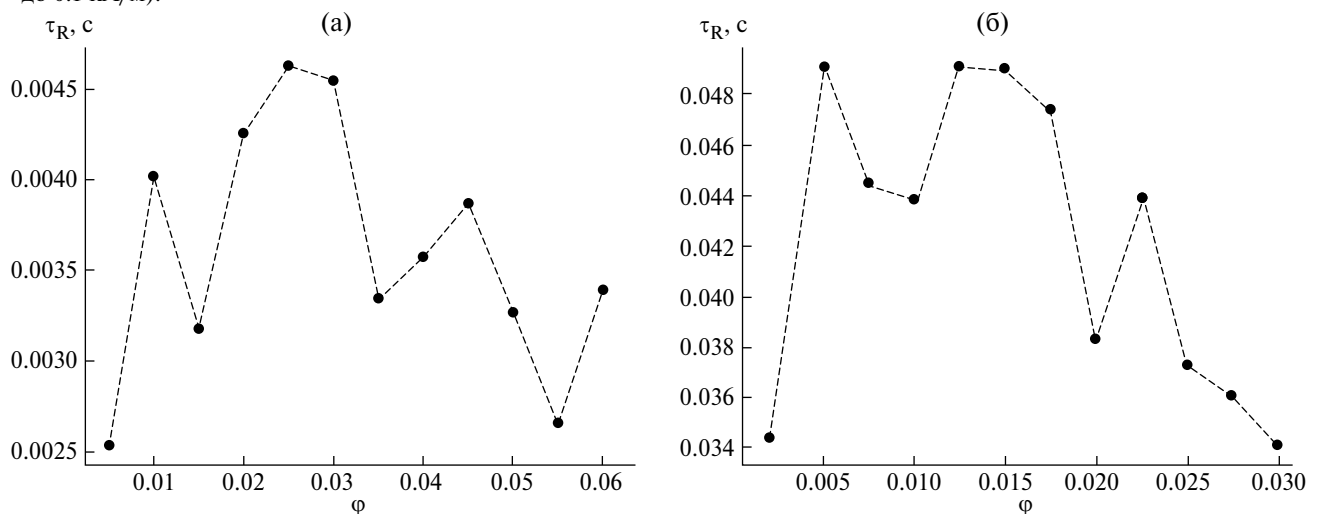


Рис. 6. Зависимость времени релаксации τ_R от объемной концентрации магнетитовых частиц. Магнитное поле H увеличивается с 0.1 кА/м до 1 кА/м; температура $T = 298$ К. (а) – параметр диполь-дипольного взаимодействия $\lambda = 5$; параметр Ланжевена κ возрастает от 0.024 до 0.24; диаметр частиц $d = 14.4$ нм; (б) – $\lambda = 6$; κ возрастает от 0.0288 до 0.288; $d = 15.3$ нм.

Увеличение концентрации вначале ведет к усилению межчастичных корреляций, исследованных в [13, 14] и затем к появлению агрегатов частиц. Это увеличивает время релаксации. Однако дальнейший рост ϕ увеличивает темп агрегирования; это уменьшает время τ_R .

Ломаный характер кривых на рис. 2–6 объясняется конечным числом N частиц в системе и относительно небольшим (до десяти раз) повтором вычислений для набора статистики результатов. Однако даже эти результаты позволяют сделать принципиальные выводы о влиянии структурирования частиц на характерное время перемагничивания феррожидкости. Увеличение числа частиц N быстро приводит к нереалистически большим временам расчета.

Отметим, что характерное время эволюции структур в феррожидкости порядка 1–10 секунд ранее получено в нашей работе [31] в рамках моделей цепочек как прямых агрегатов. Представленные результаты компьютерных расчетов показывают, что внутренние структуры в феррожидкостях могут быть более сложными, чем это предполагается во многих теоретических моделях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты компьютерного моделирования эволюции внутренних структур в феррожидкостях и влияния этого процесса на кинетику изменения их намагниченности после изменения магнитного поля. Результаты показывают, что время релаксации намагниченности феррожидкости со структурирующимися частицами может быть на несколько порядков величины больше времени релаксации этих систем с одиночными, даже взаимодействующими частицами. Время релаксации намагниченности сильно зависит от параметра λ магнитного взаимодействия частиц и от их объемной концентрации ϕ (табл. 1).

