

ISSN 0023-2912

Том 86, Номер 1

Январь - Февраль 2024



# КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ



НАУКА

— 1727 —

*Российская академия наук*

# КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ

**Журнал физикохимии поверхностных явлений и дисперсных систем**

**Том 86 № 1 2024 Январь—Февраль**

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, А.Ю. Шолохова (зав. редакцией), О.А. Шилова, Ю.А. Щипунов

**Международный консультативный совет:**

А. Amirfazli (Канада), М. Bazant (США), 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.Ю. Шолохова*

*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 1, 2024

Редакторская колонка	3
Создание материалов на основе полимолочной кислоты и сульфата меди (II), импрегнированного методом крейзинга <i>С.Д. Бровина, Е.Е. Масталыгина, Е.С. Трофимчук, А.А. Попов</i>	6
Влияние состава и температуры на динамические свойства смешанных монослоев легочных липидов <i>А.Г. Быков, М.А. Панаева, А.Р. Рафикова, Н.А. Волков, А.А. Ванин</i>	16
Коллоидные свойства дисперсии плодов софоры японской <i>П.А. Васильева, И.Б. Дмитриева</i>	26
Адсорбция анионных поверхностно-активных веществ на активированных углях, полученных из лигнина и модифицированных сульфоацетатом целлюлозы <i>О.А. Кангина, М.Г. Чернышева, Г.А. Бадун, А.В. Лишай, Н.Г. Цыганкова, Т.А. Савицкая, Д.Д. Гриншпан</i>	37
Модификация поверхности синтетического валлериита наночастицами золота: роль специфической адсорбции и дзета-потенциала <i>А.А. Карачаров, М.Н. Лихацкий, Р.В. Борисов, Е.В. Томашевич, С.А. Воробьёв, С.М. Жарков</i>	45
Исследование механической и химической стабильности супергидрофобных покрытий на основе реакционноспособных сополимеров глицидилметакрилата и фторалкилметакрилатов <i>В.В. Климов, О.В. Коляганова, Е.В. Брюзгин, А.В. Навроцкий, И.А. Новаков</i>	58
Новые полифункциональные биамфифильные ПАВ на основе алкилметилморфолиния и додецилсульфат-аниона <i>Д.М. Кузнецов, Д.А. Кузнецова, Ф.Г. Валеева, Л.Я. Захарова</i>	70
Влияние структуры сульфосодержащих полиэлектролитных матриц на адсорбцию ионов $\text{Cu}^{2+}$ <i>С.Г. Лаишевкина, О.Д. Якобсон, Е.М. Иванькова, Б.М. Шабсельс, Н.Н. Шевченко</i>	94
Влияние структуры обратных микроэмульсий ди-(2-этилгексил)фосфата натрия и додецилсульфата натрия на эффективность микроэмульсионного выщелачивания меди <i>Н.М. Мурашова, А.С. Полякова</i>	106
К проблеме стабильности малых объектов на примере молекулярно-динамических моделей металлических наночастиц и наносистем <i>В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, С.С. Богданов, И.В. Талызин, С.А. Васильев, К.Г. Савина, В.В. Пуйтов, А.Н. Базулев</i>	118
Получение композита наноалмаз-лизоцим-мирамистин и перспективы его использования в протезах сердечного клапана <i>М.Г. Чернышева, Г.А. Бадун, А.Г. Попов, И.С. Чащин, Н.М. Анучина, А.В. Панченко</i>	130
Конечно-элементная модель взаимодействия жидкого металла с реакторной сталью <i>О.А. Чикова, В. Ванг, Ш. Ли</i>	141

## РЕДАКТОРСКАЯ КОЛОНКА

Со 2 по 6 октября 2023 года в Институте физической химии и электрохимии им. Фрумкина Российской академии наук прошла Всероссийская конференция “Поверхностные явления в дисперсных системах”, посвященная 125-летию со дня рождения Петра Александровича Ребиндера, выдающегося советского ученого, академика АН СССР, главного редактора “Коллоидного журнала” в 1968–1972 гг.

Научная деятельность П. А. Ребиндера охватывала широкий круг проблем, составляющих содержание современной физико-химии дисперсных систем и поверхностных явлений, и включала исследование смачивания и моющего действия, адсорбции из растворов ПАВ, стабилизации дисперсных систем и структурообразования в них, изучение процессов диспергирования твердых тел и управления их прочностью. Его многочисленные фундаментальные работы послужили основой для получения устойчивых дисперсных систем, были применены при интенсификации добычи и переработке нефти, позволили усовершенствовать технологические процессы флотационного обогащения руд, бурения горных пород, тонкого измельчения материалов, получения строительных, конструкционных и других материалов с заданными свойствами. Доклады, представленные на прошедшей конференции памяти Ребиндера, отразили эволюцию и последние достижения в тех областях физической и коллоидной химии, которые были созданы П. А. Ребиндером и активно развивались после его смерти. Также были представлены работы, выполнение которых стало возможным с применением фундаментальных результатов, полученных самим Петром Александровичем и его учениками.

Редколлегия “Коллоидного журнала” подготовила несколько выпусков журнала, содержащих работы, представленные на конференции. Первый из таких выпусков предлагает 11 статей.

В обзоре Емельяненко и Бойнович [1] рассматривается современное состояние исследований поверхностных свойств дисперсий с наночастицами, называемых в литературе нанофлюидами. Показано, что для практических применений нанофлюидов важное значение имеют как влияние добавляемых наночастиц на поверхностное натяжение базового флюида, так и изменение характера смачивания и растекания в нанофлюидных

системах. Рассмотрены механизмы влияния добавляемых наночастиц на поверхностные свойства в системах с наноразмерными диспергированными частицами.

Новый подход к созданию antimicrobial полимерных материалов путем введения в пленку из полимолочной кислоты водного раствора сульфата меди, обладающего противомикробными свойствами, был предложен в работе Бровиной с соавт. [2]. Авторы развивают низкотемпературный способ введения бактерицидной добавки с использованием структурно-механической модификации по механизму крейзинга в адсорбционно-активной среде. В таком процессе в объеме пленки полимолочной кислоты формируется система не агрегированных, но ориентированных фибрилл и происходит захват сульфата меди, растворенного в адсорбционно-активной среде, в поры полимерной матрицы.

Влияние липидов на динамические свойства монослоя модельного легочного сурфактанта экспериментально исследовано в работе Быкова с соавт. [3]. Поверхностные свойства слоев бинарных смесей дипальмитоилфосфатидилхолина с шестью различными липидами, входящими в состав природного легочного сурфактанта, изученные в широкой области поверхностных давлений и при разных температурах, позволили определить влияние липидов на ключевые свойства поверхностного слоя, обеспечивающие функциональность дыхательной системы.

Результаты исследования коллоидных свойств измельченных плодов софоры японской, являющейся биологически активным веществом, представлены в статье Васильевой и Дмитриевой [4]. В этой работе анализируются данные по величинам  $\zeta$ -потенциала частиц софоры при вариации времени контакта частиц с экстрагентом и pH среды, определены положения изоэлектрической точки и точки нулевого заряда. На основании полученных данных обсуждается влияние природы экстрагента на процесс набухания софоры.

Работа Кангиной с соавт. [5], выполненная объединенной группой исследователей из Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова и НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, решает задачу определения количества ПАВ,

адсорбированных на активных углях, с применением радиоактивной метки. Актуальность работы, в первую очередь, связана с возможным дальнейшим применением таких углей для очистки сточных вод от ПАВ. Выполнено сравнение сорбционной способности активированных углей по отношению к анионным ПАВ для углей, полученных из лигнина и модифицированных сульфоацетатом целлюлозы из водных растворов.

Перспективные для современного материаловедения слоистые 2D-материалы обсуждаются в работе Карачарова с соавт. [6]. Используя автоклавный синтез, авторы получили материал с чередующимися бруситоподобными слоями и квази-моноатомными листами Cu–Fe–S, на поверхность которого в дальнейшем проводили иммобилизацию наночастиц золота из цитратных гидрозолей. Особое внимание в работе было уделено исследованию влияния добавок алюминия и/или лития на поверхностные свойства синтезируемых слоистых материалов и характер иммобилизации наночастиц золота из золей на таких материалах. Поскольку осаждение наночастиц на полупроводниковых субстратах вызывает изменение ширины валентной зоны и зоны проводимости, авторы полагают, что предлагаемый ими композитный материал найдет применение в реакциях (электро)фотокатализа, фотодеградация органических веществ в присутствии кислорода и многих других плазмон-индуцированных химических реакциях.

Проблема механической и химической стойкости супергидрофобных покрытий, получаемых нанесением реакционноспособных сополимеров глицидилметакрилата и фторалкилметакрилатов на поверхности текстурированного алюминия или хлопчатобумажной ткани, поднимается в работе Климова с соавт. [7]. Авторы показали, что стойкий гетерогенный режим смачивания создаваемых покрытий обеспечивается прочным сцеплением используемых сополимеров с поверхностью субстрата. Сцепление возникает за счет образования ковалентных связей в результате раскрытия оксирановых циклов глицидилметакрилата. Кроме того, благодаря снижению свободной энергии поверхности до 13 мН/м при хемосорбции сополимеров и подходящей многомодальной текстуре получающееся покрытие характеризуется очень высокими углами смачивания, до 170°. При этом увеличение количества атомов фтора в мономерном звене и нанесение нескольких слоев сополимера приводят к повышению стабильности гидрофобных свойств при непрерывном контакте с агрессивными водными средами и при приложении абразивной нагрузки.

Новые биамфифильные поверхностно-активные вещества на основе катиона алкилметилморфолина и додецилсульфат-аниона, представляющие интерес для биомедицинского применения, были

синтезированы в работе Кузнецова с соавт. [8]. Детальное исследование полученных ПАВ показало, что они обладают пониженной токсичностью и являются биоразлагаемыми. Одновременно с этим было обнаружено формирование в водных средах агрегатов с гидродинамическим диаметром 20–120 нм в зависимости от длины радикала у катиона алкилметилморфолина и от концентрации биамфилов и показана значительная солубилизационная способность по отношению к гидрофобному красителю Оранж ОТ.

Исследование полиэлектролитных микросфер и пористых криогелей на основе полисульфонатов различной природы в качестве перспективных сорбентов для удаления ионов меди было проведено в работе Лаишевкиной с соавт. [9]. Было проанализировано влияние ароматических или алифатических сульфонатных групп, а также степени сшивки и пористости полиэлектролитных матриц и криогелей на процесс адсорбции ионов Cu<sup>2+</sup>. Авторами показано, что максимальная степень адсорбции ионов Cu<sup>2+</sup> наблюдается для полиэлектролитных микросфер, содержащих ароматические сульфонатные группы.

Метод микроэмульсионного выщелачивания, при котором стадии селективного извлечения целевых компонентов и их включения в состав микроэмульсии совмещаются со стадией обработки твердой фазы, был использован в работе Мурашовой и Поляковой [10] для извлечения меди. Была показана связь между содержанием воды, удельной электропроводностью, структурой и эффективностью микроэмульсионного выщелачивания меди для двух видов экстрагент-содержащих обратных микроэмульсий на основе додецилсульфата натрия и ди(2-этилгексил)фосфата натрия. По результатам исследования, для интенсификации процессов выщелачивания, авторы рекомендуют использовать перколированные обратные микроэмульсии с высоким содержанием воды и с высокой электропроводностью.

Проблема создания биосовместимых покрытий для изготовления протезов сердечных клапанов рассматривается в работе Чернышевой с соавт. [11]. Было создано композиционное покрытие, состоящее из наноалмазов, лизоцима и мирамистина, и показано, что при введении этого комплекса в состав коллагеновых матриц в 100–10 000 раз уменьшается адгезия бактерий *Staphylococcus aureus* и в 10–100 раз падает выживаемость этих бактерий.

В работе Чиковой с соавт. [12] рассматривается влияние жидкометаллического охрупчивателя на стойкость стального теплообменника в устройстве охлаждения атомного реактора. Для расчета свободной энергии смоченной поверхности использовался метод среднего поля в формализме конечно-элементного анализа. Оценка

растягивающего напряжения, необходимого для распространения имеющейся трещины при температурах работы ядерного реактора, позволила сделать вывод о возможном разрушении поверхности теплообменника в процессе смачивания границ зерен в теплообменнике жидким металлом-теплоносителем по механизму жидкокристаллического охрупчивания.

*Л.Б. Бойнович, А.М. Емельяненко,  
М.А. Калинина*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б. Роль диспергированных частиц в физико-химическом поведении нанофлюидов // Коллоид. журн. 2023. Т. 85. № 6. С. 727–737.
2. Бровина С.Д., Масталыгина Е.Е., Трофимчук Е.С., Попов А.А. Создание материалов на основе полимолочной кислоты и сульфата меди (ii), импрегнированного методом крейзинга // Коллоид. журн. 2024. Т. 86. № 1. С. 6–15.
3. Быков А.Г., Панаева М.А., Рафикова А.Р., Волков Н.А., Ванин А.А. Влияние состава и температуры на динамические свойства смешанных монослоев легочных липидов // Коллоид. журн. 2024. Т. 86. № 1. С. 16–25.
4. Васильева П.А., Дмитриева И.Б. Коллоидные свойства дисперсии плодов софоры японской // Коллоид. журн. 2024. Т. 86. № 1. С. 26–36.
5. Кангина О.А., Чернышева М.Г., Бадун Г.А., Лишай А.В., Цыганкова Н.Г., Савицкая Т.А., Гриншпан Д.Д. Адсорбция анионных поверхностно-активных веществ на активированных углях, полученных из лигнина и модифицированных сульфоацетатом целлюлозы // Коллоид. журн. 2024. Т. 86. № 1. С. 37–44.
6. Карачаров А.А., Лихацкий М.Н., Борисов Р.В., Томашевич Е.В., Воробьев С.А., Жарков С.М. Модификация поверхности синтетического валлериита наночастицами золота: роль специфической адсорбции и дзета-потенциала // Коллоид. журн. 2024. Т. 86. № 1. С. 45–57.
7. Климов В.В., Коляганова О.В., Брюзгин Е.В., Навроцкий А.В., Новаков И.А. Исследование механической и химической стабильности супергидрофобных покрытий на основе реакционно-способных сополимеров глицидилметакрилата и фторалкилметакрилатов // Коллоид. журн. 2024. Т. 86. № 1. С. 58–69.
8. Кузнецов Д.М., Кузнецова Д.А., Валеева Ф.Г., Захарова Л.Я. Новые полифункциональные биамфифильные ПАВ на основе алкилметилморфолина и додецилсульфат-аниона // Коллоид. журн. 2024. Т. 86. № 1. С. 70–93.
9. Лаишевкина С.Г., Якобсон О.Д., Ивановка Е.М., Шабсельс Б.М., Шевченко Н.Н. Влияние структуры сульфосодержащих полиэлектролитных матриц на адсорбцию ионов  $\text{Cu}^{2+}$  // Коллоид. журн. 2024. Т. 86. № 1. С. 94–105.
10. Мурашова Н.М., Полякова А.С. Влияние структуры обратных микроэмульсий ди-(2-этилгексил)фосфата натрия и додецилсульфата натрия на эффективность микроэмульсионного выщелачивания меди // Коллоид. журн. 2024. Т. 86. № 1. С. 106–117.
11. Чернышева М.Г., Бадун Г.А., Попов А.Г., Чащин И.С., Анучина Н.М., Панченко А.В. Получение композита наноалмаз–лизоцим–мирамистин и перспективы его использования в протезах сердечного клапана // Коллоид. журн. 2024. Т. 86. № 1. С. 131–141.
12. Чикова О.А., Ванг В., Ли Ш. Конечно-элементная модель взаимодействия жидкого металла с реакторной сталью // Коллоид. журн. 2024. Т. 86. № 1. С. 142–149.

УДК 544.77

## СОЗДАНИЕ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ И СУЛЬФАТА МЕДИ (II), ИМПРЕГНИРОВАННОГО МЕТОДОМ КРЕЙЗИНГА

© 2024 г. С. Д. Бровина<sup>1, \*</sup>, Е. Е. Масталыгина<sup>1, 2</sup>, Е. С. Трофимчук<sup>1</sup>, А. А. Попов<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Научная лаборатория “Перспективные композиционные материалы и технологии”, ФГБОУ ВО “Российский экономический университет имени Г. В. Плеханова”, Стремянный пер., д. 36, Москва, 115054 Россия

<sup>2</sup>Лаборатория физико-химии композиций синтетических и природных полимеров, ФГБУН “Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля” РАН, ул. Косыгина, д. 4, Москва, 119334 Россия

\*e-mail: son-bro@mail.ru

Поступила в редакцию 10.10.2023 г.

После доработки 21.11.2023 г.

Принята к публикации 22.11.2023 г.

Распространенным подходом к созданию антимикробных полимерных материалов является распределение бактерицидной добавки в объеме материала путем смешения в растворе или расплаве полимера. В работе предложен способ введения сульфата меди (II), обладающего противомикробными свойствами, в пленку из полимолочной кислоты путем силовой импрегнации раствора соли по механизму крейзинга. Установлено, что  $\text{CuSO}_4$  равномерно распределяется в объеме полимера в виде частиц размером порядка 100 нм. В процессе структурной модификации поверхность полимерной пленки становится более шероховатой и более гидрофобной. Краевой угол смачивания водой увеличивается с  $40^\circ$  до  $60\text{--}65^\circ$ . Введение  $\text{CuSO}_4$  не влияет на поверхностные свойства, но оказывает армирующий эффект на полимерную матрицу при испытаниях на растяжение (увеличение прочности при разрыве в 2.5 раза, относительного удлинения при разрыве в 1.4 раза).

**Ключевые слова:** полимерный материал, полимолочная кислота, сульфат меди, модификация, крейзинг, прочность.

DOI: 10.31857/S0023291224010022

### ВВЕДЕНИЕ

Одной из важных проблем полимерных материалов, особенно это касается упаковочных, медицинских и бытовых санитарно-гигиенических изделий и парниковых пленок, является их подверженность микробному воздействию [1, 2]. На поверхности и в объеме таких изделий могут развиваться аэробные и анаэробные микроорганизмы, некоторые виды плесеней, водорослей [3, 4]. Решить подобную проблему можно путем ввода в полимер специальных биоцидных добавок, активность которых сохраняется в процессе переработки и эксплуатации. Как правило, такие соединения медленно диффундируют на поверхность, где активно влияют на микрофлору, вызывающую порчу изделия. Часто в качестве антимикробных добавок используют антибиотики и соединения металлов различной дисперсности [5, 6]. К металлам и их соединениям, обладающим противомикробными свойствами, относятся серебро, медь, цинк, железо, марганец. В полимеры

обычно вводят оксиды и соли данных металлов [7, 8].

Соединения меди, из которых наиболее известным является кристаллогидрат сульфата меди (II), он же медный купорос, на протяжении веков используются в сельском хозяйстве как противогрибковое, антибактериальное и противовирусное средство, а также как средство против биообрастания в плавательных бассейнах, оросительных и дренажных каналах [9, 10]. Выбор меди в качестве антимикробной добавки обусловлен тем, что она обладает доказанными бактерицидными свойствами, а также является относительно дешевым металлом. Несмотря на то, что медь является неотъемлемым макроэлементом для многих живых организмов, она может оказывать токсичный эффект за счет своей способности вступать в окислительно-восстановительные реакции. Так, медь может вступать в реакцию Фентона, в результате которой образуется гидроксильный радикал, участвующий в окислении белков и липидов микроорганизмов [11, 12].

Известны исследования, посвященные введению сульфата меди в качестве антимикробной добавки в полимерные матрицы. В одной из работ частицы медного купороса вводили в полиуретан методом замачивания и прессования пены в растворе  $\text{CuSO}_4$ . Полученные пленки обладали ингибирующим эффектом в отношении грамотрицательного штамма *Escherichia coli* [13]. В другой работе Popescu V. с соавт. получали композиты на основе полилактида и наночастиц меди, синтезированных из  $\text{CuSO}_4$  и затем объединенных в кластеры с полиэтиленгликолем. Антимикробная активность материалов была подтверждена на штаммах *Enterococcus faecalis*, *E. coli*, *Staphylococcus aureus* и *Pseudomonas aeruginosa* [14].

Наиболее распространенный способ введения функциональных наполнителей в полимерную матрицу основан на их смешении в растворе или расплаве полимера [15]. При этом получение однородной высокодисперсной смеси возможно при хорошей термодинамической совместимости компонентов. Обычно антимикробные добавки являются гидрофильными, поэтому они хорошо диспергируются в водорастворимых или водонабухающих полимерах [16]. При совмещении биоцидных веществ с гидрофобными полимерными матрицами, как правило, требуется проведение химической модификации компонентов или введение компатибилизаторов [17, 18], которые могут ухудшать эксплуатационные свойства полимерного материала. Кроме того, использование расплавных технологий требует определенной термостойкости для наполнителя, что ограничивает выбор функциональных добавок. В связи с этим актуальность приобретает разработка низкотемпературного метода введения антимикробных веществ в пленки и волокна гидрофобных полимеров. Особенно это важно для биоразлагаемых алифатических полиэфиров, которые в настоящее время рассматривают в качестве альтернативы традиционным полимерам, используемым для изготовления упаковки и бытовых изделий.

Наиболее перспективным для этих целей представляется полимер молочной кислоты – полилактид (ПЛ) [19, 20].

В качестве низкотемпературного способа введения функциональных добавок в работе предлагается использовать структурно-механическую модификацию по механизму крейзинга в адсорбционно-активной среде (ААС), в процессе которой в объеме полимера формируется система ориентированных и разобщенных фибрилл диаметром 5–20 нм [21, 22]. Одновременно с этим происходит захват, диспергирование и фиксация в порах полимерной матрицы вещества, растворенного в ААС [23, 24]. Ранее в работах [25, 26] были изучены особенности крейзинга пленок и волокон ПЛ и получены материалы, содержащие традиционно

используемые антисептические препараты бриллиантовый зеленый и йод [27, 28].

Цель настоящей работы состояла в разработке низкотемпературного метода получения пленочных материалов на основе полимолочной кислоты, содержащих сульфат меди (II), с использованием методологии крейзинга, а также в изучении их термических, поверхностных и механических свойств.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись листовые материалы на основе полимолочной кислоты (полилактид) с импрегнированным из раствора сульфатом меди. Был использован ПЛ марки PLA Ingeo 4043D (Nature Works, LLC, США) с пределом текучести расплава (ПТР) 6 г/10 мин ( $210^\circ\text{C}$ , 2.16 кг) и плотностью 1.24 г/см<sup>3</sup>. Прессование листов ПЛ из гранул осуществляли в алюминиевых пресс-формах на целлофановой подложке с помощью лабораторного гидравлического пресса РПА-12 (Биолент, Россия) при температуре  $220 \pm 5^\circ\text{C}$  и давлении 50 кгс/см<sup>2</sup> с последующей закалкой в воде при  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ . В результате были получены пленочные материалы толщиной  $220 \pm 30$  мкм, из которых вырезали образцы размером 3×4 мм. Толщину пленок измеряли с помощью цифрового микрометра “МЕГЕОН – 80800”.

В качестве добавки использовали 5-водный сульфат меди (II)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (х.ч., ООО “Компонент-Реактив”, Россия) (далее  $\text{CuSO}_4$ ).  $\text{CuSO}_4$  вводили в матрицу ПЛ по технологии крейзинга при совместном действии механического напряжения и адсорбционно-активной жидкой среды с растворенной в ней добавкой (рис. 1). ААС представляла собой раствор состава дистиллированная вода / этиловый спирт (95 об.%, Ферейн, ПАО “Брынцалов-А”) 50/50 об.%, содержащий 1.6 мас.%  $\text{CuSO}_4$ , приготовленный путем смешения на магнитной мешалке IKA RCT basic (Германия) при  $40^\circ\text{C}$  и 1000 об./мин. Степень деформации, которую определяли как отношение приращения длины образца к его первоначальной длине, выраженное в процентах, для пленки ПЛ составила 350%. Толщина структурно модифицированных образцов после растяжения уменьшалась до  $160 \pm 20$  мкм.

В работе исследовали образцы структурно модифицированного ПЛ с импрегнированной методом крейзинга добавкой (далее модифицированный ПЛ с  $\text{CuSO}_4$ ). В качестве референтов использовали исходные изотропные пленки ПЛ (далее исходный ПЛ) и образцы ПЛ, подвергнутые структурной модификации в водно-спиртовой среде без добавки (далее модифицированный ПЛ).

Исследования методом оптической микроскопии проводили на микроскопе Olympus

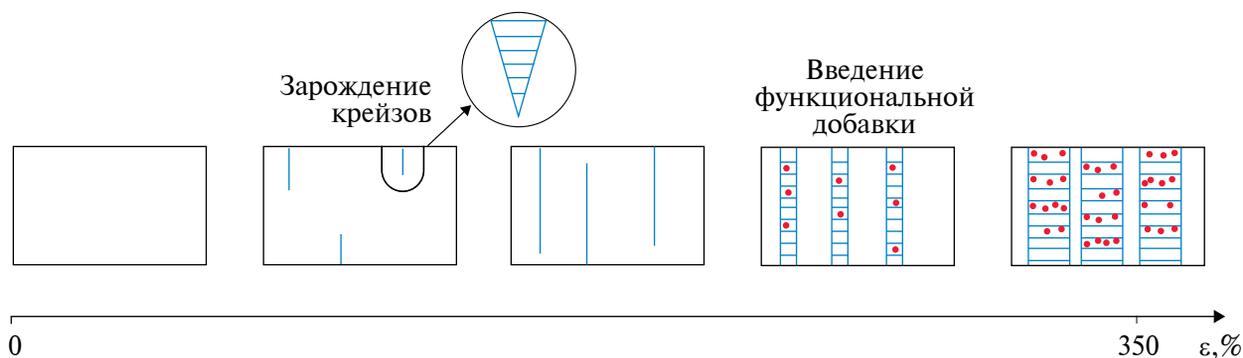


Рис. 1. Схематическое изображение структурной модификации ПЛ с одновременной импрегнацией добавки.

ВХЗМ-PSLED (Япония) в проходящем и отраженном свете при увеличениях  $50\times$ ,  $100\times$ ,  $200\times$  и  $1000\times$ . По уровню интенсивности серого на полученных микрофотографиях определяли линейный профиль поверхности образцов (шероховатость). Уровень интенсивности серого определялся в программном обеспечении оптического микроскопа по градиенту изменения цвета отраженного света.

Морфологию образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (далее, СЭМ) на микроскопе JSM-6380LA (JEOL, Япония) при рабочем напряжении 20 кВ. Предварительно образцы готовили в виде сколов по методике хрупкого разрушения в жидком азоте вдоль направления растяжения, прикрепляли к поверхности микроскопического столика на углеродный скотч и напыляли слоем золота толщиной 25 нм на установке IB-3 Ion Coater (Eiko, Япония).

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводился на приборе TGA/DSC3+ (Mettler Toledo, Швейцария) в температурном диапазоне  $+25\dots+800^\circ\text{C}$  со скоростью нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$  в атмосфере воздуха ( $100\text{ мл}/\text{мин}$ ). Для измерений использовали тигель из оксида алюминия на 150 мкл, навеска образца составляла 5–10 мг. Обработка результатов осуществлялась с помощью программного обеспечения Star SW Lab Mettler.

Теплофизические свойства материалов анализировали с помощью дифференциального сканирующего калориметра (далее ДСК) DSC 214 Polyma (NETZSCH-Gerätebau, Германия). Температурная шкала и энтальпия плавления калиброваны по стандартным образцам индия, цинка и олова. Анализ проводился в алюминиевых тиглях Concavus NETZSCH-Gerätebau GmbH ( $\varnothing 5\text{ мм}$ , 30 мкл), масса образца составляла  $10 \pm 1\text{ мг}$ , скорость нагрева/охлаждения –  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Был использован следующий режим съемки: нагрев от  $+20$  до  $+180^\circ\text{C}$ , охлаждение от  $+180$  до  $+20^\circ\text{C}$ . Термограммы (кривые ДСК) образцов нормированы на навеску  $1.0 \pm 0.1\text{ мг}$ . Обработка полученных данных

осуществлялась при помощи программного обеспечения Proteus NETZSCH.

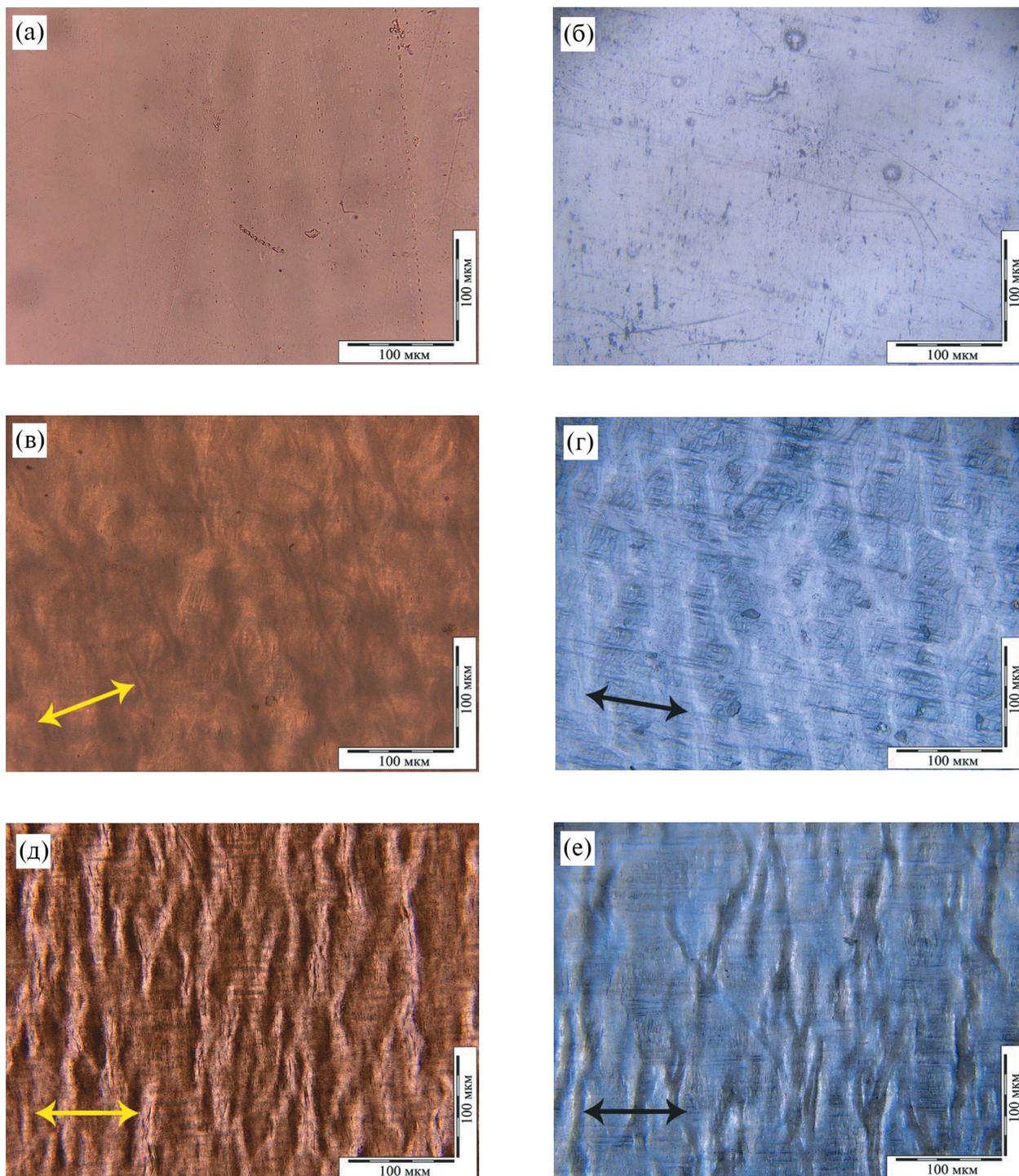
Анализ деформационно-прочностных свойств при растяжении проводился на универсальной испытательной машине GP UG 5 DLC-0.5 DVT (Devotrans, Турция) в соответствии с ГОСТ 11262–2017 (ISO 527–2:2012) “Пластмассы. Метод испытания на растяжение”. Образцы для испытаний в виде стандартных лопаток получали путем вырубания вдоль оси ориентации с помощью ручного пресса. Рабочая длина составляла 10 мм, ширина – 5 мм (тип 1). Испытание проводилось при температуре  $23 \pm 2^\circ\text{C}$ , относительной влажности 50% и скорости растяжения 2.5 мм/мин.

Краевые углы смачивания образцов бидистиллированной водой определяли методом статической посаженной капли на приборе, оснащенный 6-кратным монокулярным объективом и видеокамерой. Контактный угол определяли как наклон касательной к капле из точки касания трех фаз. Аппроксимацию формы капли проводили методом Лапласа–Юнга (по контуру всей капли).

Для всех видов исследований в работе проводилось по три повтора каждого измерения. Статистическая обработка данных была проведена в соответствии с дисперсионным анализом с использованием метода наименьших квадратов. Значения данных и пределы погрешностей представлены как среднее значение  $\pm$  стандартное отклонение.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

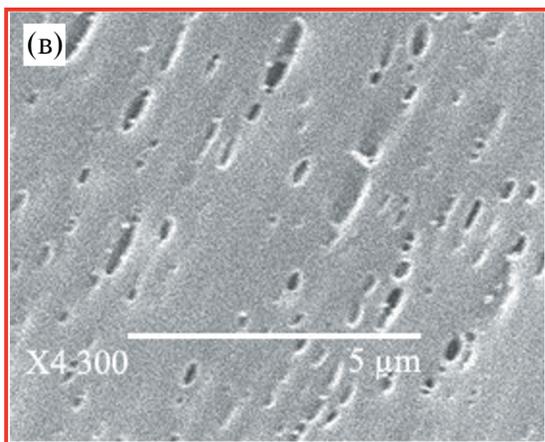
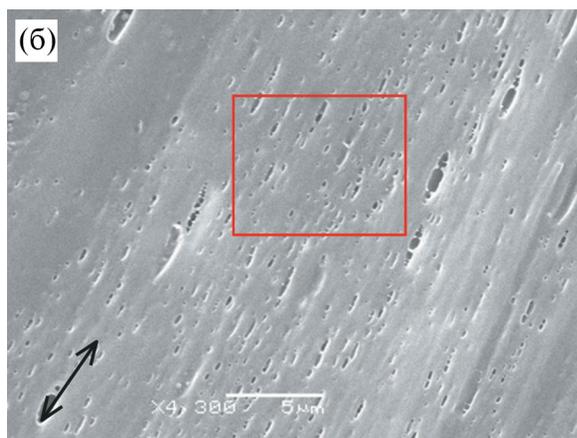
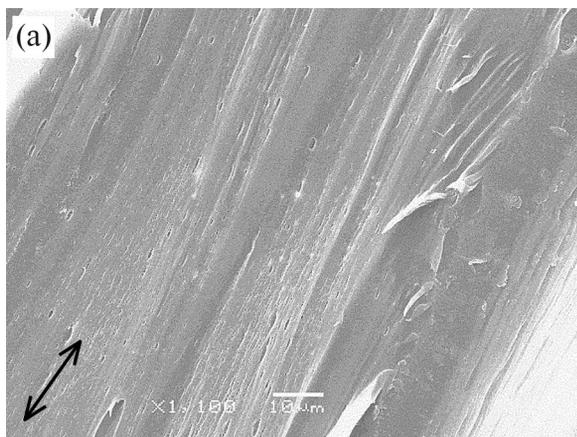
В результате растяжения исходной изотропной пленки ПЛ в адсорбционно-активной жидкой среде происходит перестройка ее структуры в фибриллярную. В этом случае на первой стадии на дефектах поверхности полимера наблюдается зарождение микротрещин (крейзов), содержащих систему ориентированных и разобщенных фибрилл. Затем микротрещины прорастают через все сечение пленки и уширяются в направлении



**Рис. 2.** Микрофотографии образцов исходного ПЛ (а, б), ПЛ после структурной модификации без (в, г) и с импрегнацией  $\text{CuSO}_4$  (д, е), полученные с помощью оптического микроскопа в проходящем (а, в, д) и отраженном (б, г, е) свете при увеличении  $200\times$ . Стрелками указано направление растяжения.

растяжения за счет перехода полимерного материала из блочных областей в крейзы. На больших степенях растяжения (выше 250%) в результате коагуляции фибрилл боковыми поверхностями

происходит коллапс пористой структуры, который сопровождается уменьшением объемной пористости пленки и увеличением размера пор. На микрофотографиях, полученных методом оптической



**Рис. 3.** СЭМ-микрофотографии ПЛ после структурной модификации с импрегнацией  $\text{CuSO}_4$ . Микрофотография (в) является увеличенным изображением прямоугольной области, обозначенной на микрофотографии (б). Стрелками указано направление растяжения.

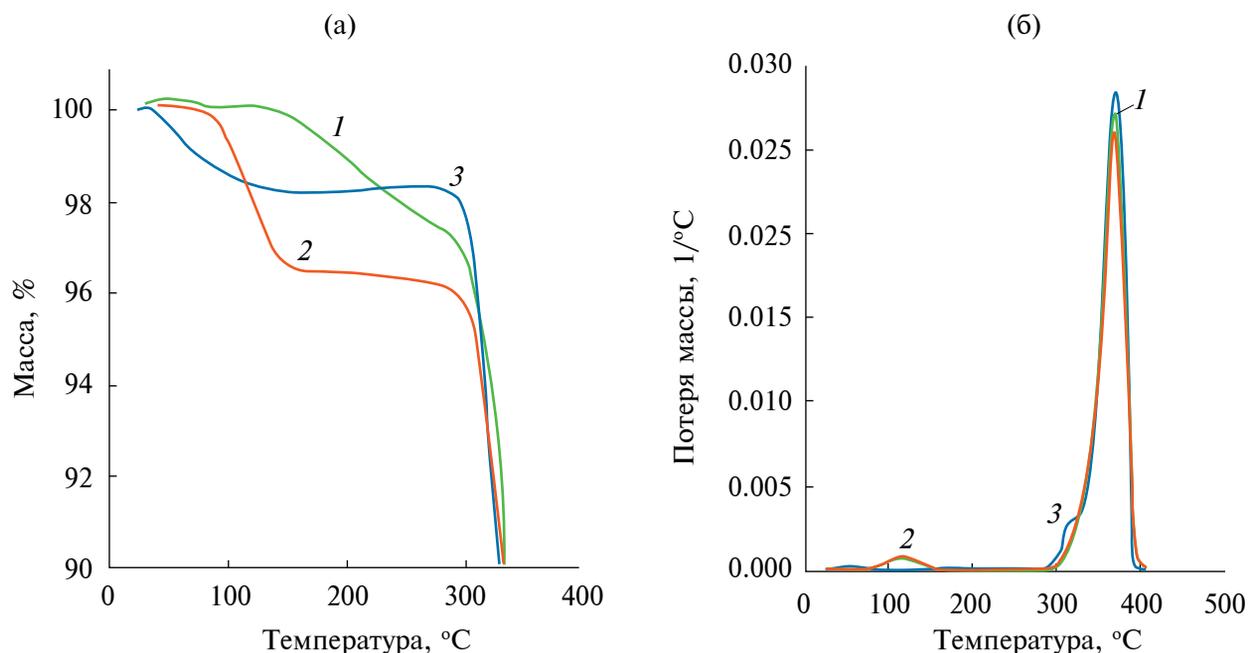
микроскопии, в образцах после структурной модификации обнаружены крейзы шириной микронного размера (рис. 2в, 2г).

Остатки стенок крейзов, ориентированных перпендикулярно направлению растяжения, формируют на поверхности пленки специфический “полосатый” рельеф.

Одноосная деформация ПЛ в водно-спиртовом растворе сульфата меди также протекает по механизму крейзинга, что приводит к проникновению добавки в объем полимерной матрицы и ее диспергированию в структуре крейзов (рис. 1). При высушивании образцов и удалении жидкой среды происходит образование частиц соли. Важно отметить, что процесс высушивания из-за действия капиллярных сил также сопровождается дальнейшими структурными перестройками полимера, что приводит к “запечатыванию” частиц наполнителя в объеме полимерной матрицы. На этот факт указывает появление голубого оттенка у пленки ПЛ. Можно предположить, что введенным веществом является именно сульфат меди, который является стабильным веществом в условиях эксперимента. Также было отмечено, что выдерживание образца ПЛ с  $\text{CuSO}_4$  над 10%-ным водным раствором аммиака приводит к изменению его оттенка на более интенсивный синий цвет, характерный для аммиакатов меди. Методом оптической микроскопии было показано (рис. 2д, 2е), что добавка сульфата меди не влияет на формирующуюся ориентированную фибриллярную структуру полимера.

Согласно СЭМ-микрофотографиям (рис. 3), полученные материалы в объеме содержат вытянутые поры субмикронного и микронного уровней шириной не более 1 мкм и длиной не более 2–3 мкм. Можно предположить, что формирование данных пор связано с процессами коллапса высокодисперсной структуры крейзов. На стенках этих пор обнаруживаются отдельные сферические частицы, по-видимому,  $\text{CuSO}_4$ , размером порядка 100 нм. При этом можно предположить, что большая часть введенной добавки не определяется визуально при таких увеличениях, что косвенно может указывать на наноразмерные параметры частиц добавки.