Отметим, что в работе, в области выбранных значений концентраций ϕ и параметра λ , наблюдалось образование линейно-цепочечных и ветвистых структур. Известно, что при увеличении ϕ и λ возможно расслоение частиц на плотную и разбавленную фазы [4, 5]. Поскольку увеличение магнитного поля способно спровоцировать фазовое расслоение феррожидкости, а его уменьшение — привести к распаду плотной фазы [4, 5], то, очевидно, эволюция фазового состояния системы частиц способна существенно повлиять на кинетику перемагничивания феррожидкости. Анализ этого эффекта требует отдельного исследования.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках финансовой программы Министерства науки и образования РФ, проект FEUZ-2020-0051.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kole M., Khandekar S. Engineering applications of ferrofluids: A review // J. Magn. Magn. Materials. 2021. V. 537. P. 168222. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168222>
2. Oehlsen O., Cervantes-Ramirez S. I., Cervantes-Aviles P., Medina-Velo I. A. Approaches on ferrofluid synthesis and applications: Current status and future perspectives // ACS Omega. 2022. V. 7. № 4. P. 3134. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05631>
3. Шлюмис М. И. // Успехи физ. наук. 1974. Т. 112. С. 427.
4. Блум Э. Я., Майоров М. М., Цеберс А. О. Магнитные жидкости, Рига: Зинатне, 1989. С. 386.
5. Odenbach S. Colloidal magnetic fluids, basics, development and application of ferrofluids (Ed. Odenbach S.). Springer. 2009.
6. Philip J. Magnetic nanofluids (Ferrofluids): Recent advances, applications, challenges, and future directions // Adv. Colloid Interface Sci. 2023. V. 311. P. 102810. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2022.102810>
7. Torres-Diaz I., C. Rinaldi C. Recent progress in ferrofluids research: novel applications of magnetically controllable and tunable fluids // Soft Matter. 2014. V. 10. P. 8584–8602. <https://doi.org/10.1039/c4sm01308e>
8. Socoliuc V., Avdeev M.V., Kuncser V., Turcu R., Tombácz E., L. Vékás L. Ferrofluids and bio-ferrofluids: looking back and stepping forward // Nanoscale. 2022. V. 14. P. 4786. <https://doi.org/10.1039/D1NR05841J>
9. Mittal A., Roy I., Gandhi S. Magnetic nanoparticles: An overview for biomedical applications // Magnetochemistry. 2022. V. 8. P. 107. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry8090107>
10. Roy K., Roy I. Therapeutic applications of magnetic nanoparticles: recent advances // Mater. Adv. 2022. V. 3. P. 7425–7444. <https://doi.org/10.1039/d2ma00444e>
11. Włodarczyk A., Gorgon S., Radon A., Bajdak-Rusinek K. Magnetite nanoparticles in magnetic hyperthermia and cancer therapies: Challenges and perspectives // Nanomaterials. 2022. V. 12. P. 1807. <https://doi.org/10.3390/nano12111807>

12. *Gontijo R. G., Guimarães A. B.* Effect of interparticle correlation on magnetic hyperthermia in biological media: A numerical study // *J. Mag. Magn. Materials*. 2023. V. 580. P. 170931.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2023.170931>
13. *Berkov D. V., Iskakova L. Yu., Zubarev A. Yu.* Theoretical study of the magnetization dynamics of non-dilute ferrofluids // *Phys. Rev. E*. 2009. V. 79. P. 021407.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.79.021407>
14. *Sindt J. O., Camp P. J., Kantorovich S. S., Elfimova E. A., Ivanov A. O.* Influence of dipolar interactions on the magnetic susceptibility spectra of ferrofluids // *Phys. Rev. E*. 2016. V. 93. № 6. P. 063117.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.93.063117>
15. *Wang Z., Holm C., Müller H. W.* Molecular dynamics study on the equilibrium magnetization properties and structure of ferrofluids // *Phys. Rev. E*. 2002. V. 66. P. 021405.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.66.021405>
16. *Mendelev V. S., Ivanov A. O.* Ferrofluid aggregation in chains under the influence of a magnetic field // *Phys. Rev. E*. 2004. V. 70. P. 051502.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.70.051502>
17. <http://espressomd.org>
18. *Heyes D., Okumura H.* Some physical properties of the Weeks-Chandler-Andersen fluid // *Mol. Simul.* 2006. V. 32. P. 45.
<https://doi.org/10.1080/08927020500529442>
19. *Ewald P.* Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale // *Ann. Phys.* 1921. V. 369. № 3. P. 253.
<https://doi.org/10.1002/andp.19213690304>
20. *de Leeuw S., Perram J., Smith E.* Simulation of electrostatic systems in periodic boundary conditions. I. Lattice sums and dielectric constants // *Proc. R. Soc. London*. 1980. V. 373. P. 27.
<https://doi.org/10.1098/rspa.1980.0135>
21. *Allen M., Tildesley D.* Computer Simulation of Liquids (Oxford Science Publications, 1st ed. Clarendon Press, Oxford, 1987).
22. <https://www.open-mpi.org>
23. *Wang Z., Holm C.* Estimate of the cutoff errors in the Ewald summation for dipolar systems // *J. Chem. Phys.* 2001. V. 115. P. 6351.
<https://doi.org/10.1063/1.1398588>
24. *Verlet L.* Computer “experiments” on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules // *Phys. Rev.* 1967. V. 159. № 1. P. 98.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.159.98>
25. <https://www.ks.uiuc.edu/research/vmd>
26. *Kloppenborg M., Erne B. H., Meeldijk J. D., Wiedemann A., Petukhov A. V., Dullens R. P. A., Philipse A. P.* In situ imaging of field-induced hexagonal columns in magnetite ferrofluids // *Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 97. P. 185702.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.185702>
27. *Kantorovich S., Ivanov A. O., Rovigatti L., Tavares J. M., Sciortino F.* Nonmonotonic magnetic susceptibility of dipolar hard-spheres at low temperature and density // *Phys. Rev. Lett.* 2013. V. 110. P. 148306.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.148306>
28. *Rosensweig R. E.* Heating magnetic fluid with alternating magnetic field // *J. Magn. Magn. Materials*. 2002. V. 252. P. 370–374.
[https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(02\)00706-0](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00706-0)
29. *Покровский В. Н.* Статистическая гидромеханика разбавленных суспензий. М.: Наука, 1978.
30. *Zubarev A. Yu., Iskakova L. Yu.* Effect of chainlike aggregates on dynamical properties of magnetic liquids // *Phys. Rev. E*. 2000. V. 61. P. 5415.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.61.5415>
31. *Chirikov D. N., Fedotov S. P., Iskakova L. Yu., Zubarev A. Yu.* Viscoelastic properties of ferrofluids // *Phys. Rev. E*. 2010. V. 82. P. 051405.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.82.051405>