Методом ТГА проанализировано поведение материалов при нагревании в воздушной среде. На рис. 4 приведены ТГ-кривые образцов материалов. Характер ТГ-кривой для образца ПЛ после структурной модификации не изменился по сравнению с изотропным образцом. Температура начала термодеструкции уменьшилась на  $6^\circ\text{C}$  по сравнению с исходным ПЛ, что может быть связано с большей подверженностью к окислению ориентированных выпрямленных полимерных цепей [29]. Добавка  $\text{CuSO}_4$  способствовала снижению термоокислительной стабильности ПЛ на  $18^\circ\text{C}$  по сравнению с модифицированным ПЛ без добавки. Ранее



**Рис. 4.** Термогравиметрические (а) и дифференциальные термогравиметрические (б) кривые образцов: исходного PLL (кривая 1), модифицированного PLL (кривая 2), модифицированного PLL с  $\text{CuSO}_4$  (кривая 3).

подобное действие частиц меди на матрицу PLL было описано в работе [14]. Это связывают с каталитическим действием меди на реакцию разрыва сложноэфирной связи полимера.

При термическом разложении сульфата меди образовалось вещество черного цвета, предположительно оксид меди (II). Масса несгораемого остатка после термоокислительной деструкции образца модифицированного PLL с  $\text{CuSO}_4$  до  $800^\circ\text{C}$  составила  $0.6\text{--}0.8\%$ , что в пересчете соответствует  $1.5 \pm 0.1$  мас.% сульфата меди в материале. Важно отметить, что предельная концентрация сульфата меди в полимере, по-видимому, не достигнута. И потенциально существует возможность ввести большую концентрацию добавки в PLL с применением метода крейзинга при увеличении концентрации добавки в модифицирующем растворе.

На рис. 5 приведены ДСК-кривые первого нагрева образцов. Для исходного изотропного PLL (кривая 1) наблюдался пик холодной кристаллизации при  $104^\circ\text{C}$ . Образцы после структурно-механической модификации по механизму крейзинга не имели пика холодной кристаллизации PLL, что может указывать на кристаллизацию полимера в процессе ориентационного растяжения в жидкой ААС. Подобный эффект ранее был подробно изучен и описан в работах [25, 30]. Температура пика плавления для деформированного PLL сдвигалась в область более низких температур на  $3.5^\circ\text{C}$ , степень кристалличности PLL возрастала до 26%. Присутствие добавки  $\text{CuSO}_4$  не оказывало значительного

влияния на поведение PLL при нагреве. Наблюдалось небольшое увеличение температуры стеклования для образца, импрегнированного добавкой, что говорит об уменьшении сегментальной подвижности макромолекул полимера и может указывать на факт взаимодействия сульфата меди с PLL, например с карбонильными группами полимера. В табл. 1 представлены сводные результаты анализа термических и теплофизических характеристик исследуемых образцов.

На рис. 6 представлены кривые растяжения образцов. Они все характеризуются наличием “зуба” текучести, что говорит о реализации механизмов пластической деформации для исследуемых материалов. Растяжение исходного изотропного PLL протекает через образование крейзов, что приводит к его достаточно быстрому разрушению при степени деформации порядка 26%. Структурная модификация, связанная с ориентацией, оказывает положительное влияние на прочность и относительное удлинение при разрыве образцов в продольном направлении (табл. 2). Так, относительное удлинение при разрыве для образца, модифицированного PLL, возрастало с 26 до 46%. Введение добавки  $\text{CuSO}_4$  способствовало дополнительному увеличению прочности (на 26%) и модуля упругости (на 15%) относительно модифицированного PLL без добавки, что может быть следствием взаимодействия наполнителя и полимерной матрицы. При этом относительное удлинение при разрыве сохранялось практически на том же уровне.

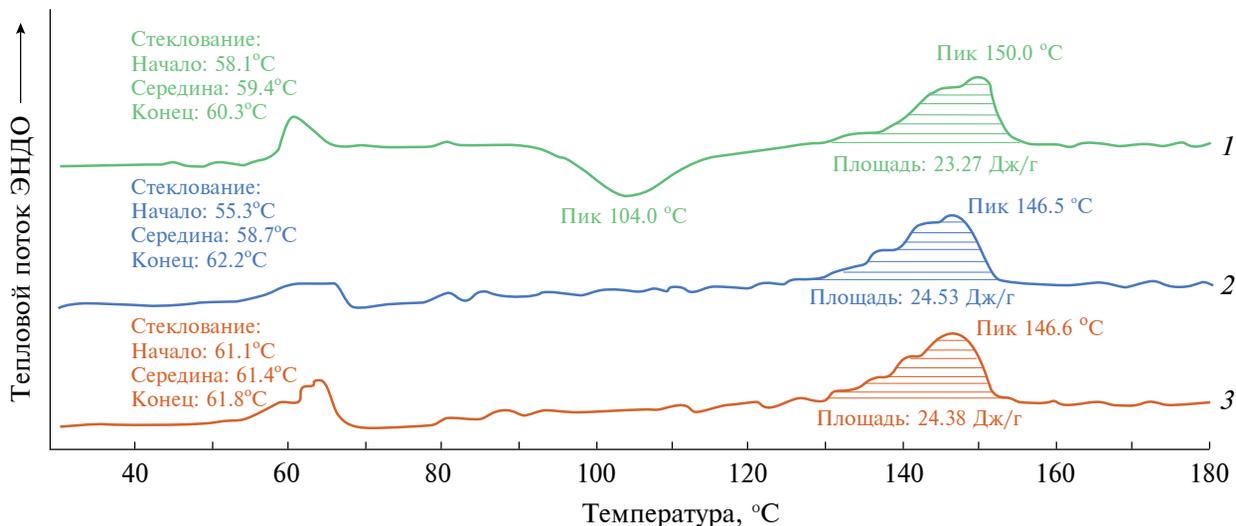


Рис. 5. ДСК-кривые первого нагрева образцов: исходный ПЛ (кривая 1), модифицированный ПЛ (кривая 2), модифицированный ПЛ с  $\text{CuSO}_4$  (кривая 3).

Таблица 1. Термические и теплофизические свойства образцов

Наименование образца	$T_{\text{дест}}$ , °C ( $\Delta \pm 2.0^\circ\text{C}$ )	$T_{\text{ст}}$ ПЛ, °C ( $\Delta \pm 0.5^\circ\text{C}$ )	$T_{\text{хол кр}}$ ПЛ, °C ( $\Delta \pm 0.5^\circ\text{C}$ )	$T_{\text{пл}}$ ПЛ, °C ( $\Delta \pm 0.5^\circ\text{C}$ )	$\Delta H_{\text{пл}}$ ПЛ, Дж/г ( $\Delta \pm 1.0$ Дж/г)
Исходный ПЛ	342.6	58.1	104.0	150.0	23.3
Модифицированный ПЛ	336.5	55.3	отсутствует	146.5	24.5
Модифицированный ПЛ с $\text{CuSO}_4$	318.0	61.1	отсутствует	146.6	24.4

Обозначения:  $T_{\text{дест}}$  – температура начала термодеструкции,  $T_{\text{ст}}$  – температура стеклования,  $T_{\text{хол кр}}$  – температура максимума холодной кристаллизации,  $T_{\text{пл}}$  – температура плавления,  $\Delta H_{\text{пл}}$  – энтальпия плавления.

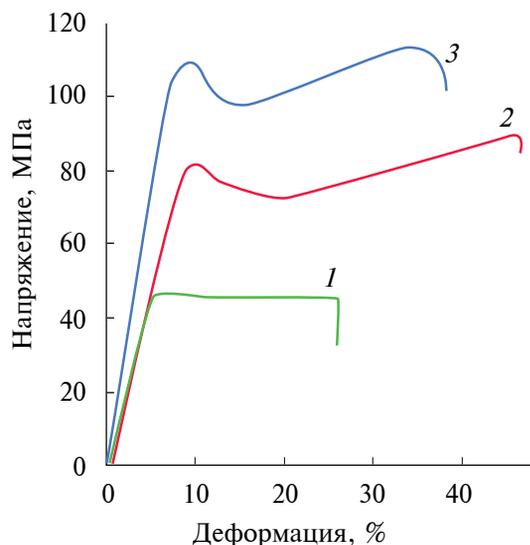


Рис. 6. Деформационные кривые растяжения образцов: исходный ПЛ (кривая 1), модифицированный ПЛ (кривая 2), модифицированный ПЛ с  $\text{CuSO}_4$  (кривая 3).

Были проанализированы поверхностные свойства полученных материалов, в частности смачиваемость водой. На рис. 7 приведены диаграммы линейного профиля поверхности, полученные с помощью оптической микроскопии. Как уже упоминалось, структурная модификация способствует формированию рельефа поверхности (микрошероховатости), что может влиять на смачиваемость материала. Согласно результатам определения краевого угла смачивания водой, при структурной модификации гидрофильность поверхности материалов уменьшается (с  $40^\circ$  до  $60\text{--}65^\circ$ ) (табл. 3). При этом введение добавки практически не влияет на этот параметр.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучен низкотемпературный способ введения антимикробных добавок в полимолочную кислоту путем силовой импрегнации сульфата меди (II) в адсорбционно-активной среде. По результатам работы установлено, что добавка сульфата меди, введенная методом силовой

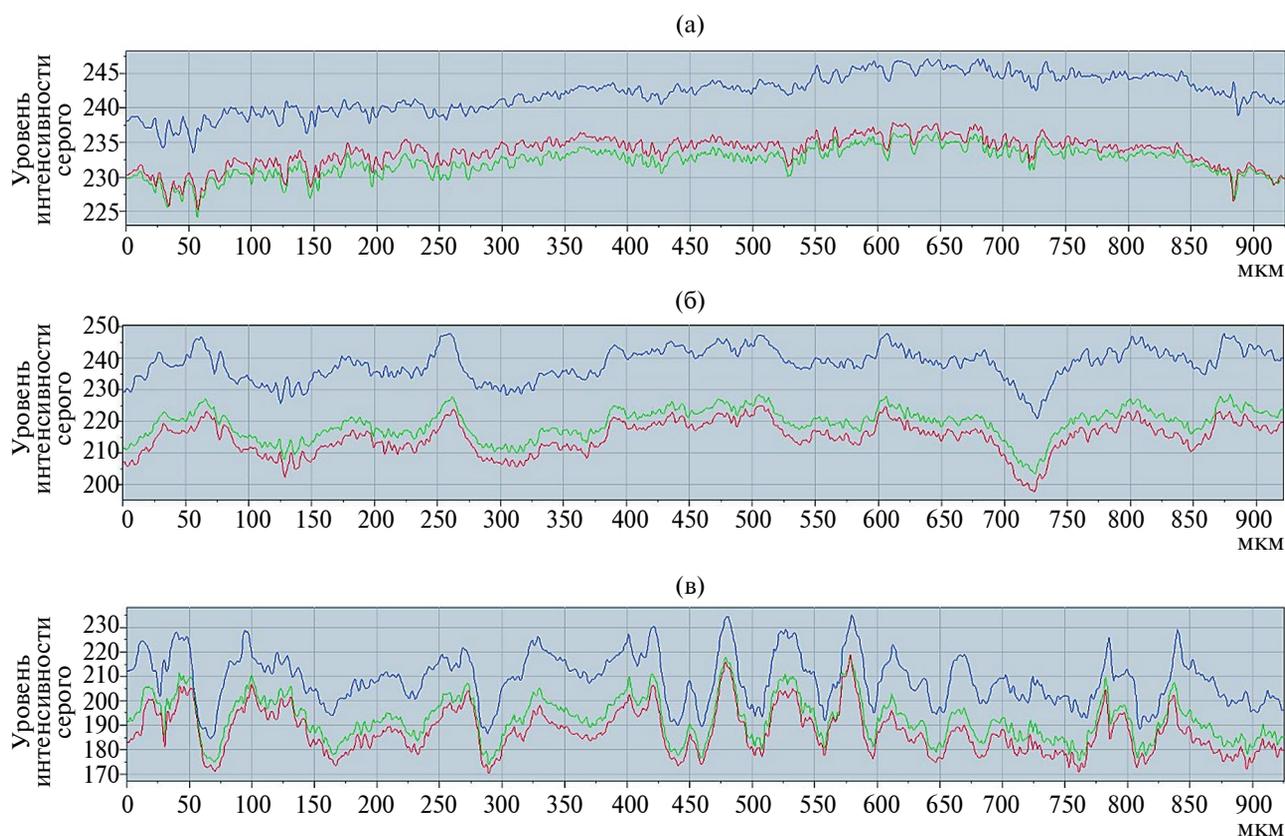
**Таблица 2.** Деформационно-прочностные свойства образцов при растяжении

Наименование образца	$\sigma_{тек}$ , МПа ( $\Delta\pm 2.0$ МПа)	$\sigma_p$ , МПа ( $\Delta\pm 2.0$ МПа)	$\epsilon_p$ , % ( $\Delta\pm 3\%$ )	$E_{упр}$ , МПа ( $\Delta\pm 50$ МПа)
Исходный ПЛ	46.9	44.7	26	970
Модифицированный ПЛ	75.8	89.6	46	1050
Модифицированный ПЛ с $CuSO_4$	110.6	113.0	41	1200

Обозначения:  $\sigma_{тек}$  – предел текучести,  $\sigma_p$  – предел прочности при разрыве,  $\epsilon_p$  – относительное удлинение при разрыве,  $E_{упр}$  – модуль упругости.

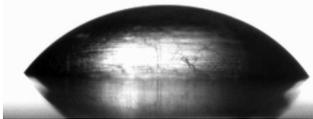
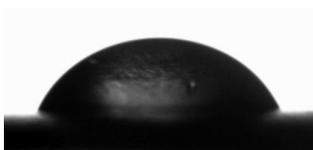
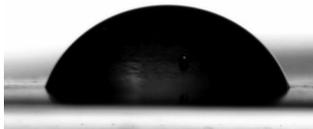
импрегнации, равномерно распределяется в объеме полимера в виде частиц размером порядка 100 нм. В процессе структурной модификации поверхность полимерной пленки становится более шероховатой и более гидрофобной. Структурно-механическая модификация по механизму крейзинга, в процессе которой в объеме полимера формируется система ориентированных и разбросанных фибрилл, позволила не только ввести добавку, но и повысить физико-механические свойства материалов (увеличение прочности при разрыве в 2.5 раза, относительного удлинения при разрыве в 1.4 раза). В продолжение работы будут

исследованы антимикробная активность разработанных материалов в течение определенного периода времени, а также характер биоразложения полимолочной кислоты с импрегнированной добавкой сульфата меди (II). Можно ожидать, что благодаря достаточно равномерному распределению добавки в виде частиц, капсулированных в матрице полимолочной кислоты, будет обеспечено пролонгированное высвобождение антимикробной добавки. Ранее подобный механизм выделения функциональной добавки был описан для похожих систем на основе полилактида и бриллиантового зеленого [28].



**Рис. 7.** Линейный профиль, полученный с помощью оптического микроскопа, образцов исходного ПЛ (а), модифицированного ПЛ без (б) и с импрегнацией  $CuSO_4$  (в).

Таблица 3. Профили капель и краевые углы смачивания водой

Наименование образца	Профиль капли	Краевой угол, град.
Исходный ПЛ		$41 \pm 5$
Модифицированный ПЛ		$61 \pm 3$
Модифицированный ПЛ с CuSO <sub>4</sub>		$65 \pm 2$

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводились с использованием оборудования Центра коллективного пользования РЭУ имени Плеханова.

### СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pekhtasheva E.L., Neverov A.N., Zaikov G.E.* Biodamage and Biodegradation of Polymeric Materials: New Frontiers. Smithers Rapra Technology, 2012.
2. *Cappitelli F., Sorlini C.* Microorganisms attack synthetic polymers in items representing our cultural heritage // *Applied and Environmental Microbiology*. 2008. V. 74. № 3. P. 564–569. <https://doi.org/10.1128/AEM.01768-07>
3. *Plakunov V.K., Gannesen A.V., Mart'yanov S.V., Zhurina M.V.* Biocorrosion of synthetic plastics: Degradation mechanisms and methods of protection // *Microbiology*. 2020. V. 89. № 6. С. 647–659. <https://doi.org/10.1134/S0026261720060144>
4. *Venkatesan R., Santhamoorthy M., Alagumalai K., Haldhar R., Raorane C.J., Raj V., Kim S-C.* Novel approach in biodegradation of synthetic thermoplastic polymers: An overview // *Polymers*. 2022. V. 14. № 20. P. 4271. <https://doi.org/10.3390/polym14204271>
5. *Jones A.* Choosing antimicrobial additives for plastics // *Plastics, Additives and Compounding*. 2009. V. 11. № 4. P. 26–28. [https://doi.org/10.1016/S1464-391X\(09\)70109-6](https://doi.org/10.1016/S1464-391X(09)70109-6)
6. *Ghazzy A., Naik R.R., Shaky A.K.* Metal–polymer nanocomposites: A promising approach to antibacterial materials // *Polymers*. 2023. V. 15. № 9. P. 2167. <https://doi.org/10.3390/polym15092167>
7. *Масталыгина Е.Е., Колесникова Л.А., Бровина С.Д.* Антимикробные добавки для создания функциональных полимерных материалов для различных сфер применения // *Безопасность труда в промышленности*. 2023. № 8. С. 7–14.
8. *Ippili S., Jung, J.-S., Thomas A.M., Vuong V.-H., Lee J.-M., Sha M.S., Sadasivuni K.K., Jella V., Yoon S.-G.* An overview of polymer composite films for antibacterial display coatings and sensor applications // *Polymers*. 2023. V. 15. № 18. P. 3791. <https://doi.org/10.3390/polym15183791>
9. *Gadi B., Jeffrey G.* Copper as a biocidal tool // *Current Medicinal Chemistry*. 2005. V. 12. № 18. P. 2163–2175. <https://doi.org/10.2174/0929867054637617>
10. *Russell S.M.* The effect of an acidic, copper sulfate-based commercial sanitizer on indicator, pathogenic, and spoilage bacteria associated with broiler chicken carcasses when applied at various intervention points during poultry processing // *Poultry Science*. 2008. V. 87. № 7. P. 1435–1440. <https://doi.org/10.3382/ps.2007-00339>
11. *Grass G., Rensing C., Solioz M.* Metallic copper as an antimicrobial surface // *Appl. Environ. Microbiol.* 2011.

- V. 77. № 5. P. 1541–1547.  
<https://doi.org/10.1128/AEM.02766-10>
12. *Konieczny J., Rdzawski Z.* Antibacterial properties of copper and its alloys // *Archives of Materials Science and Engineering*. 2012. V. 56. № 2. P. 53–60.
  13. *Pulutan M.L.D., Garcia M.C., Herrera M.U.* Antimicrobial activity of copper sulfate and copper oxide embedded on polyurethane foam // *Materials Science Forum*. 2018. V. 917. P. 22–26.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.917.22>
  14. *Popescu V., Prodan D., Cuc S., Saroși C., Furtos G., Moldovan A., Carpa R., Bomboș D.* Antimicrobial poly (lactic acid)/copper nanocomposites for food packaging materials // *Materials*. 2023. V. 16. № 4. P. 1415.  
<https://doi.org/10.3390/ma16041415>
  15. *Shrivastava A.*, 4 – Additives for Plastics, Ed.: Shrivastava A. In *Plastics Design Library, Introduction to Plastics Engineering*. William Andrew Publishing. 2018. P. 111–141.
  16. *Zainab A., Fahimeh K., Mehdi A., Mahmoud A., Narges T.M., Jaffar A.S., Chinmayananda G., Mohsen A., Hossein S.K.* A review on the impacts of metal/metal nanoparticles on characteristics of hydrogels: Special focus on carbohydrate polymers // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2023. V. 253. Part 1. P. 126535.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.126535>
  17. *Raquez J.-M., Habibi Y., Murariu M., Dubois P.* Polylactide (PLA)-based nanocomposites // *Progress in Polymer Science*. 2013. V. 38. № 10–11. P. 1504–1542.  
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.05.014>
  18. *Olmos D., González-Benito J.* Polymeric materials with antibacterial activity: A review // *Polymers*. 2021. V. 13. P. 613.  
<https://doi.org/10.3390/polym13040613>
  19. *Castro-Aguirre E., Iñiguez-Franco F., Samsudin H., Fang X., Auras R.* Poly(lactic acid) – Mass production, processing, industrial applications, and end of life // *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2016. V. 107. P. 333–366.  
<https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.03.010>
  20. *Ranakoti L., Gangil B., Mishra S.K., Singh T., Sharma S., Ilyas R., El-Khatib S.* Critical review on polylactic acid: Properties, structure, processing, biocomposites, and nanocomposites // *Materials*. 2022. V. 15. № 12. P. 4312.  
<https://doi.org/10.3390/ma15124312>
  21. *Volynskii A.L., Bakeev N.F.* Surface Phenomena in the Structural and Mechanical Behaviour of Solid Polymers // *New York: Taylor & Francis*. 2016. P. 237–245.
  22. *Arzhakova O.V., Dolgova A.A., Yarysheva L.M., Volynskii A.L., Bakeev N.F.* Specific features of the environmental crazing of poly(ethylene terephthalate) fibers // *Polymer*. 2015. V. 56. P. 256–262.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.11.044>
  23. *Weichold O., Goel P., Lehmann K-H., Möller M.* Solvent crazed PET fibers imparting antibacterial activity by release of Zn<sup>2+</sup> // *Journal of Applied Polymer Science*. 2009. V. 112. № 5. P. 2634–2640.  
<https://doi.org/10.1002/app.29818>
  24. *Goldade V.A., Pinchuk L.S., Vinidiktova N.S.* Modification of polyester fibers by bactericides using crazing mechanism // *International Polymer Processing*. 2010. V. 25. № 3. P. 199–204.  
<https://doi.org/10.3139/217.2321>
  25. *Trofimchuk E.S., Efimov A.V., Grokhovskaya T.E., Nikonorova N.I., Moskvina M.A., Sedush N.G., Dorovatovskii P.V., Ivanova O.A., Rukhlya E.G., Volynskii A.L., Chvalun S.N.* Cold crystallization of glassy polylactide during solvent crazing // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2017. V. 9. № 39. P. 34325–34336.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.7b09666>
  26. *Trofimchuk E.S., Nikonorova N.I., Moskvina M.A., Efimov A.V., Khavpachev M.A., Volynskii A.L.* Influence of liquid media on the craze initiation in amorphous polylactide // *Polymer*. 2018. V. 142. P. 43–47.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.03.023>
  27. *Khavpachev M., Trofimchuk E., Nikonorova N., Garina E., Moskvina M., Efimov A., Demina V., Bakirov A., Sedush N., Potselev V., Cherdyntseva T., Chvalun S.* Bioactive polylactide fibrous materials prepared by crazing mechanism // *Macromolecular Materials and Engineering*. 2020. V. 305. № 7. P. 2000163.  
<https://doi.org/10.1002/mame.202000163>
  28. *Potselev V.V., Trofimchuk E.S., Nikonorova N.I.* Kinetics of the release of brilliant green from nanoporous polylactide obtained by a crazing mechanism // *Mendeleev Communications*. 2021. V. 31. № 4. P. 515–516.  
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.07.026>
  29. *Celina M.C.* Review of polymer oxidation and its relationship with materials performance and lifetime prediction // *Polymer Degradation and Stability*. 2013. V. 98. № 12. P. 2419–2429.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.06.024>
  30. *Trofimchuk E.S., Efimov A.V., Moskvina M.A., Ivanova O.A., Nikonorova N.I., Zezin S.B., Bakirov A.V., Volynskii A.L.* Nanocomposites based on porous polylactide, obtained by crazing mechanism in water-ethanol solution, and calcium phosphates // *Polymer Science, Series A*. 2018. V. 60. № 6. P. 845–853.  
<https://doi.org/10.1134/S0965545X19010097>

УДК 544.72.023.2

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕШАННЫХ МОНОСЛОЕВ ЛЕГОЧНЫХ ЛИПИДОВ

© 2024 г. А. Г. Быков<sup>1, \*</sup>, М. А. Панаева<sup>1</sup>, А. Р. Рафикова<sup>1</sup>, Н. А. Волков<sup>2</sup>, А. А. Ванин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет,  
Университетский пр., д. 26, Санкт-Петербург, 198504 Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет  
Ульяновская ул., д. 1, Санкт-Петербург, 198504 Россия

\*e-mail: ag-bikov@mail.ru

Поступила в редакцию 31.10.2023 г.

После доработки 18.11.2023 г.

Принята к публикации 18.11.2023 г.

Основной компонент легочного сурфактанта дипальмитоил фосфатидилхолин (ДПФХ) позволяет снижать поверхностное натяжение практически до нуля при сжатии поверхности легких, что препятствует коллапсу альвеол на выдохе. В данной работе с помощью методов поверхностной реологии было определено влияние шести липидов, входящих в состав легочного сурфактанта, на динамические поверхностные свойства нанесенного монослоя ДПФХ в широкой области поверхностных натяжений и при различных температурах. Особое внимание было уделено области низких поверхностных натяжений (менее 25 мН/м) при температурах 25 и 35°C, что близко к физиологическому состоянию на внутренней поверхности легких. Добавление к ДПФХ липидов с близкой молекулярной структурой не оказывало значительного влияния на динамические поверхностные свойства при температуре 25°C. В то же время при температуре 35°C позволяло увеличивать поверхностную упругость в области малых поверхностных натяжений. Однако в этих условиях присутствие в поверхностном слое липидов с ненасыщенными углеводородными радикалами приводило к противоположному эффекту и препятствовало достижению низких поверхностных натяжений при медленном сжатии. Полученные результаты демонстрируют возможность управления свойствами смешанного слоя, который можно рассматривать в качестве модели легочного сурфактанта.

*Ключевые слова:* легочный сурфактант, липиды, нанесенные монослои, поверхностная упругость.

DOI: 10.31857/S0023291224010037

### ВВЕДЕНИЕ

Липиды составляют основу легочного сурфактанта, который покрывает тонкой пленкой внутреннюю поверхность альвеол и обеспечивает функциональность органов дыхания [1, 2]. В состав легочного сурфактанта входит несколько видов липидов, различающихся по структуре гидрофильных и гидрофобных групп, а также несколько белков [3]. Сложный состав легочного сурфактанта затрудняет понимание механизма его действия, позволяющего поддерживать низкие значения поверхностного натяжения при постоянных деформациях сжатия и растяжения межфазной поверхности [4]. Кроме того, легочный сурфактант обладает уникальной способностью к снижению поверхностного натяжения до крайне низких значений при сжатии поверхности, что препятствует схлопыванию альвеол на выдохе [5, 6].

Почти половина массы легочного сурфактанта приходится на цвиттер-ионный фосфолипид ДПФХ, однако присутствие дополнительных липидов в поверхностном слое оказывает значительное влияние на его свойства [7, 8]. В частности, присутствие в поверхностном слое липидов с ненасыщенными углеводородными хвостами приводит к нарушению упорядоченности монослоя и препятствует переходу молекул от жидко-растянутого (ЖР) к жидко-конденсированному (ЖК) состоянию при высоких поверхностных натяжениях (низких поверхностных давлениях) [9–12]. Добавление холестерина может приводить как к увеличению, так и к уменьшению плотности упаковки молекул ДПФХ в поверхностном слое в зависимости от концентрации липидов [13, 14]. Несмотря на то, что в равновесном состоянии ДПФХ способен снижать поверхностное натяжение только до 25–30 мН/м, при сжатии

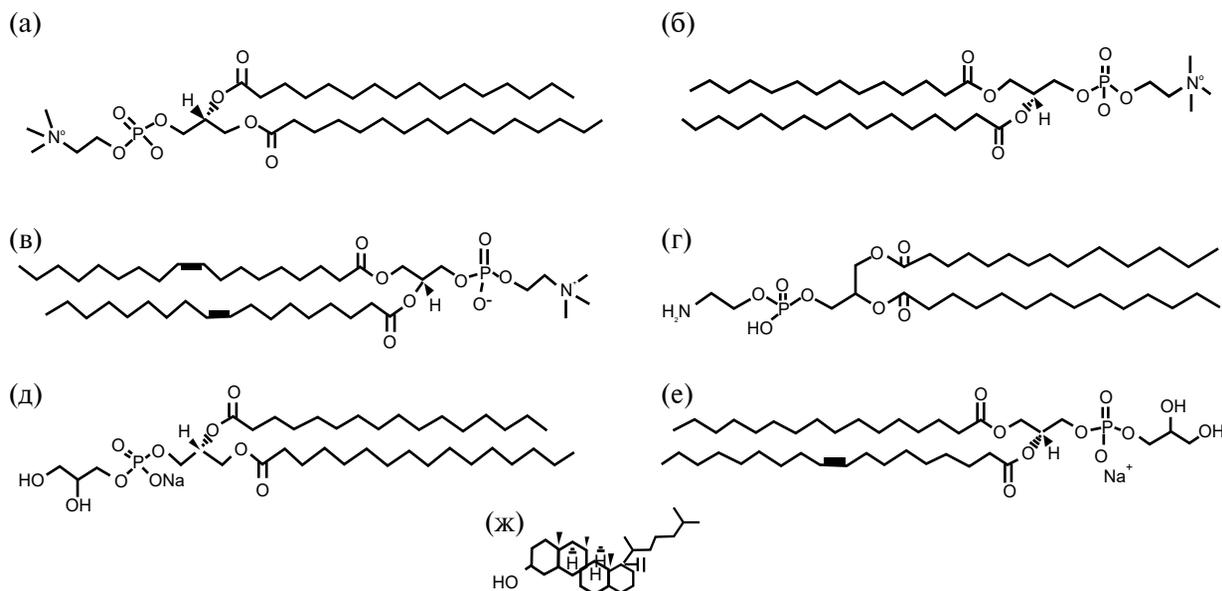


Рис. 1. Структурные формулы липидов ДПФХ (а), ПМФХ (б), ДОФХ (в), ДМЭА (г), ДПФГ (д), ПОФГ (е), холестерин (ж).

поверхности оно может снижаться практически до нулевых значений [15, 16]. При этом поверхностный слой оказывается в неравновесном состоянии, что приводит к возникновению релаксационных процессов и к изменению структуры монослоя из-за образования трехмерных агрегатов [17–19]. Несмотря на то, что при физиологических условиях поверхностное натяжение на внутренней поверхности легких не превышает 30 мН/м, основные исследования липидных монослоев проводились при высоких поверхностных натяжениях в равновесном состоянии [1–6]. Это связано с ограниченным количеством методов, которые позволяют проводить измерения поверхностных свойств для систем в неравновесном состоянии, особенно при крайне низких значениях поверхностного натяжения [20, 21]. Сравнительно недавно был предложен подход, который позволяет определять эффективную поверхностную упругость в широкой области поверхностных натяжений [22, 23]. Было показано, что скорость релаксационных процессов в поверхностном слое для легочного сурфактанта оказывается намного выше, чем для чистого монослоя ДПФХ [24, 25]. При этом увеличение скорости релаксационных процессов может быть связано с влиянием как дополнительных липидов, так и белков, входящих в состав природного легочного сурфактанта. Для изучения влияния различных компонентов природного легочного сурфактанта на его свойства принято исследовать модельные системы, состоящие из ограниченного количества компонентов [5, 6].

В данной работе были исследованы динамические поверхностные свойства бинарных смешанных монослоев ДПФХ с шестью другими липидами, входящими в состав легочного сурфактанта, в условиях, близких к физиологическим. Кроме того, было исследовано влияние температуры на скорость релаксационных процессов в нанесенных монослоях легочных липидов.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использовались следующие вещества: ДПФХ (Sigma-Aldrich, Германия), димиристоил фосфатидилэтаноламин (ДМЭА) (Sigma-Aldrich, Германия), дипальмитоил фосфоглицерин (ДПФГ) (Sigma-Aldrich, Германия), пальмитоилмиристоил фосфатидилхолин (ПМФХ) (Sigma-Aldrich, Германия), диолеил фосфатидилхолин (ДОФХ) (Sigma-Aldrich, Германия), холестерин (Sigma-Aldrich, Германия) и пальмитоилолеил фосфоглицерин (ПОФГ) (Avanti Polar Lipids Inc., США) без дополнительной очистки (рис. 1). Липиды растворяли в смеси хлороформа (Sigma-Aldrich, Германия) и метанола (Sigma-Aldrich, Германия) с объемным соотношением растворителей 3/1. Предварительно растворители очищались методом перегонки. Смешение исходных растворов липидов позволяло получать бинарные смеси ДПФХ и дополнительных липидов с весовым соотношением 3/1 и 9/1. Важно отметить, что концентрация липидов с ненасыщенными углеводородными радикалами в природном легочном сурфактанта может достигать до 35 масс.%, в то время как для холестерина не

превышает 10 масс.%. Поэтому сравнивать полученные в данной работе результаты с реальной системой необходимо с осторожностью. Монослой липидов формировался на поверхности водной фазы с помощью нанесения фиксированных объемов растворов липидов в растворителе. Измерения проводились при 25 или 35°C. В качестве водной фазы выступал фосфатный буфер с pH 7 и добавлением NaCl, прокаленного при температуре 750°C в муфельной печи. Добавление NaCl требовалось для достижения условий изотонического раствора 0.15M (0.9 масс.%).

Динамическая поверхностная упругость измерялась с помощью метода осциллирующего барьера на реометре межфазного сдвига (KSV NIMA, Финляндия). Для измерения динамической поверхностной упругости в области низких поверхностных давлений использовалась стандартная методика, подробно изложенная в работе [22]. Ванна Ленгмюра была оснащена двумя барьерами, которые двигались в противофазе, создавая колебания площади поверхности с частотой 30 мГц. Амплитуда гармонических колебаний площади поверхности составляла 4%. Измерения поверхностного натяжения производились с использованием пластинки Вильгельми, которая была подвешена в центре между барьерами с целью уменьшения влияния поверхностных сдвиговых деформаций. В этом случае модуль динамической поверхностной упругости определяется соотношением (1):

$$\varepsilon = \varepsilon_{re} + i \varepsilon_{im}, \quad (1)$$

где  $\varepsilon_{re}$ ,  $\varepsilon_{im}$  — действительная и мнимая части поверхностной упругости соответственно. В области малых поверхностных давлений мнимая часть динамической поверхностной упругости оказывалась мала, поэтому на графиках представлены результаты измерений модуля поверхностной упругости.

Для определения поверхностной упругости в области высоких поверхностных давлений использовался подход на основе больших деформаций [22, 23]. В этом случае ванна Ленгмюра была оснащена барьерами с дополнительной гибкой тефлоновой лентой, чтобы исключить нежелательное перетекание монослоя под барьерами при высоких поверхностных давлениях [16]. Частота колебаний площади поверхности составляла 30 мГц. Амплитуда гармонических колебаний площади поверхности варьировалась от 4 до 32%. Анализируя отклик системы на разные амплитуды колебаний площади поверхности, который выражается в виде зависимостей поверхностного натяжения от относительной деформации площади, был определен модуль эффективной поверхностной упругости.

$$\varepsilon_{ef} = (\gamma_{n+1} - \gamma_n) \frac{(A_0 \pm A_1)}{(A_{n+1} - A_n)}, \quad (2)$$

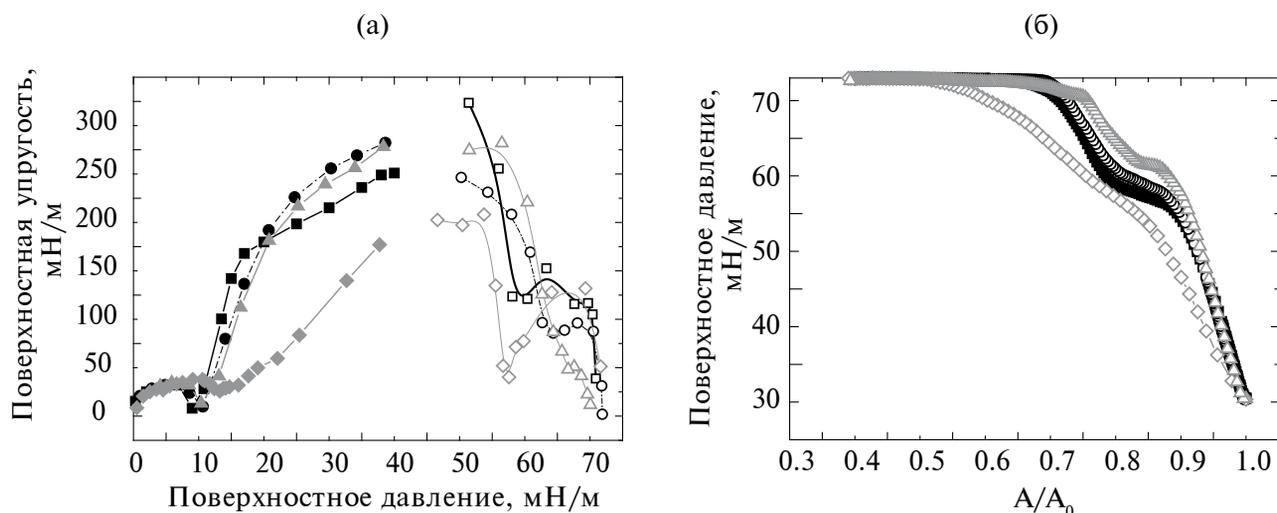
где  $\varepsilon_{ef}$  — модуль эффективной поверхностной упругости,  $\gamma_{n+1}$  и  $\gamma_n$  — значения поверхностного натяжения в максимуме (минимуме) для различных деформаций  $A_{n+1}$  и  $A_n$  соответственно.

Измерение изотерм сжатия для нанесенных монослоев липидов в области высоких поверхностных давлений проводилось в модифицированной ванне Ленгмюра с дополнительной гибкой тефлоновой лентой. На поверхность водной фазы наносился монослой липидов с поверхностным давлением 30 мН/м. После испарения растворителя сжатие поверхности происходило в результате сближения барьеров, которые двигались с постоянной скоростью относительных деформаций поверхности.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследованные в данной работе липиды в зависимости от их молекулярной структуры можно условно разделить на две группы. К первой группе относятся липиды ДМЭА, ДПФГ и ПМФХ с насыщенными углеводородными радикалами, как и в составе молекул ДПФХ. Ко второй группе относятся липиды ДОФХ, ПОФГ с ненасыщенными углеводородными радикалами, а также холестерин со своими специфическими группами.

Недавно было показано, что липиды ДМЭА и ДПФГ, обладающие молекулярной структурой, близкой к структуре молекулы ДПФХ, не оказывают значительного влияния на поверхностную упругость нанесенных монослоев этого липида в широкой области поверхностных давлений [26]. Представленные в данной работе результаты для смешанных монослоев ДПФХ/ПМФХ при 25°C показывают, что характер зависимости поверхностной упругости от давления сохраняется при добавлении ПМФХ (рис. 2а). В области поверхностных давлений около 10–15 мН/м наблюдается снижение поверхностной упругости для монослоев чистого ДПФХ и для смешанных монослоев с липидами из первой группы, что связано с двумерным фазовым переходом от ЖР к ЖК состоянию молекул. Однако для монослоя ДПФХ/ПМФХ минимум на зависимости поверхностной упругости выражен слабо и сдвинут в область более высоких поверхностных давлений. Это связано с тем, что при 25°C для чистых монослоев ДПФХ, ДМЭА и ДПФГ переход от ЖР к ЖК состоянию происходит при поверхностных давлениях 10–15 мН/м, а для чистого монослоя ПМФХ этот переход происходит при давлениях около 35 мН/м. Кроме того, добавление ПМФХ приводит к меньшей упругости смешанного монослоя с ДПФХ в области поверхностных давлений 15–40 мН/м, по сравнению с другими липидами из первой группы. С увеличением поверхностного давления до 55–60 мН/м для всех смешанных монослоев липидов из первой группы и для чистого монослоя ДПФХ наблюдается резкое снижение

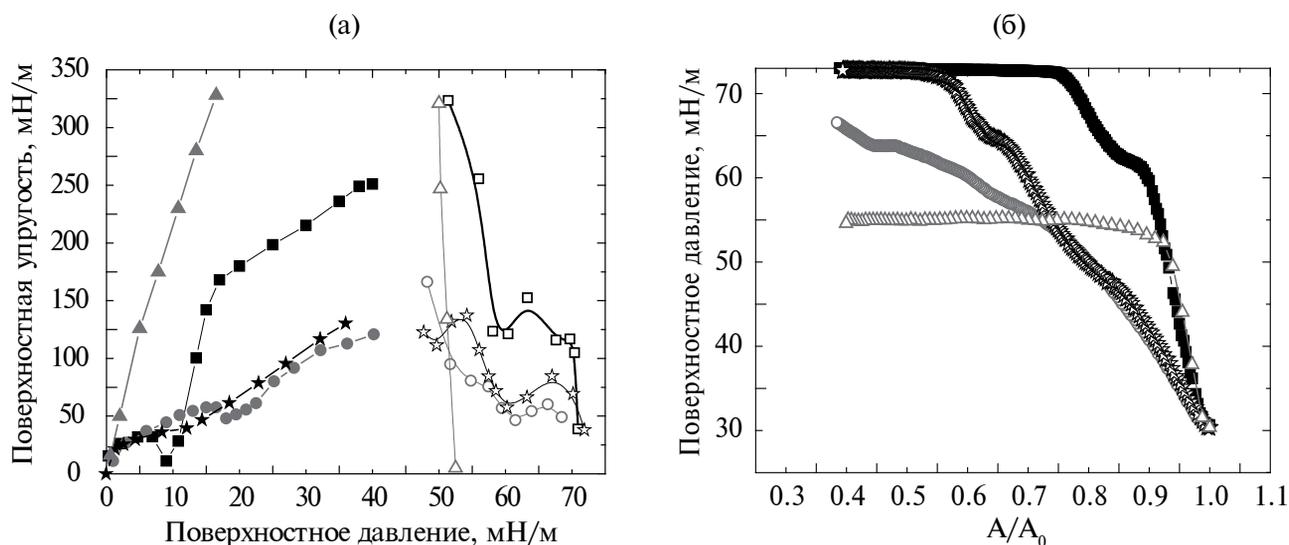


**Рис. 2.** (а) Зависимости динамической поверхностной упругости (закрашенные символы) и эффективной поверхностной упругости (пустые символы) от поверхностного давления и (б) изотермы сжатия для нанесенных монослоев ДПФХ (квадраты), ДПФХ/ДПФГ 3/1 (круги), ДПФХ/ПМФХ 3/1 (ромбы) и ДПФХ/ДМЭА 3/1 (треугольники соответственно) при  $T = 25^\circ\text{C}$ .