INFLUENCE OF INTERNAL STRUCTURES ON THE KINETICS OF MAGNETIZATION REVERSAL OF FERROFLUIDS

D. N. Chirikov, A. Yu. Zubarev

The paper presents the results of computer modeling of structure formation in nanodispersed magnetic fluids and the influence of this process on the kinetics of their magnetization reversal. A system of identical spherical single-domain ferromagnetic particles suspended in a Newtonian fluid with magnetic moments “frozen” into their bodies is considered. The particles are involved in intense Brownian motion. The magnetic interaction of all particles with all, as well as with an external magnetic field, is considered.

The results show that the evolution of internal structures with a change in the external field can greatly, by several orders of magnitude, change the characteristic time of magnetization reversal of a ferrofluid. The results obtained can be useful for the development of both the general theory of these systems and many methods of their high-tech application.

Keywords: magnetic fluid, magnetization, structures

ПРИЛОЖЕНИЕ

В этом приложении комментарии предваряются символом решетки #

```
# Расчет длины куба для моделирования
BOX_SIZE = LJ_SIGMA * (PI * N / (6.0 * PHI))
** (1.0 / 3.0)
```

```
# Подключение пакета ESPResSo
SYSTEM = espressomd.System(box_l = (BOX_
SIZE, BOX_SIZE, BOX_SIZE))
SYSTEM.time_step = TIME_STEP
```

Мы представляем взаимодействие между частицами как несвязное взаимодействие и в качестве потенциала взаимодействия используем потенциал Леннарда-Джонса. Здесь мы используем упомянутый выше r_{cut} , чтобы получить отталкивающее взаимодействие.

```
SYSTEM.non_bonded_inter[0, 0].lennard_jones.
set_params(epsilon = LJ_EPSILON, sigma = LJ_
SIGMA, cutoff = LJ_CUT, shift = "auto")
```

Задание стохастического равномерного распределения направлений моментов частиц в пространстве

```
np.random.seed(seed = SEED)
DIP_PHI = 2.0 * PI * np.random.random((N, 1))
DIP_COS_THETA = 2.0 * np.random.
random((N, 1)) - 1.0
DIP_SIN_THETA = np.sin(np.arccos(DIP_COS_
THETA))
DIP = np.hstack((DIP_SIN_THETA * np.sin(DIP_
PHI), DIP_SIN_THETA * np.cos(DIP_PHI), DIP_
COS_THETA))
```

Задание параметров для установления термодинамического равновесия

```
POS = BOX_SIZE * np.random.random((N, 3))
PARTICLES = SYSTEM.part.add(pos = POS,
rotation = N * [(1, 1, 1)], dip = DIP)
SYSTEM.integrator.set_steepest_descent(f_max=
= 0.0, gamma = 0.1, max_displacement = 0.05)
```

Мы применяем алгоритм наискорейшего спуска, чтобы исключить возможные перекрытия частиц.

```
while SYSTEM.analysis.energy()["total"] > 5 * KT * N:
SYSTEM.integrator.run(20)
```

Свидетельство о регистрации средства массовой информации
№ 0110217 от 8 февраля 1993 г., выдано Министерством печати и информации Российской Федерации

Подписано к печати 31.01.2025. Дата выхода в свет 14.02.2025. Формат 60 x 88 ¹/₈.
Усл. печ. л. 21,5. Уч.-изд. л. 21,5. Тираж 54 экз. Заказ 188. Цена свободная.