поверхностной упругости, что связано с отклонением структуры монослоя от двумерной и с появлением неоднородностей по толщине. Вероятно, релаксационный процесс, происходящий при деформациях поверхностного слоя в этой области поверхностных давлений, связан с переходом части молекул с поверхности в подслой или агрегаты. При поверхностных давлениях более 60 мН/м для чистого монослоя ДПФХ и смешанных монослоев ДПФХ/ПМФХ и ДПФХ/ДПФГ упругость остается высокой, пока поверхностное натяжение не достигнет крайне низких значений (менее 1–2 мН/м), затем упругость резко снижается до нуля при коллапсе монослоя. Это указывает на близкий характер изменений структуры поверхностных слоев и скорости релаксационных процессов, связанных с переходом от одной структуры к другой, для пленок ДПФХ/ПМФХ, ДПФХ/ДПФГ и для чистого монослоя ДПФХ. Для смешанного монослоя ДПФХ/ДМЭА упругость резко снижается уже при поверхностных давлениях около 68–70 мН/м, что указывает на коллапс данного слоя при поверхностных натяжениях около 5 мН/м. Представленные зависимости упругости от давления для смешанных монослоев хорошо согласуются с результатами измерений изотерм сжатия (рис. 3б). Для всех липидов из первой группы сжатие смешанных монослоев позволяет достигать крайне высоких поверхностных давлений (когда поверхностное натяжение оказывается близким к нулю), а перегиб на изотермах сжатия около 60 мН/м соответствует области резкого снижения поверхностной упругости. Для смешанного монослоя ДПФХ/ДМЭА помимо данного перегиба наблюдается резкое изменение

наклона изотермы сжатия в области 69 мН/м, что согласуется с падением упругости в этой области и может быть связано с коллапсом поверхностного слоя. Низкие значения поверхностной упругости для слоя ДПФХ/ПМФХ при поверхностных давлениях 30–50 мН/м приводят к меньшему наклону изотермы сжатия в этой области поверхностных давлений по сравнению с другими системами.

Липиды второй группы оказывают значительное влияние на динамические поверхностные свойства монослоя ДПФХ (рис. 3а). Для смешанных слоев ДПФХ и холестерина весовое соотношение между компонентами 3/1 соответствует молярному соотношению около 3/2. Ранее для смешанных монослоев этих компонентов было показано, что при  $25^\circ\text{C}$  встраивание молекул холестерина между молекулами ДПФХ приводит к исчезновению фазового перехода от ЖР к ЖК состоянию и к значительному увеличению поверхностной упругости [23]. Хорошо известно, что холестерин увеличивает упругость монослоя в ЖР состоянии и уменьшает для ЖК состояния [23]. Однако из-за высокой упругости такой монослой теряет способность к снижению поверхностного натяжения до крайне низких значений, и коллапс происходит при поверхностных давлениях около 52–55 мН/м (рис. 2а и 2б). Замена 25% молекул в монослое ДПФХ на молекулы ДОФХ или ПОФГ приводит к уменьшению поверхностной упругости при поверхностных давлениях от 15 до 50 мН/м из-за нарушения упорядоченности в структуре поверхностного слоя. Кроме того, практически исчезает минимум на зависимости поверхностной упругости от давления, который для чистого монослоя ДПФХ соответствует

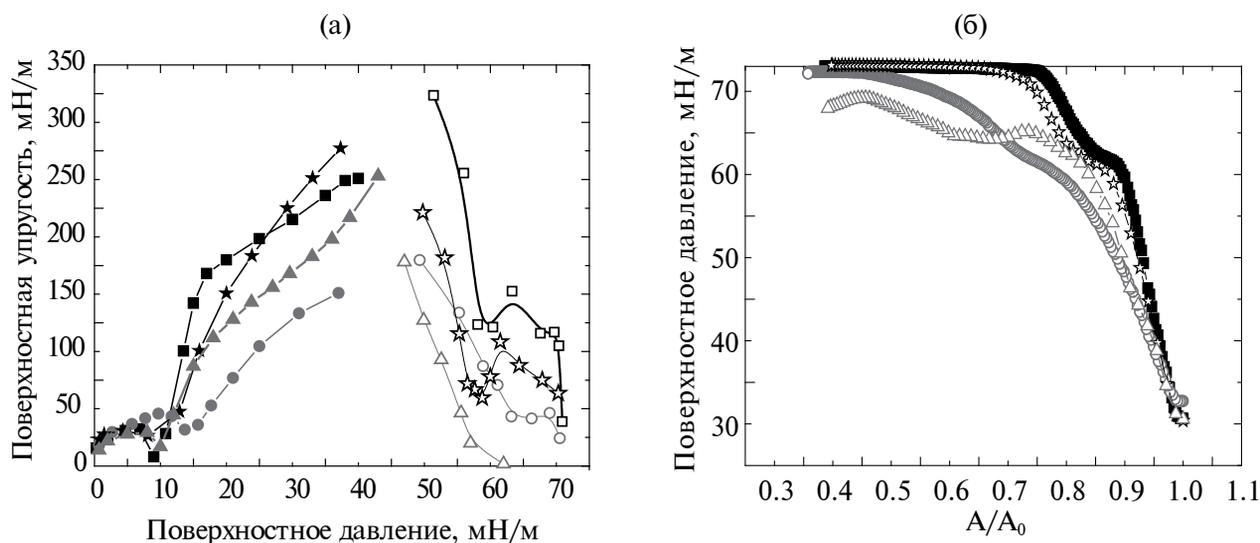


**Рис. 3.** (а) Зависимости динамической поверхностной упругости (закрашенные символы) и эффективной поверхностной упругости (пустые символы) от поверхностного давления и (б) изотермы сжатия для нанесенных монослоев ДПФХ (квадраты), ДПФХ/ДОФХ 3/1 (круги), ДПФХ/ПОФГ 3/1 (звезды) и ДПФХ/холестерин 3/1 (треугольники) при  $T = 25^\circ\text{C}$ .

переходу от ЖР к ЖК состоянию. Однако снижение поверхностной упругости при поверхностных давлениях 55–60 мН/м наблюдается как для чистого монослоя ДПФХ, так и для смешанных монослоев ДПФХ/ДОФХ и ДПФХ/ПОФГ, но приводит к меньшим значениям поверхностной упругости. Вероятно, присутствие липидов с ненасыщенными углеводородными радикалами упрощает (ускоряет) релаксационный процесс, связанный с переходом от двумерного монослоя к многослойной структуре. Максимальные значения поверхностного давления, при которых поверхностная упругость снижается до нуля в результате коллапса монослоя, близки для системы ДПФХ/ПОФГ и для чистого монослоя ДПФХ, но больше соответствующего значения для системы ДПФХ/ДОФХ. Полученные результаты хорошо согласуются с изотермами сжатия, которые показывают, что для смешанного слоя ДПФХ/ПОФГ, как и для чистого монослоя ДПФХ, коллапс происходит практически при нулевых значениях поверхностного натяжения, а для слоя ДПФХ/ДОФХ коллапс происходит при больших поверхностных натяжениях (меньших поверхностных давлениях) (рис. 3б).

Уменьшение концентрации липидов второй группы в смешанных монослоях снижает их влияние на динамические поверхностные свойства ДПФХ (рис. 4а). При весовом соотношении между ДПФХ и холестерином, равном 9/1, молярное соотношение составляет около 5/1. В этом случае в области низких поверхностных давлений (до 50 мН/м) поведение смешанного слоя ДПФХ и холестерина близко к свойствам чистого монослоя ДПФХ. Для

смешанного слоя ДПФХ и холестерина на зависимости поверхностной упругости от давления присутствует минимум, соответствующий переходу от ЖР к ЖК состоянию, а в области поверхностных давлений от 15 до 50 мН/м упругость смешанного монослоя немного снижается по сравнению с чистым слоем ДПФХ. Это согласуется с результатами работы [14], в которой было показано, что влияние холестерина на плотность упаковки молекул ДПФХ зависит от соотношения между компонентами. В области высоких поверхностных натяжений (55–65 мН/м) наблюдается снижение поверхностной упругости до нуля, что соответствует коллапсу и согласуется с изотермами сжатия (рис. 4б). Для смешанных монослоев ДПФХ/ПОФГ при весовом соотношении компонентов 9/1 зависимость поверхностной упругости от давления и изотерма сжатия оказываются близки к соответствующим зависимостям для чистого монослоя ДПФХ (рис. 4а и 4б). Небольшое различие наблюдается в области высоких поверхностных давлений, где упругость смешанного слоя ДПФХ/ПОФГ оказывается ниже, чем для чистого слоя ДПФХ. В случае смешанного слоя ДПФХ/ДОФХ присутствие даже небольшого количества дополнительного липида оказывает заметное влияние на свойства ДПФХ во всей области поверхностных давлений, что связано с наличием сразу двух двойных связей в структуре молекулы ДОФХ, что оказывает дополнительное влияние на упорядоченность поверхностного слоя (рис. 4а). Присутствие дополнительного липида также сказывается на смещении минимума зависимости поверхностной упругости в область более высоких



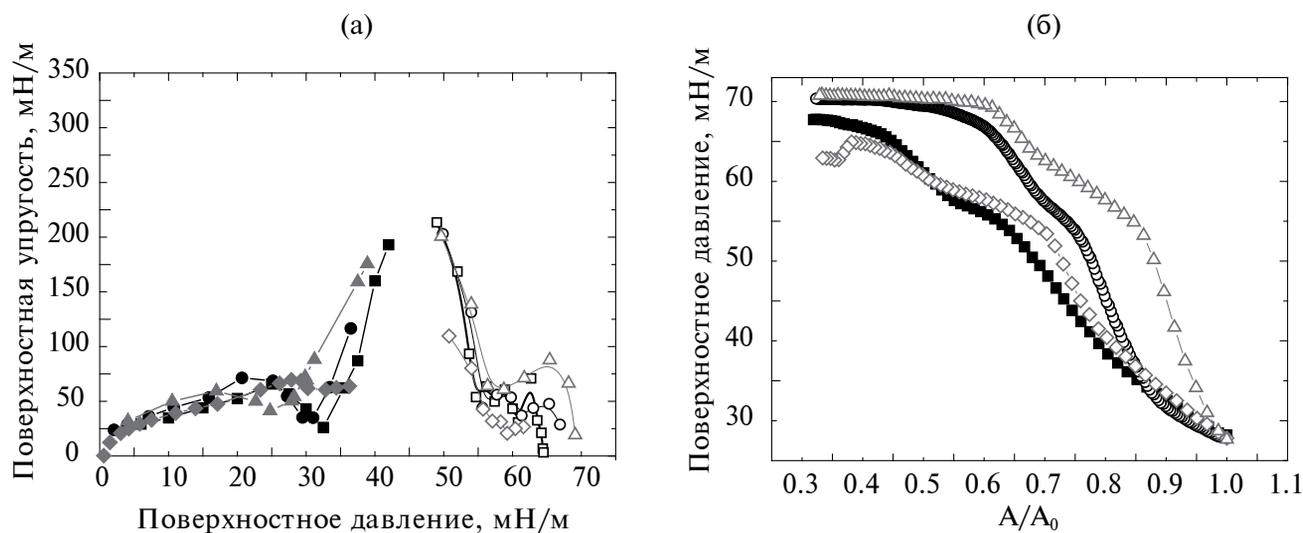
**Рис. 4.** (а) Зависимости динамической поверхностной упругости (закрашенные символы) и эффективной поверхностной упругости (пустые символы) от поверхностного давления и (б) изотермы сжатия для нанесенных монослоев ДПФХ (квадраты), ДПФХ/ДОФХ 9/1 (круги), ДПФХ/ПОФГ 9/1 (звезды) и ДПФХ/холестерин 9/1 (треугольники) при  $T = 25^\circ\text{C}$ .

поверхностных давлений (15 мН/м), а также на уменьшении величины упругости по сравнению с чистым слоем ДПФХ. Несмотря на то, что при сжатии слоя ДПФХ/ДОФХ поверхностное давление достигает крайне высоких значений, это требует гораздо больших деформаций, чем для чистого монослоя ДПФХ (рис. 4б).

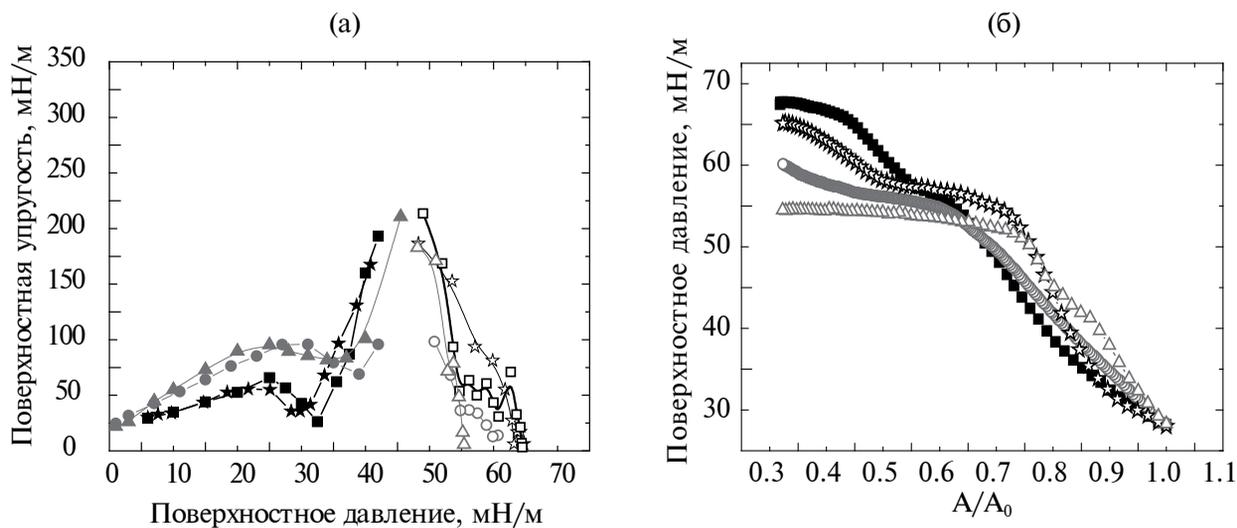
Измерения, проведенные для смешанных монослоев при температуре  $35^\circ\text{C}$ , позволили оценить влияние дополнительных липидов на свойства ДПФХ в условиях, близких к физиологическим (рис. 5, 6). Ранее было показано, что для чистого монослоя ДПФХ с увеличением температуры переход от ЖР к ЖК состоянию происходит при больших поверхностных давлениях, а ускорение релаксационных процессов в области высоких поверхностных давлений препятствует достижению крайне низких поверхностных натяжений при сжатии [27]. Влияние добавок ПМФХ на свойства ДПФХ при температуре  $35^\circ\text{C}$  оказывается таким же, как и при  $25^\circ\text{C}$ . Этот липид препятствует переходу от ЖР к ЖК состоянию, снижает поверхностную упругость смешанного монослоя при давлениях 40–50 мН/м, но не оказывает значительного влияния при высоких поверхностных давлениях (рис. 5а, 5б). При температуре  $35^\circ\text{C}$  влияние ДПФГ и ДМЭА на свойства ДПФХ оказывается незначительным в области низких поверхностных давлений (ниже 50 мН/м), как это было и при температуре  $25^\circ\text{C}$ . Однако в области высоких поверхностных давлений влияние этих липидов на свойства ДПФХ при увеличении температуры значительно меняется. При температуре  $35^\circ\text{C}$

смешанные монослои ДПФХ/ДПФГ и ДПФХ/ДМЭА способны достигать гораздо более высоких поверхностных давлений при сжатии поверхности по сравнению с чистым слоем ДПФХ (рис. 5б). Это приводит к тому, что поверхностная упругость для смешанных монослоев снижается до нуля в области больших поверхностных давлений, чем для чистого слоя ДПФХ (рис. 5а). Можно предположить, что причина, по которой добавление ДПФГ и ДМЭА делает смешанный монослой более устойчивым по отношению к коллапсу при высоких температурах, связана с двумерной неоднородностью на поверхности в присутствии дополнительных липидов. Ранее было показано, что монослой с агрегатами по своей структуре напоминает композитный материал и может характеризоваться повышенной стабильностью по отношению к коллапсу [28]. В то же время подтверждение этого предположения требует проведения дополнительных исследований.

С увеличением температуры до  $35^\circ\text{C}$  влияние добавок липидов из второй группы на свойства ДПФХ сохраняется (рис. 6а, 6б). Холестерин значительно снижает максимальные значения поверхностного давления, при которых происходит коллапс смешанного монослоя (рис. 6а, 6б). Небольшие добавки ПОФГ при температуре  $35^\circ\text{C}$ , как и при  $25^\circ\text{C}$ , практически не оказывают влияния на поверхностную упругость и изотермы сжатия. ДОФХ снижает упругость смешанного монослоя ДПФХ/ДОФХ по сравнению с чистым монослоем ДПФХ при поверхностных давлениях 40–50 мН/м и уменьшает поверхностное давление, соответствующее коллапсу.



**Рис. 5.** (а) Зависимости динамической поверхностной упругости (закрашенные символы) и эффективной поверхностной упругости (пустые символы) от поверхностного давления и (б) изотермы сжатия для нанесенных монослоев ДПФХ (квадраты), ДПФХ/ДФФГ 3/1 (круги), ДПФХ/ПМФХ 3/1 (ромбы) и ДПФХ/ДМЭА 3/1 (треугольники соответственно) при  $T = 35^\circ\text{C}$ .



**Рис. 6.** (а) Зависимости динамической поверхностной упругости (закрашенные символы) и эффективной поверхностной упругости (пустые символы) от поверхностного давления и (б) изотермы сжатия для нанесенных монослоев ДПФХ (квадраты), ДПФХ/ДОФХ 9/1 (круги), ДПФХ/ПОФГ 9/1 (звезды) и ДПФХ/холестерин 9/1 (треугольники) при  $T = 35^\circ\text{C}$ .

Таким образом, добавление к ДПФХ липидов с близкой молекулярной структурой оказывает незначительное влияние на динамические поверхностные свойства при температуре  $25^\circ\text{C}$ , а при  $35^\circ\text{C}$  позволяет достигать более высоких поверхностных давлений в процессе сжатия монослоя. Так как ДПФГ и ДМЭА отличаются от ДПФХ структурой гидрофильной группы, введение этих липидов в состав нанесенного монослоя позволяет управлять

зарядом поверхности и взаимодействием с компонентами в объеме раствора. Добавление к ДПФХ липидов из второй группы дает возможность управлять упругостью поверхностного слоя. В то время как холестерин способствует увеличению упругости монослоя ДПФХ, добавление липидов с ненасыщенными радикалами приводит к снижению упругости. Важно отметить, что скорость релаксационных процессов в области неравновесного

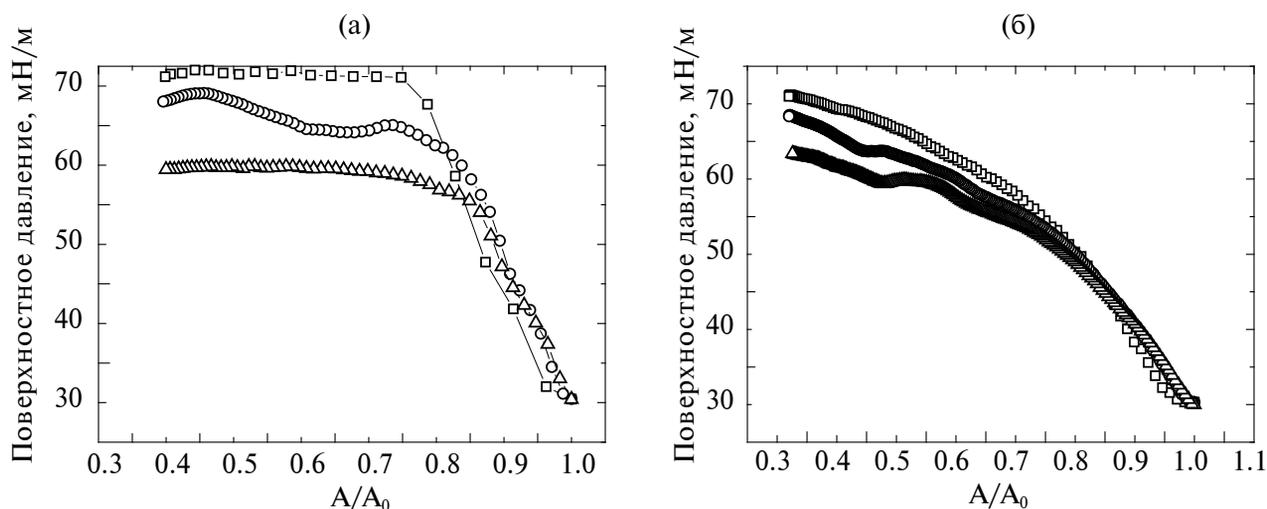


Рис. 7. Изотермы сжатия для нанесенных монослоев (а) ДПФХ/холестерин 9/1 и (б) ДПФХ/ДОФХ 3/1 при скоростях относительных деформаций 300%/мин (квадраты), 100%/мин (круги) и 30%/мин (треугольники) при 25°C.

состояния поверхностного слоя зависит не только от температуры и состава, но и от величины поверхностного давления. Результаты измерений изотерм сжатия при разных скоростях деформации показали, что значения поверхностного давления, при которых происходит коллапс поверхностного слоя, увеличиваются с увеличением скорости сжатия (рис. 7а, 7б). Из-за экспериментальных ограничений используемые в данной работе частоты колебаний площади поверхности и скорости сжатия оказываются меньше, чем скорость деформации на внутренней поверхности легких. Поэтому можно предположить, что присутствие липидов из второй группы не обязательно будет препятствовать снижению поверхностного натяжения до крайне низких значений при быстром сжатии в физиологических условиях. Кроме того, увеличение поверхностных давлений, соответствующих коллапсу монослоя, должно происходить с ростом скорости деформаций при температуре 37°C, как это происходило при температурах 25 и 35°C.

## ВЫВОДЫ

В данной работе были проведены измерения динамических поверхностных свойств в широкой области поверхностных давлений и при разных температурах для нанесенных слоев бинарных смесей ДПФХ с шестью липидами, входящими в состав природного легочного сурфактанта. Полученные для модельных систем легочного сурфактанта результаты в условиях, близких к физиологическим, позволили определить влияние различных видов липидов на ключевые свойства поверхностного слоя, обеспечивающие функциональность дыхательной системы. В этих условиях добавление

ДМЭА или ДПФГ к ДПФХ приводит к увеличению упругости поверхностного слоя и может способствовать достижению низких значений поверхностного натяжения при сжатии. Присутствие больших количеств ДОФХ и ПОФГ приводит к снижению упругости ДПФХ в области низких поверхностных натяжений, но их влияние уменьшается с уменьшением концентрации дополнительного липида. Влияние холестерина на свойства нанесенных монослоев ДПФХ сильно зависит от концентрации и поверхностного натяжения. Таким образом, изменение состава липидов дает возможность управлять свойствами смешанного монослоя.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Это исследование было проведено в ознаменование 300-летия основания Санкт-Петербургского государственного университета. Авторы признательны ресурсным центрам СПбГУ (Центр оптических и лазерных исследований и Центр методов анализа состава вещества) за использование их оборудования.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-23-00235).

## СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Echaide M., Autilio C., Arroyo R., Perez-Gil J.* Restoring pulmonary surfactant membranes and films at the respiratory surface // *Biochim. Biophys. Acta.* 2017. V. 1859. № 9. P. 1725–1739  
<https://doi.org/10.1016/J.BBAMEM.2017.03.015>
2. *Zuo Y., Veldhuizen R., Neumann A., Petersen N., Possmayer F.* Current perspectives in pulmonary surfactant – Inhibition, enhancement and evaluation // *Biochim. Biophys. Acta.* 2008. V. 1778. № 10. P. 1947–1977.  
<https://doi.org/10.1016/j.bbamem.2008.03.021>
3. *Autilio C., Pérez-Gil J.* Understanding the principle biophysics concepts of pulmonary surfactant in health and disease // *Arch. Dis. Child. Fetal. Neonatal.* Ed. 2018. V. 104. № 4. P. F1–F9.  
<https://doi.org/10.1136/archdischild-2018-315413>
4. *Piknova B., Schram V., Hall S.* Pulmonary surfactant: Phase behavior and function // *Curr. Opin. Struct. Biol.* 2002. V. 12. № 4. P. 487–494.  
[https://doi.org/10.1016/S0959-440X\(02\)00352-4](https://doi.org/10.1016/S0959-440X(02)00352-4)
5. *Castillo-Sánchez J., Cruz A., Pérez-Gil J.* Structural hallmarks of lung surfactant: Lipid-protein interactions, membrane structure and future challenges // *Arch. Biochem. Biophys.* 2021. V. 703. P. 108850.  
<https://doi.org/10.1016/J.ABB.2021.108850>
6. *Lopez-Rodriguez E., Pérez-Gil J.* Structure-function relationships in pulmonary surfactant membranes: From biophysics to therapy // *Biochim. Biophys. Acta.* 2014. V. 1838. № 6. P. 1568–1585.  
<https://doi.org/10.1016/j.bbamem.2014.01.028>
7. *Goerke J.* Pulmonary surfactant: Functions and molecular composition // *Biochim. Biophys. Acta.* 1998. V. 1408. № 2–3. P. 79–89.  
[https://doi.org/10.1016/S0925-4439\(98\)00060-X](https://doi.org/10.1016/S0925-4439(98)00060-X)
8. *Wustneck R., Perez-Gil J., Wustneck N., Cruz A., Fainerman V., Pison U.* Interfacial properties of pulmonary surfactant layers // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2005. V. 117. № 1–3. P. 33–58.  
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2005.05.001>
9. *Casals C., Cañadas O.* Role of lipid ordered/disordered phase coexistence in pulmonary surfactant function // *Biochim. Biophys. Acta.* 2012. V. 1818. № 11. P. 2550–2562.  
<https://doi.org/10.1016/J.BBAMEM.2012.05.024>
10. *Keating E., Zuo Y., Tadayyon S., Petersen N., Possmayer F., Veldhuizen R.* A modified squeeze-out mechanism for generating high surface pressures with pulmonary surfactant // *Biochim. Biophys. Acta.* 2012. V. 1818. № 5. P. 1225–1234.  
<https://doi.org/10.1016/j.bbamem.2011.12.007>
11. *de la Serna J., Vargas R., Picardi V., Cruz A., Arranz R., Valpuesta M., Mateu L., Peres-Gil J.* Segregated ordered lipid phases and protein-promoted membrane cohesivity are required for pulmonary surfactant films to stabilize and protect the respiratory surface // *Faraday Discuss.* 2013. V. 161. P. 535–548.  
<https://doi.org/10.1039/c2fd20096a>
12. *López-Montero I., Arriaga L., Rivas G., Vélez M., Monroy F.* Lipid domains and mechanical plasticity of *Escherichia coli* lipid monolayers // *Chem. Phys. Lipids.* 2010. V. 163. № 1. P. 56–63.  
<https://doi.org/10.1016/J.CHEMPHYSLIP.2009.10.002>
13. *Sabatini K., Mattila J-P., Kinnunen P.* Interfacial behavior of cholesterol, ergosterol and lanosterol in mixtures with DPPC and DMPC // *Biophys. J.* 2008. V. 95. № 5. P. 2340–2355.  
<https://doi.org/10.1529/biophysj.108.132076>
14. *Miyoshi T., Kato S.* Detailed analysis of the surface area and elasticity in the saturated 1,2-diacylphosphatidylcholine/cholesterol binary monolayer system // *Langmuir.* 2015. V. 31. № 33. P. 9086–9096.  
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b01775>
15. *Schurch S., Bachofen H., Goerke J., Possmayer F.* A captive bubble method reproduces the in situ behavior of lung surfactant monolayers // *J. Appl. Physiol.* 1989. V. 67. № 6. P. 2389–2396.  
<https://doi.org/10.1152/jappl.1989.67.6.2389>
16. *Быков А.Г., Носков Б.А.* Дилатационная поверхностная упругость растворов легочного сурфактанта в широкой области значений поверхностного натяжения // *Коллоид. журн.* 2021. Т. 80. № 5. С. 490–497.  
<https://doi.org/10.1134/S0023291218050038>
17. *Gopal A., Lee K.Y.C.* Morphology and collapse transitions in binary phospholipid monolayers // *J. Phys. Chem. B.* 2001. V. 105. № 42. P. 10348–10354.  
<https://doi.org/10.1021/jp012532n>
18. *Lee K.Y.C.* Collapse mechanisms of Langmuir monolayers // *Ann. Rev. Phys. Chem.* 2008. V. 59. P. 771–791.  
<https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.58.032806.104619>
19. *Zhang H., Fan Q., Wang Y., Neal C., Zuo Y.* Comparative study of clinical pulmonary surfactants using atomic force microscopy // *Biochim. Biophys. Acta.* 2011. V. 1808. № 7. P. 1832–1842.  
<https://doi.org/10.1016/J.BBAMEM.2011.03.006>
20. *Ravera F., Miller R., Zuo Y., Noskov A., Bykov A., Kovalchuk V., Loglio G., Javadi A., Liggieri L.* Methods and models to investigate the physicochemical functionality of pulmonary surfactant // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2021. V. 55. P. 101467.  
<https://doi.org/10.1016/j.cocis.2021.101467>
21. *Santini E., Nepita I., Bykov A., Ravera F., Liggieri L., Dowlati S., Javadi A., Miller R., Loglio G.* Interfacial dynamics of adsorption layers as supports for biomedical research and diagnostics // *Colloids and Interfaces.* 2022. V. 6. № 4. P. 81.  
<https://doi.org/10.3390/colloids6040081>
22. *Bykov A., Liggieri L., Noskov B., Pandolfini P., Ravera F., Loglio G.* Surface dilational rheological

- properties in the nonlinear domain // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2015. V. 222. P. 110–118.  
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.07.006>
23. *Bykov A., Loglio G., Ravera F., Liggieri L., Miller R., Noskov B.* Dilational surface elasticity of spread monolayers of pulmonary lipids in a broad range of surface pressure // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2018. V. 541. P. 137–44.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.01.031>
24. *Bykov A., Loglio G., Miller R., Milyaeva O., Michailov A., Noskov B.* Dynamic properties and relaxation processes in surface layer of pulmonary surfactant solutions // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2019. V. 573. P. 14–21.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.04.032>
25. *Bykov A., Milyaeva O., Isakov N., Michailov A., Loglio G., Miller R., Noskov B.* Dynamic properties of adsorption layers of pulmonary surfactants. Influence of matter exchange with bulk phase // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2021. V. 611. P. 125851.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125851>
26. *Быков А., Панаева М.* Динамические свойства монослоев легочных липидов на поверхности растворов полистиролсульфоната натрия и полидиаллилдиметиламмония хлорида // *Коллоид. журн.* 2023. Т. 85. № 5. С. 556–565.  
<https://doi.org/10.31857/S0023291223600505>
27. *Bykov A., Loglio G., Miller R., Milyaeva O., Michailov A., Noskov B.* Dynamic properties and relaxation processes in surface layer pulmonary surfactant solutions // *Chem. Phys. Lip.* 2019. V. 225. P. 104812.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemphyslip.2019.104812>
28. *Zuo Y., Keating E., Zhao L., Tadayyon S., Veldhuizen R., Petersen N., Possmayer F.* Atomic force microscopy studies of functional and dysfunctional pulmonary surfactant films. I. Micro- and nanostructures of functional pulmonary surfactant films and the effect of SP-A // *Biophys. J.* 2008. V. 94. P. 3549–3564.  
<https://doi.org/10.1529/biophysj.107.122648>

УДК 544.77

## КОЛЛОИДНЫЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСИИ ПЛОДОВ СОФОРЫ ЯПОНСКОЙ

© 2024 г. П. А. Васильева\*, И. Б. Дмитриева

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение Высшего образования Санкт-Петербургский химико-фармацевтический университет, ул. проф. Попова, д. 14, Санкт-Петербург, 197376 Россия

\*e-mail: polina.vasileva@spspu.ru

Поступила в редакцию 02.10.2023 г.

После доработки 01.11.2023 г.

Принята к публикации 01.11.2023 г.

Лекарственное растительное сырье является важным источником биологически активных веществ (БАВ), которые применяются в фармацевтической, косметической, пищевой и других отраслях промышленности. Плоды софоры японской содержат комплекс БАВ, наибольшее количество из которых составляют флавоноиды. В работе представлены данные по изучению коллоидных свойств измельченных плодов софоры японской (далее софоры) с целью улучшения извлечения БАВ. Для достижения цели были поставлены следующие задачи: изучение  $\zeta$ -потенциала частиц софоры при различном времени контакта частиц с экстрагентом и рН средой; определение изоэлектрической точки (ИЭТ) частиц софоры методом электрофореза; определение точки нулевого заряда (ТНЗ) частиц софоры при помощи потенциометрического титрования; изучение влияния рН среды, размера частиц софоры, температуры, присутствия поверхностно-активных веществ и ионов, природы экстрагента на процесс набухания софоры. Точка нулевого заряда  $pH_{тнз}$  водной дисперсии софоры составляет 5,8, экстрагируемых флавоноидов – 5,2, что близко по значению с  $pH_{изт}$ . Набухание частиц софоры – ограниченное и сопровождается постепенным разрушением растительной клетки. Адсорбционное равновесие достигается в течение 30 мин. В щелочной области и в присутствии спирта набухание частиц софоры ухудшается, а при воздействии температуры и в присутствии ионов NaI набухание возрастает.

**Ключевые слова:** экстракция, плоды софоры японской, флавоноиды, изоэлектрическая точка, точка нулевого заряда, экстрагент, размер частиц.

**DOI:** 10.31857/S0023291224010047

### ВВЕДЕНИЕ

Извлечение биологически активных веществ (БАВ) из природного сырья и применение соответствующих экстрактов в фармацевтической, косметической и пищевой промышленности в настоящее время является актуальным вследствие широкого спектра действия этих веществ [1]. Флавоноиды относятся к одним из наиболее важных метаболитов растений, а сырье, содержащее комплекс данных веществ, активно используется для экстракции [2–4].

Плоды софоры японской содержат большое количество флавоноидов, основным из которых является рутин. Данное лекарственное-растительное сырье (ЛРС) описано в Государственной фармакопее Российской Федерации, а настойка из него под названием “Софорин” разрешена Фармакопейным комитетом. Широкий спектр действия

способствует использованию софоры японской при лечении различных патологий (образовании рубцов, гнойном отите, тонзиллите, варикозных расширениях вен голени и др.) [5–7]. В Корее экстракт из плодов софоры японской рекомендуется при менопаузе, а также описывается процедура его регистрации [8].

Процесс экстракции БАВ из ЛРС состоит из нескольких стадий: предварительной подготовки сырья (сушки и измельчения), набухания частиц растительных клеток в жидкости (экстрагент), диффузии БАВ из клеточного сока к стенкам клетки и от стенок клетки в объем экстрагента, адсорбции БАВ на клеточной стенке и последующей десорбции их в экстрагенте [9, 10].

Увеличение выхода БАВ в процессе экстракции достигается подбором метода экстракции (мацерация, перколяция, непрерывная экстракция в аппарате “Сокслет”) и подходящего экстрагента; путем

использования добавок, таких как электролиты и поверхностно-активные вещества; применение ультразвукового, микроволнового воздействий или высоких температур [11–14]. В прошлых работах автора, а также в работах других исследователей было отмечено, что экстракцию флавоноидов из плодов софоры японской возможно проводить такими методами, как мацерация, перколяция и экстракция с обратным холодильником [3, 9]. Все эти методы имеют достаточно высокий выход флавоноидов, что позволяет использовать их для оценки параметров экстракции, в том числе и оценки коллоидных свойств дисперсии частиц плодов софоры японской. Особенности методов состоят в аппаратном различии и методиках, а также в различии количественного содержания флавоноидов в экстракте при использовании того или иного метода. Так, наибольший выход флавоноидов в процессе экстракции из плодов софоры японской отмечен в процессе экстракции спиртом этиловым 50% при нагревании с обратным холодильником. А наиболее простой методикой, дающей значительный выход в данном процессе, является перколяция. Различные виды ЛРС обладают собственным уникальным составом, также части растения (плоды, листья, цветки), используемые для извлечения, влияют на экстракцию, поэтому для каждого вида природного сырья существует индивидуальный метод экстракции, позволяющий выделить наибольшее количество ценных веществ [15]. Данные особенности также связаны с коллоидными свойствами получаемых дисперсий растений в экстрагенте.

Исследование коллоидных свойств дисперсии измельченных плодов и взаимодействие их с извлекателем способствует более детальному описанию механизма экстракции флавоноидов из данного вида сырья и оценке показателей, способствующих интенсификации процесса.

К коллоидным свойствам дисперсии ЛРС авторы относят: размер частиц дисперсии;  $\zeta$ -потенциал частиц; изоэлектрическую точку, точку нулевого заряда частиц. Эти показатели влияют на характер взаимодействия частиц с экстрагентом и, тем самым, воздействуют на процесс адсорбции и десорбции БАВ в процессе экстракции.

При уменьшении размера частиц ЛРС площадь контакта экстрагента с частицей увеличивается, улучшается смачиваемость сырья. Однако чрезмерное измельчение способствует увеличению выхода балластных веществ, которые могут снижать экстракцию целевых компонентов; также возможно образование мути в экстракте и сложность его фильтрации [16].

Растительная клетка высушенного сырья имеет свои особенности: в процессе сушки клетки растительного сырья теряют влагу, протоплазма сморщивается, а содержимое клеток превращается

в сухой остаток. Внутренняя часть такой клетки состоит из воздуха, а высушенный материал представляет собой губчатую структуру. В отличие от живой клетки, где экстрагент проникает внутрь клетки в процессе осмоса через полупроницаемую протоплазму, в высушенный растительный материал экстрагент проникает через пористую перегородку [17].

Растительная клеточная оболочка состоит из метилцеллюлозы, гемитилцеллюлозы, лигнина, пектинов. Клеточная мембрана также может содержать кутин, суберин. Все эти вещества вносят большой вклад в ее поверхностный заряд [18].  $\zeta$ -потенциал представляет собой электрический потенциал в двойном слое на границе раздела фаз (между частицей и экстрагентом).

Также на электрический заряд влияют физико-химические факторы [19]. Авторы относят к таким рН экстрагента, время контакта частиц с экстрагентом, поэтому данные факторы были оценены в данной статье.

рН, при котором происходит равенство адсорбированных  $H^+$  и  $OH^-$  ионов, называют рН точки нулевого заряда. Изоэлектрическая точка соответствует состоянию дисперсной системы, при котором  $\zeta$ -потенциал равен нулю. В отсутствие специфической адсорбции изоэлектрическая точка (ИЭТ) и точка нулевого заряда (ТНЗ) совпадают, а в случае специфической адсорбции данные величины смещаются и не совпадают [20].

Многие авторы обращают внимание на то, что рН экстрагента является важным фактором при экстракции флавоноидов, который оказывает существенное влияние на выход извлекаемых веществ [21].

Помимо коллоидных свойств дисперсии ЛРС, на процесс экстракции влияют свойства экстрагента (его полярность, вязкость, поверхностная активность, ионная сила и др.) за счет способности смачивания и проникновения по капиллярам внутрь клетки, особое влияние оказывает способность извлекателя растворять целевые компоненты [14, 22, 23].

В работе представлены данные по изучению коллоидных свойств измельченных плодов софоры японской с целью улучшения извлечения БАВ.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи: изучение  $\zeta$ -потенциала частиц софоры при различном времени контакта частиц с экстрагентом и рН среды; определение ИЭТ частиц софоры методом электрофореза; определение ТНЗ частиц софоры при помощи потенциометрического титрования; изучение влияния рН среды, размера частиц софоры, температуры, ультразвука, присутствия поверхностно-активных веществ и ионов, природы экстрагента на процесс набухания софоры.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлись плоды софоры японской ТУ 9198–001–0145156605–16, которые предварительно механически измельчали и просеивали с помощью фракционных сит различного размера.

Для оценки влияния различных факторов на процесс *набухания* измельченных плодов софоры японской использовали следующую методику. Сырье с определенным размером частиц (в зависимости от цели эксперимента) взвешивали на лабораторных весах Shinko HTR-220 CE 0010104000921. Навеску  $2 \pm 0.025$  г помещали в мерный цилиндр на  $10 \pm 0.10$  мл, к ней добавляли  $4 \pm 0.10$  мл экстрагента.

В качестве экстрагента использовали: воду очищенную, спирт этиловый 50%, растворы электролитов (хлорида, иодида и роданида натрия) и поверхностно-активных веществ (ПАВ). Растворы ПАВ (лаурета-2, натрия лаурил саркозината и кокамидопропиленгликольдимонийхлоридфосфата) готовили выше и ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ). ККМ определяли при помощи прибора Де-Нуи (тензиометрически).