Учредители: Российская академия наук,
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

Издатель: Российская академия наук, 119991 Москва, Ленинский просп., 14
Исполнитель по контракту № 4У-ЕП-038-24 ФГБУ «Издательство «Наука»
121099, г. Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1.
Отпечатано в ФГБУ «Издательство «Наука»
121099, г. Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1

Журналы РАН, выходящие в свет на русском языке

Автоматика и телемеханика	Лёд и Снег
Агрохимия	Лесоведение
Азия и Африка сегодня	Литология и полезные ископаемые
Акустический журнал	Мембраны и мембранные технологии
Астрономический вестник. Исследования Солнечной системы	Металлы
Астрономический журнал	Микология и фитопатология
Биологические мембраны	Микробиология
Биология внутренних вод	Микроэлектроника
Биология моря	Молекулярная биология
Биоорганическая химия	Нейрохимия
Биофизика	Неорганические материалы
Биохимия	Нефтехимия
Ботанический журнал	Новая и новейшая история
Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук	Общественные науки и современность
Вестник древней истории	Общество и экономика
Вестник Российской академии наук	Океанология
Вестник российской сельскохозяйственной науки	Онтогенез
Водные ресурсы	Палеонтологический журнал
Вопросы истории естествознания и техники	Паразитология
Вопросы ихтиологии	Петрология
Вопросы языкознания	Письма в Астрономический журнал
Вулканология и сейсмология	Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики
Высокомолекулярные соединения. Серия А	Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования
Высокомолекулярные соединения. Серия Б	Почвоведение
Высокомолекулярные соединения. Серия С	Приборы и техника эксперимента
Генетика	Прикладная биохимия и микробиология
Геология рудных месторождений	Прикладная математика и механика
Геомагнетизм и аэрономия	Проблемы Дальнего Востока
Геоморфология и палеогеография	Проблемы машиностроения и надежности машин
Геотектоника	Проблемы передачи информации
Геохимия	Программирование
Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология	Психологический журнал
Государство и право	Радиационная биология. Радиоэкология
Дефектоскопия	Радиотехника и электроника
Дифференциальные уравнения	Радиохимия
Доклады Российской академии наук. Математика, информатика, процессы управления	Расплавы
Доклады Российской академии наук. Науки о жизни	Растительные ресурсы
Доклады Российской академии наук. Науки о Земле	Российская археология
Доклады Российской академии наук. Физика, технические науки	Российская история
Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах	Российская сельскохозяйственная наука
Журнал аналитической химии	Российский физиологический журнал им. И.М. Сеченова
Журнал высшей нервной деятельности им. И.П. Павлова	Русская литература
Журнал вычислительной математики и математической физики	Русская речь
Журнал неорганической химии	Сенсорные системы
Журнал общей биологии	Славяноведение
Журнал общей химии	Современная Европа
Журнал органической химии	Социологические исследования
Журнал прикладной химии	Стратиграфия. Геологическая корреляция
Журнал физической химии	США & Канада: экономика, политика, культура
Журнал эволюционной биохимии и физиологии	Теоретические основы химической технологии
Журнал экспериментальной и теоретической физики	Теплофизика высоких температур
Записки Российского минералогического общества	Успехи современной биологии
Зоологический журнал	Успехи физиологических наук
Известия Российской академии наук. Механика жидкости и газа	Физика Земли
Известия Российской академии наук. Механика твердого тела	Физика и химия стекла
Известия Российской академии наук. Серия биологическая	Физика металлов и металловедение
Известия Российской академии наук. Серия географическая	Физика плазмы
Известия Российской академии наук. Серия литературы и языка	Физикохимия поверхности и защита материалов
Известия Российской академии наук. Серия физическая	Физиология растений
Известия Российской академии наук. Теория и системы управления	Физиология человека
Известия Российской академии наук. Физика атмосферы и океана	Химическая физика
Известия Российской академии наук. Энергетика	Химия высоких энергий
Известия Русского географического общества	Химия твердого топлива
Исследование Земли из Космоса	Цитология
Кинетика и катализ	Человек
Коллоидный журнал	Экология
Координационная химия	Экономика и математические методы
Космические исследования	Электрохимия
Кристаллография	Энтомологическое обозрение
Латинская Америка	Этнографическое обозрение
	Ядерная физика