Объем частиц измельченных плодов софоры японской, занимающий цилиндр, фиксировали в начальный момент времени и через 10, 20, 30, 40, 60, 90, 120 мин после добавления экстрагента. Степень набухания рассчитывали по формуле:

$$\alpha_t = \frac{V_t - V_0}{V_0}, \quad (1)$$

где  $V_t$  – объем, занимаемый частицами плодов софоры японской, в момент времени  $t$ ;  $V_0$  – объем, занимаемый частицами плодов софоры японской, в начальный момент времени.

Для изучения коллоидных свойств дисперсии и вытяжки плодов софоры японской проводили экстракцию методом перколяции и экстракцию при кипячении с обратным холодильником.

*Методика экстракции перколяцией.* Навески измельченного сырья ( $5 \pm 0.025$  г) с размером частиц от 0.1 до 0.2 см заливали частью экстрагента и отстаивали в течение 60 мин. Далее набухшее сырье загружали в перколятор, на дне которого была установлена марля. Выше перколятора помещали делительную воронку с рассчитанным количеством экстрагента.

В работе использовались следующие экстрагенты: дистиллированная вода, дистиллированная вода, подкисленная соляной кислотой 0.1 моль/л до определенного значения рН (2.80; 3.90; 5.29), дистиллированная вода, подщелоченная едким натром 0.01 моль/л до рН (8.00; 8.23; 9.00). Подачу экстрагента устанавливали таким образом, чтобы скорость подачи была равна скорости выхода

вытяжки с целью поддержания разности концентраций и стабильного контакта жидкости с сырьем.

После чего анализировали вытяжку и дисперсию.

Определение  $\zeta$ -потенциала осуществляли *электрофоретическим методом*. Измерения проводили непосредственно после получения вытяжки, через 30, 45 мин, через 1 ч. Расчеты  $\zeta$ -потенциала проводили по формуле (2).

$$\zeta = \frac{h \eta l}{t \varepsilon \varepsilon_0 E}, \quad (2)$$

где  $h$  – смещение границы золя, м;  $\eta$  – вязкость дисперсной среды ( $0.0011 \text{ Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$ );  $l$  – расстояние между электродами, м;  $t$  – время электрофореза, с;  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды;  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная ( $8.85 \cdot 10^{-12} \text{ А}\cdot\text{с}/(\text{В}\cdot\text{м})$ );  $E$  – напряженность электрического поля, В.

Сорбцию ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  на частицах водной дисперсии софоры определяли при помощи *метода непрерывного потенциометрического титрования* исходного раствора, экстракта и водной дисперсии плодов софоры японской.

*Методика экстракции при кипячении с обратным холодильником* использовалась для количественного определения флавоноидов в извлечении. Навески измельченного сырья ( $5 \pm 0.025$  г) с размером частиц от 0.1 до 0.2 см заливали частью экстрагента и отстаивали в течение 60 мин в круглодонной колбе. Далее к набухшему сырью добавляли оставшуюся часть экстрагента, колбу помещали на кипящую водяную баню, соединяли с обратным холодильником и выдерживали 15 мин с момента закипания содержимого внутри колбы, после чего содержимое колбы охлаждали и фильтровали. Измеряли объем полученного фильтрата и доводили его до заданного объема 20 мл.

*Количественное определение флавоноидов* проводили спектрофотометрическим методом по реакции комплексообразования с хлоридом алюминия. Готовили раствор А (раствор сравнения) следующим образом: в колбу на 25 мл помещали 3 мл извлечения, 0.2 мл 1% уксусной кислоты, далее этиловым спиртом 95% доводили до метки.

Раствор Б готовили аналогично: в колбу на 25 мл помещали 3 мл извлечения, 0.2 мл 1% уксусной кислоты, 5 мл 10% раствора алюминий хлорида, далее этиловым спиртом 95% доводили до метки.

Раствор А и раствор Б выдерживали 30 мин. Далее определяли оптическую плотность при длине волны 410 нм на фотоколориметре СФ-2000. Для количественной оценки использовали градуировочный график по стандарту рутин и соответствующую формулу (3) для расчета [9]:

$$C = \frac{D \cdot C_{ст}}{D_{ст}} \cdot K_p \cdot V_{извл} / l, \quad (3)$$

где  $D$  – оптическая плотность испытуемого раствора;  $D_{ст}$  – оптическая плотность стандартного раствора рутина;  $C_{ст}$  – концентрация стандартного раствора рутина, мг/мл;  $K_p$  – коэффициент разведения;  $V_{извл}$  – объем получаемого извлечения, мл;  $l$  – толщина кюветы, см.

Статистическая обработка данных проводилась в программе Excel. Оценку достоверности различий между выборками проводили параметрическим методом для независимых выборок, определяя t-критерий Стьюдента.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе изучения электрокинетических свойств водных дисперсий частиц софоры японской проведено исследование влияния времени контакта частиц софоры японской с раствором HCl на  $\zeta$ -потенциал (рис. 1) и pH растворов (рис. 2).

В первые 30 мин происходит уменьшение электрокинетического потенциала, а затем достигается равновесие и процесс диффузии веществ из дисперсии в раствор прекращается. Таким образом, данное время является оптимальным для проведения экстракции БАВ из плодов софоры японской.

Влияние pH экстрагента на  $\zeta$ -потенциал дисперсии плодов софоры японской представлено на рис. 2. Измерение было проведено через 30 мин после получения экстракта.

В кислой области (при  $\text{pH} < 6$ ) частицы плодов софоры заряжены положительно, с увеличением pH в щелочную область величина  $\zeta$ -потенциала уменьшается. Вследствие адсорбции и десорбции ионов  $H^+$  и  $OH^-$  на активных центрах частиц софоры образуется заряд. Активными центрами частиц плодов софоры японской являются амино-, карбокси-группы и др., которые являются составляющими белков, углеводов, липидов, нуклеиновых и органических кислот клеток растений [6–10]. Положительный заряд частиц в кислой области обусловлен сорбцией ионов  $H^+$ , отрицательный заряд в щелочной области обусловлен сорбцией  $OH^-$ . В пределах  $\text{pH} \sim 6$   $\zeta$ -потенциал равен нулю, это значение соответствует изоэлектрической точке ( $\text{pH}_{изм}$ ). Наличие плато на кривой  $\zeta - \text{pH}$  в диапазоне  $\text{pH} 4-6$ , по-видимому, связано с экстракцией различных БАВ из диспергированных частиц софоры.

На рис. 3 представлены кривые потенциометрического титрования фонового раствора, экстракта и водной дисперсии плодов софоры японской.

При титровании полученного экстракта, как и при титровании частиц, остающихся после фильтрации (жмыха), получены схожие результаты. При  $\text{pH} 5.8$  в случае титрования жмыха и при

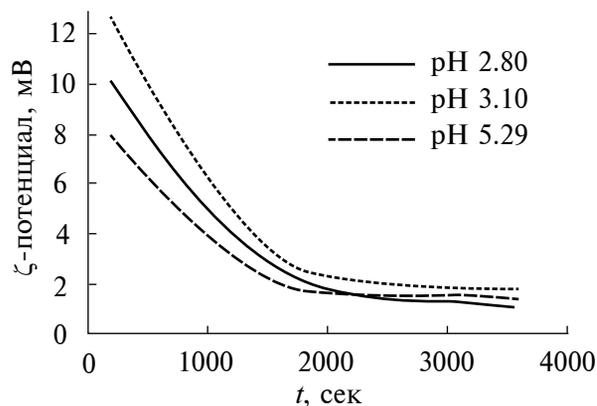


Рис. 1. Зависимость  $\zeta$ -потенциала от времени контакта частиц софоры и растворителя при pH (2.80; 3.90; 5.29).

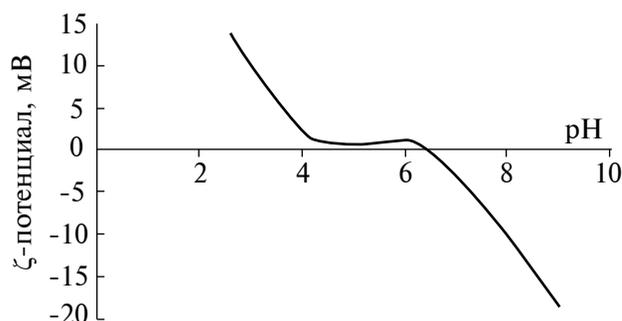


Рис. 2. Зависимость  $\zeta$ -потенциала частиц софоры от pH среды.

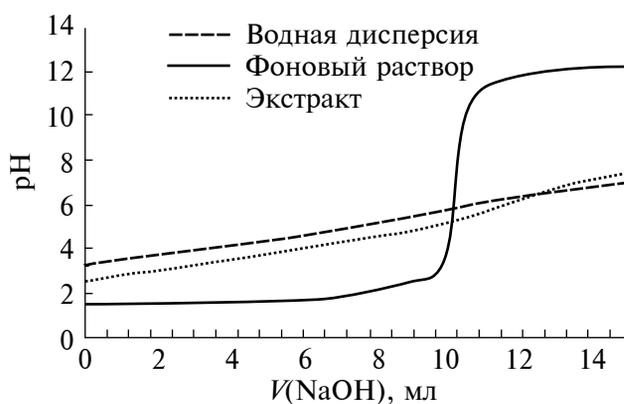


Рис. 3. Кривые потенциометрического титрования водной дисперсии софоры, экстракта и фонового раствора.

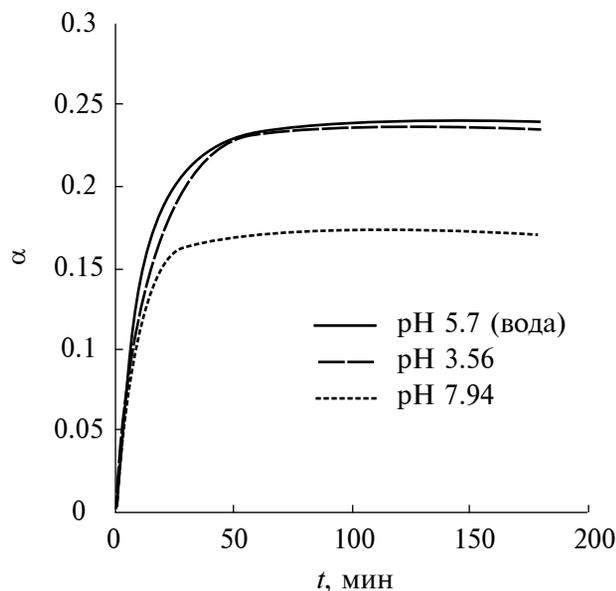


Рис. 4. Зависимость степени набухания частиц плодов софоры японской при различных pH от времени.

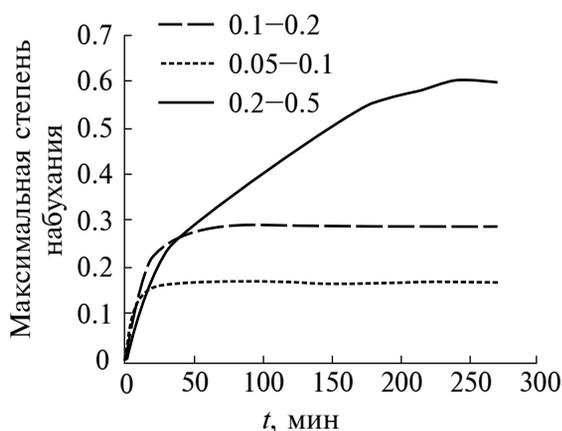


Рис. 5. Зависимость степени набухания софоры от времени контакта частиц с экстрагентом при различных размерах частиц.

pH 5.2 в случае экстракта происходит пересечение кривых с исходной кривой (кривой титрования кислоты щелочью). Эти значения соответствуют точке нулевого заряда ( $pH_{\text{инз}}$ ), то есть происходит равенство количества адсорбированных ионов  $H^+$  и  $OH^-$ . Данное значение близко к значению  $pH_{\text{изт}}$ , что подтверждает отсутствие специфической сорбции других ионов.

На экстракцию из растительного сырья влияет способность частиц плодов софоры японской к набуханию. На рис. 4 приведена зависимость степени набухания частиц софоры от времени контакта с растворами при различных pH. Значение pH 5.7

Таблица 1. Характеристики процесса набухания плодов софоры японской при различных значениях pH

pH экстрагента	5.7	3.56	7.94
$\alpha_{\text{макс}}$	0.24	0.24	0.17
Время набухания, мин	90	90	90
Константа набухания (K)	0.05	0.06	0.09

соответствует наибольшему набуханию частиц софоры японской, более кислое значение pH не влияет на увеличение максимальной степени набухания ( $\alpha_{\text{макс}}$ ), а щелочное значение снижает  $\alpha_{\text{макс}}$  (рис. 4). Константа набухания при изменении pH экстрагента увеличивается, что соответствует снижению скорости набухания (табл. 1). Интересно отметить, что в растворах высокомолекулярных соединений (ВМС) наименьшему набуханию соответствует значение  $pH_{\text{изт}}$  [24]. Однако при набухании лекарственного растительного сырья этого не происходит, несмотря на то, что оно состоит из различных ВМС. Авторы объясняют это тем, что растительные вещества имеют клеточную структуру, благодаря чему сворачивание их в глобулу, как в растворах ВМС, не происходит. Данное значение pH соответствует естественному значению pH воды. В воде не происходит влияния агрессивной среды (как в присутствии кислоты или щелочи) на клеточную структуру, при которой разрушаются внутренние связи в матрице полимера, и ухудшается процесс набухания [23].

Размер частиц дисперсии софоры японской оказывает существенное влияние как на процесс набухания, так и экстракции флавоноидов. На рис. 5 представлена зависимость степени набухания от времени контакта частиц с дистиллированной водой для различных размеров частиц. Процесс набухания частиц софоры японской во всех случаях является ограниченным, так как степень набухания выходит на постоянное значение. Это происходит вследствие того, что полимер, из которого состоит растительная клетка, представляет собой пространственную сетку, которая препятствует отрыву макромолекул друг от друга и переходу их в раствор. Гемиллюлозы и лигнин, входящие в состав оболочки клетки, имеют разветвленную и сшитую структуру, свободное пространство каркаса полимера может активно заполняться водой при контакте. Максимальная степень набухания соответствует пределу набухания клетки и является важной характеристикой для оценки процесса набухания. При набухании плодов софоры японской с размером частиц 0.05–0.1 см максимальная степень набухания наименьшая среди рассматриваемых случаев, но она достигается через 60 мин, как и в случае частиц с размером 0.1–0.2 см. Это происходит вследствие чрезмерного измельчения плодов

**Таблица 2.** Характеристики процесса набухания плодов софоры японской с различным размером частиц

Размер частиц, см	0.05– 0.1	0.1– 0.2	0.2– 0.5
$\alpha_{\text{макс}}$	0.19	0.24	0.60
Время набухания, мин	30	90	240
Константа набухания (К)	0.11	0.05	0.01

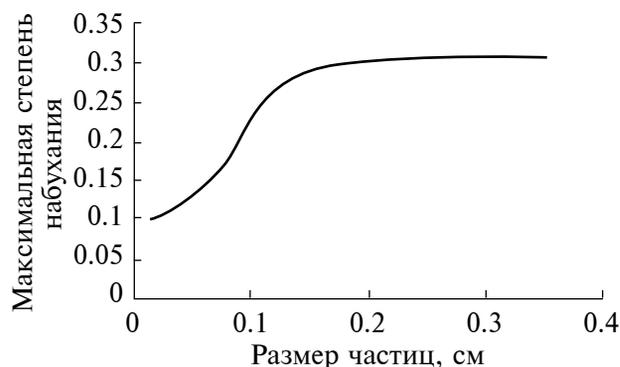
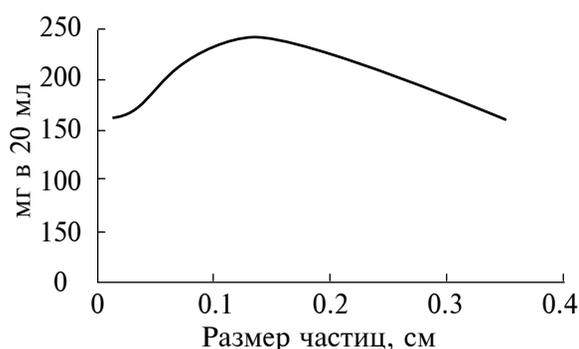
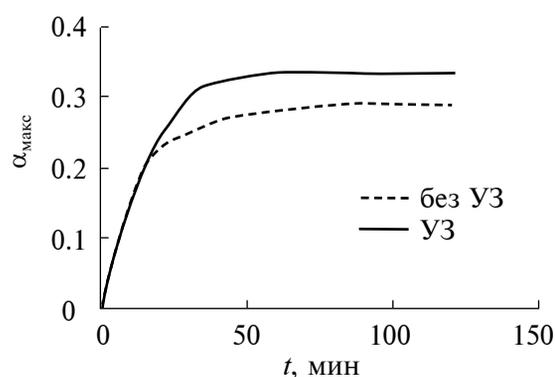
софоры японской, из-за которого в экстракт выделяются балластные вещества (такие как слизи), которые могут увеличивать вязкость экстрагента, забивать поры клетки, что нарушает процесс экстракции целевых компонентов (флавоноидов). При размере частиц от 0.2 до 0.5 см происходило постоянное увеличение степени набухания за длительное время вследствие меньшего разрушения каркаса клетки и уменьшения площади контакта жидкости с частицами плодов софоры японской.

На рис. 6 представлены результаты зависимости  $\alpha_{\text{макс}}$  от размера частиц, а на рис. 7 – зависимость количественного содержания рутина в полученном экстракте от размера частиц. Таким образом определено, что для плодов софоры японской оптимальным размером частиц для проведения процесса экстракции является 0.1–0.2 см, так как при данном размере достигается  $\alpha_{\text{макс}}$  за оптимальный срок, константа набухания также имеет среднее значение (табл. 2), а экстракция флавоноидов не затруднена выходом балластных веществ, что подтверждает максимальное их содержание в экстракте.

Использование ультразвука способствует увеличению максимальной степени набухания, которая достигается за более короткое время (40 мин) (рис. 4, табл. 3). Это происходит из-за разрушения прочных связей каркаса клетки под воздействием ультразвука.

Увеличение температуры также способствует интенсификации процесса набухания измельченных плодов софоры японской. В данных условиях происходит увеличение максимальной степени набухания, при этом скорость набухания не изменяется. Максимальная степень набухания выше, по сравнению с набуханием при воздействии ультразвука и при комнатной температуре, однако достигается за более длительный период 120 мин (рис. 8, табл. 3). На данные изменения влияет разрушение прочных связей растительной клетки, а также уменьшение вязкости экстрагента, что способствует лучшей растекаемости и контакту растительной клетки с жидкостью, а также лучшему растворению веществ при температуре (рис. 9, табл. 3).

Отмечено, что ПАВ оказывают влияние как на процесс набухания, так и на выход флавоноидов в процессе экстракции. При этом важны такие

**Рис. 6.** Зависимость максимальной степени набухания плодов софоры японской от размера частиц.**Рис. 7.** Зависимость содержания флавоноидов в экстракте от размера частиц плодов софоры японской.**Рис. 8.** Зависимость степени набухания частиц софоры японской при воздействии ультразвука и без.

характеристики ПАВ, как ККМ и тип ПАВ. В ходе эксперимента определены значения ККМ для каждого вида исследуемых ПАВ, представленные в табл. 4.

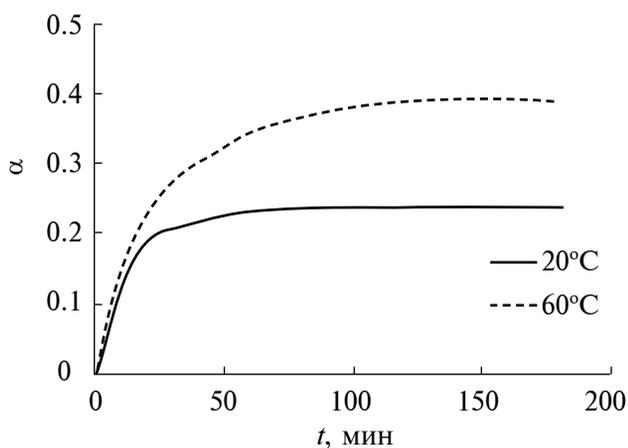
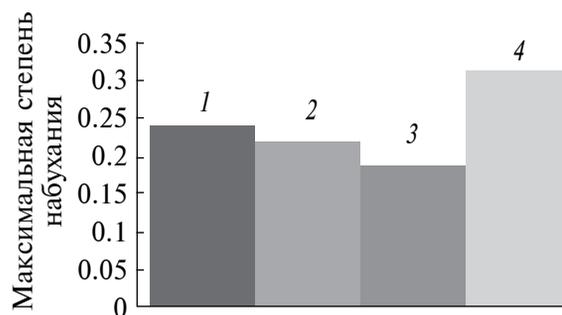
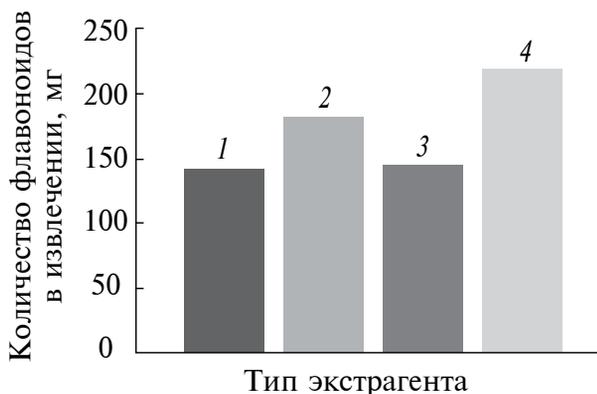
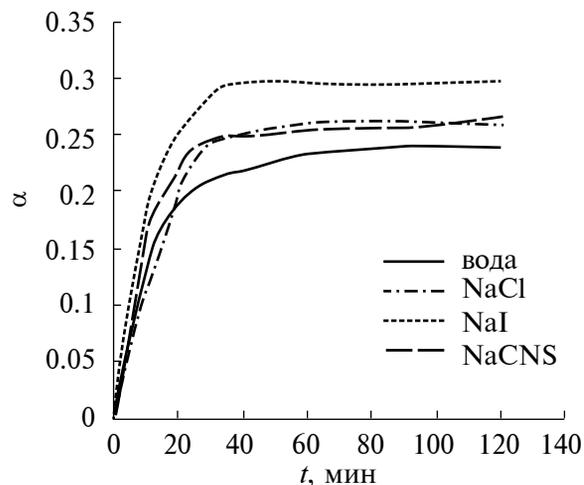
При концентрации ниже ККМ влияния на набухание сырья не было отмечено, так как в этом

**Таблица 3.** Характеристики процесса набухания плодов софоры японской при воздействии температуры и ультразвука

Особенности набухания	При температуре 20°C	При температуре 60°C	При УЗ-воздействии
$\alpha_{\text{макс}}$	0.24	0.39	0.33
Время набухания, мин	90	90	40
Константа набухания (К)	0.05	0.04	0.12

**Таблица 4.** Характеристики ПАВ

Название ПАВ	лаурет-2 (лауриловый спирт 2 этоксилат)	натрий лаурил саркозинат	кокамидопропиленгликоль-димонийхлоридфосфат
Тип ПАВ	неионогенное	анионное	амфотерное
ККМ, моль/л	0.004	0.0016	0.01

**Рис. 9.** Зависимость степени набухания частиц плодов софоры от температуры.**Рис. 10.** Влияние на набухание частиц плодов софоры японской добавления поверхностно-активных веществ в экстрагент: 1 – вода, 2 – кокамидопропиленгликольдиамонийхлоридфосфат, 3 – натрий лаурил саркозинат, 4 – лаурет-2.**Рис. 11.** Влияние на выход флавоноидов при экстракции из плодов софоры японской поверхностно-активных веществ: 1 – вода, 2 – кокамидопропиленгликольдиамонийхлоридфосфат, 3 – натрий лаурил саркозинат, 4 – лаурет-2.**Рис. 12.** Зависимость степени набухания плодов софоры японской в растворе электролитов от времени.

**Таблица 5.** Характеристики процесса набухания плодов софоры японской в присутствии ПАВ

Тип ПАВ	вода	лаурет-2 (лауриловый спирт 2 этоксилат)	натрий лаурил саркозинат	кокамидопропиленгликоль- димонийхлоридфосфат
$\alpha_{\text{макс}}$	0.24	0.41	0.19	0.22
Время набухания, мин	90	90	60	60
Константа набухания (К)	0.05	0.04	0.07	0.09

**Таблица 6.** Характеристики процесса набухания в присутствии ионов

Экстрагент	вода	NaCl	NaI	NaCNS
$\alpha_{\text{макс}}$	0.24	0.26	0.30	0.26
Время набухания, мин	90	60	40	60
Константа набухания (К)	0.05	0.08	0.11	0.08

случае в растворе недостаточно молекул для выстраивания необходимого количества на границе раздела фаз для улучшения смачиваемости, а также в этом случае не происходит образование мицелл, что способствовало бы лучшей солюбилизации флавоноидов. При набухании частиц плодов софоры японской в растворе неионогенном ПАВ, лаурет-2 (концентрациях выше ККМ) максимальная степень набухания выше, чем при набухании в воде (рис. 10). Лучшее набухание также способствует лучшей десорбции веществ из клеток, а следовательно, и экстракции флавоноидов из плодов софоры японской (рис. 11). Амфотерное и анионное ПАВ не оказали существенного влияния на набухание исследуемого объекта ( $\alpha_{\text{макс}}$  практически не изменилась, а время набухания снизилось до 60 мин (табл. 5)). Авторы предполагают, что данные различия связаны с наличием в лаурет-2 длинной гидрофобной части, а также более легкого разрушения связи между гидрофобным участком и гидрофильным (гидроксигруппой).

Выход флавоноидов в экстракт при экстракции натрий лаурет саркозинатом не изменился по сравнению с водой, но увеличился в 1.3 раза при экстракции кокамидопропиленгликольдимонийхлоридфосфатом и в 1.5 раза – при экстракции лаурет-2 (рис. 9). Авторы объясняют данные изменения лучшей солюбилизацией флавоноидов в присутствии ПАВ с более длинной гидрофобной частью.

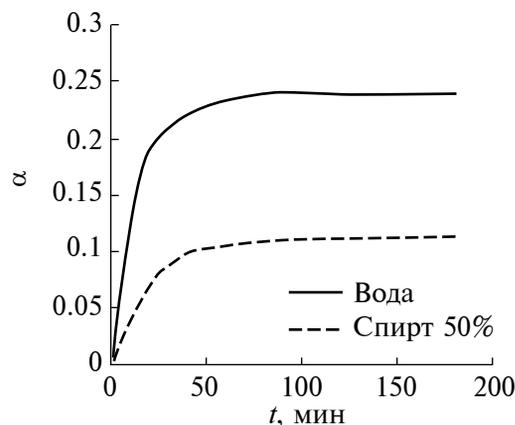
В целях оценки влияния ионов на процесс набухания сначала осуществили подбор концентрации, при которой влияние будет наилучшим. Отмечено, что в 0.001M растворе хлорида натрия наблюдается лучшее набухание частиц софоры японской.

С учетом вышеописанного исследования, изучение влияния электролитов проводили при концентрации растворов 0.001M. На рис. 12 представлены

зависимости степени набухания от времени для растворов хлорида натрия, иодида натрия и роданида натрия. Наибольшее влияние на набухание плодов софоры японской наблюдается в растворах иодида натрия. В этом случае  $\alpha_{\text{макс}}$  наибольшая при максимальной скорости набухания. При использовании хлорида и роданида изменения  $\alpha_{\text{макс}}$  и скорости набухания были не существенны (табл. 6).

Природа экстрагента оказывает существенное влияние на процесс набухания и экстракции в целом. В этиловом спирте 50% максимальная скорость набухания плодов софоры японской снижается в два раза по сравнению с набуханием в очищенной воде (рис. 13, табл. 7) вследствие уменьшения полярности среды. При использовании этилового спирта различной концентрации при экстракции методом перколяции и при нагревании получены различные зависимости. В обоих случаях выход при экстракции водой практически одинаковый. С увеличением концентрации спирта в экстрагенте при экстракции методом перколяции плавно уменьшается выход флавоноидов, а при использовании чистого спирта резко снижается. При нагревании выход плавно возрастает, а затем снижается, максимальный выход соответствует концентрации этилового спирта 50% (рис. 14).

С одной стороны, этиловый спирт отнимает воду от клеток растений, вследствие чего они сжимаются, что затрудняет подход экстрагента внутрь клетки (данный эффект преобладает в процессе перколяции). С другой стороны, этиловый спирт обладает поверхностной активностью, что улучшает процесс растекания экстрагента по измельченному плодам софоры японской. Спирт этиловый также обладает большей полярностью и способностью лучше растворять многие БАВ. При температуре улучшается контакт растворителя с плодами за счет



**Рис. 13.** Зависимость степени набухания частиц софоры японской в воде и 50% этиловом спирте от времени.

**Таблица 7.** Характеристики процесса набухания плодов софоры японской в воде и спирте этиловом 50%

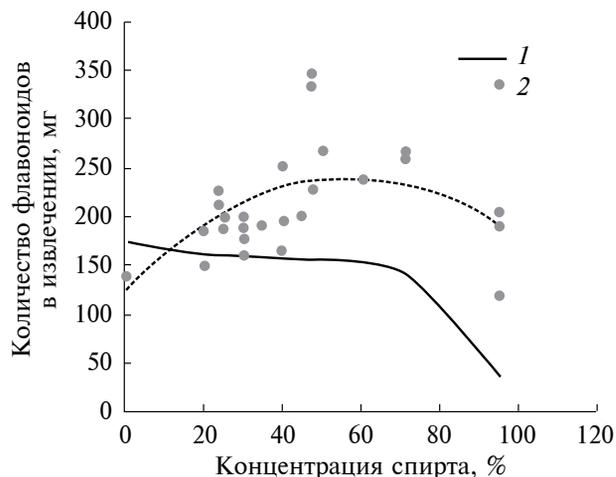
Экстрагент	вода	спирт этиловый 50%
$\alpha_{\text{макс}}$	0.24	0.11
Время набухания, мин	90	90
Константа набухания (K)	0.05	0.05

уменьшения вязкости спирта и ускорения процесса диффузии веществ в экстрагент, также происходит разрушение прочных связей клеточной оболочки, что уменьшает эффект сморщивания клеток.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение коллоидных свойств водных дисперсий софоры японской позволило определить оптимальные условия экстракции БАВ из софоры: время проведения экстракции 30 мин, в качестве экстрагента — спирт 50%, рН экстрагента около 5.7, размер частиц плодов софоры японской 0.1–0.2 см, экстракция при повышенной температуре или в присутствии ультразвука. Также показана возможность использовать лаурет-2 для увеличения выхода флавоноидов. Установлено, что максимальная степень набухания частиц софоры происходит в изоэлектрическом состоянии в отличие от многих высокомолекулярных веществ (желатина, агар-агара, альбумина и т.д.), которые в ИЭТ имеют минимальную степень набухания [25]. Это происходит вследствие разрушения структуры клеток софоры.

Размер частиц измельченных плодов софоры японской оказывает существенное влияние на



**Рис. 14.** Содержание флавоноидов в экстракте, полученном методом перколяции (1) и при нагревании (2).

набухание и, как следствие, на увеличение диффузии флавоноидов в экстрагент. Отмечено, что при большем измельчении плодов набухание увеличивается, однако при чрезмерном измельчении в экстрагент выходят большое количество балластных веществ, что затрудняет процесс экстракции — диффузия флавоноидов ухудшается. Оптимальный размер частиц для экстракции флавоноидов из плодов софоры японской соответствует 0.1–0.2 см.

При нагревании дисперсии софоры возрастает максимальная степень набухания и увеличивается скорость диффузии веществ, что способствует увеличению выхода флавоноидов в экстрагент.

Гликозидные формы флавоноидов лучше растворимы в спирте, чем в воде [26], но понижение степени набухания в спиртовых растворах приводит к уменьшению их экстракции из частиц софоры. Определено оптимальное содержание этилового спирта в экстрагенте — 50%.

## 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 заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liga S., Paul C., Péter F. Flavonoids: Overview of biosynthesis, biological activity, and current extraction techniques// *Plants*. 2023. V. 12. № 14. P. 2732. <https://doi.org/10.3390/plants12142732>
2. Bazarnova Ju., Chernikova D., Sevastyanova A., Đurović S. Extraction of polyphenolic compounds from the *Juglans regia* L. pellicles of using ultrasound// *Khimija Rastitel'nogo Syr'ja*. 2023. № 1. P. 273–278. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20230111970>
3. Локарев А.В., Кузякова Л.М., Огай М.А., Глижова Т.Н., Ковтун Е.В., Нам Н.Л. Сравнительный анализ содержания флавоноидов в извлечении из комплексного лекарственного растительного сырья при различных методах экстракции // *Современная наука и инновации*. 2020. № 2. С. 158–165.
4. Тверитинов А.И., Головин А.В., Скрыпник Л.Н. Определение оптимальных условий экстракции флавоноидов из листьев пижмы обыкновенной *Tanacetum vulgare* L. методом математического планирования многофакторного эксперимента// *ХимБиоSeasons 2023: Сб. тезисов докладов Всероссийского форума молодых исследователей, Кемерово*. 2023. С. 83.
5. Аслонова И.Ж., Кароматов И.Д. Лечебные свойства растения софора японская// *Биология и интегративная медицина*. 2017. № 11. С. 179–190.
6. Уютова Е.В., Шишканов Д.В., Курманова Е.Н. Оценка капилляропротекторных свойств софоры японской// *Современные тенденции развития технологий здоровьесбережения: Сб. научных трудов X Международной научно-практической конференции молодых ученых, Москва*. 2022. С. 421–424. [https://doi.org/10.52101/9785870191058\\_421](https://doi.org/10.52101/9785870191058_421)
7. Aly S.H., Elissawy A.M., Mahmoud A.M.A., El-Tokhy F.S., Mageed S.S.A., Almahli H., Al-Rashood S.T., Binjubair F.A., Hassab M.A.E., Eldehna W.M. et al. Synergistic effect of *Sophora japonica* and *Glycyrrhiza glabra* flavonoid-rich fractions on wound healing: In vivo and molecular docking studies// *Molecules*. 2023. V. 28. № 7. P. 2994. <https://doi.org/10.3390/molecules28072994>
8. Choi M.-J., Kim K.-M., Cho E.-J., Jeong T.-B., Jung J.-Ch. A practical registration procedure of Korean health functional food ingredient: The registration of *Sophora japonica* L., fruit extract for excellent female menopausal efficacy// *Food supplements and biomaterials for health*. 2021. V. 1. № 1. P. 1–10. <https://doi.org/10.52361/fsbh.2021.1.e1>
9. Васильева П.А., Нестерова Д.И., Чеботова П.А., Дмитриева И.Б. Изучение влияния физико-химических характеристик экстрагента на процесс извлечения флавоноидов из плодов софоры японской// *Бутлеровские сообщения*. 2022. Т. 71 № 8. С. 118–125. <https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/22-71-8-118>
10. Быков И.И., Компанцев Д.В., Привало И.М. Экстрагирование биологически активных веществ из *Zingiber officinale* roscoe в технологии фитопрепаратов (обзор)// *Вестник Смоленской государственной медицинской академии*. 2017. Т. 16. № 2. С. 170–180.
11. Адекенов С.М., Хабаров И.А., Искаков А. Оптимизация технологии экстракции корней *Peganum harmala* L.// *Химия растительного сырья*. 2020. № 3. С. 279–284. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2020037763>
12. Новикова А.Е., Скрыпник Л.Н. Оптимизация условий мицеллярно-ферментативной экстракции пектина из плодов боярышника (*Crataegus monogyna* Jacq.)// *Техника и технология пищевых производств*. 2021. Т. 51. № 4. С. 733–742. <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2021-4-733-742>
13. Макарова Н.В., Еремеева Н.Б. Сравнительное изучение влияния ультразвуковых воздействий на экстракцию антиоксидантных соединений ягод черники (*Vaccinium myrtillus* L.)// *Химия растительного сырья*. 2020. № 1. С. 167–177. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2020014425>
14. Liu X.-m., Liu Y., Shan C.-h., Yang X.-q., Zhang Q., Xu N., Xu L.-y., Song W. Effects of five extraction methods on total content, composition, and stability of flavonoids in jujube// *Food Chemistry*. 2022. V. 14. P. 100287. <https://doi.org/10.1016/j.fochx.2022.100287>
15. Кастерова Е.А., Прокопьева Е.С., Мудрикова А.Е., Кравицова С.С. Сравнительное изучение содержания полифенольных соединений в растениях видов *Cirsium esculentum*, *Cirsium serratuloides* и *Ancathia igniaria* (Asteraceae)// *Растительные ресурсы*. 2022. Т. 58. № 3. С. 261–271. <https://doi.org/10.31857/S0033994622030062>
16. Kazub V.T., Kosheleva M.K., Rudobashta S.P. Kinetics of grinding of vegetable raw materials during electric discharge extraction// *ChemChemTech*. 2021. V. 64. № 6. P. 76–82. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216406.6385>
17. Бойко Н.Н., Макаревич Н.А., Писарев Д.И., Жулякова Е.Т., Новиков О.О. Роль сорбционных явлений в распределении экстрактивных веществ между *Glycyrrhizae radices* и экстрагентом// *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2018. Т. 18. № 4. С. 479–487. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2018.18/555>
18. Котлярова И.А., Степина И.В. Кинетика набухания древесины сосны, модифицированной аминборатами// *Вестник Белгородского технологического университета им. В.Г. Шухова*. 2018. № 3. С. 81–88.
19. Меледина Т.В., Маньшин Д.В., Головинская О.В., Харба Р.А., Иванова В.А., Морозов А.А. Факторы, влияющие на поверхностный электрический заряд дрожжевых клеток *Saccharomyces cerevisiae*//

- Хранение и переработка сельхозсырья. 2020. № 2. С. 73–84.  
<https://doi.org/10.36107/spfp.2020.246>
20. Чухно А.С., Дмитриева И.Б., Силаева Д.С., Сенина А.С., Кошевенко А.С., Назипова А.Р. Сорбция ионов  $H^+$  и  $OH^-$  на хлорофилле, влияние рН на устойчивость водных дисперсий хлорофилла // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 34. № 5. С. 124–130.
21. *Ab Rahman Z., Zaidan M.W.A.M., Othman A.N. et al.* Optimizing extraction of phenolics and flavonoids from *Solanum ferox* fruit // Natural Science. 2019. V. 11. № 4. P. 99–105.  
<https://doi.org/10.4236/ns.2019.114011>
22. Анаева А.В., Ямансарова Э.Т., Куковинец О.С. Исследование экстракции флавоноидов из плодовых оболочек гречихи в различных условиях // Вестник Башкирского университета. 2015. С. 1223–1225.
23. Феськова Е.В., Леонтьев В.Н., Игнатовец О.С., Адамцевич Н.Ю., Бесараб А.Ю. Условия экстракции и идентификации флавоноидов, стимулирующих регенерацию тканей // Труды БГТУ. 2019. С. 49–53.
24. Алексеева Т.В., Полянский К.К., Климова Е.А., Калгина Ю.О. Влияние кислотности среды на характер равновесного набухания биополимеров пищевой композиции в воде и технологических средах // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2020. № 2. С. 5–15.
25. *Ji F., Zhou W., Zhang Z., Zhang B.* Effects of relative molecular weight distribution and isoelectric point on the swelling behavior of gelatin films // Front. Chem. 2022. V. 10. P. 857976.  
<https://doi.org/10.3389/fchem.2022.857976>
26. *Miao L., Zhang H., Yang L., Chen L., Xie Y., Xiao J.* Chapter 4.8 – Flavonoids // Antioxidants Effects in Health. 2022. P. 353–374.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819096-8.00048-3>

УДК 544.723.212

## АДСОРБЦИЯ АНИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЯХ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ЛИГНИНА И МОДИФИЦИРОВАННЫХ СУЛЬФОАЦЕТАТОМ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© 2024 г. О. А. Кангина<sup>1</sup>, М. Г. Чернышева<sup>1,\*</sup>, Г. А. Бадун<sup>1</sup>, А. В. Лишай<sup>2</sup>, Н. Г. Цыганкова<sup>2</sup>, Т. А. Савицкая<sup>2</sup>, Д. Д. Гриншпан<sup>2</sup>

<sup>1</sup>МГУ имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы, д. 1, стр. 10, Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup>НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета,  
ул. Ленинградская, 14, Минск, 220006 Беларусь

\*e-mail: chernyshevamg@my.msu.ru

Поступила в редакцию 02.10.2023 г.

После доработки 14.11.2023 г.

Принята к публикации 17.11.2023 г.

В работе исследована адсорбция додецилсульфата натрия (SDS) и N-лаурилсаркозината натрия (NLS) натрия на активированных углях, полученных из гидролизного лигнина на лабораторной и пилотной установках. В качестве сравнения использовали активированные угли производства ОАО “Сорбент”, а также СКТ-3. Количество поверхностно-активных веществ на поверхности активированных углей определяли по их радиоактивности с помощью меченных тритием соединений. Модификацию (гидрофилизацию) поверхности активированных углей осуществляли путем адсорбции сульфоацетата целлюлозы (САЦ) из водных растворов. Показано, что адсорбция анионных ПАВ выше на активированных углях, полученных из лигнина. Адсорбция в области насыщения составила 1.7 и 1.5 ммоль/г для SDS и NLS на активированных углях, полученных из лигнина, и 0.8 ммоль/г для обоих ПАВ при их адсорбции на углях промышленного производства. На примере NLS было установлено, что предварительное нанесение САЦ не влияет на величину максимальной адсорбции при больших концентрациях ПАВ, однако снижает его адсорбцию на начальном участке изотермы. Была исследована адсорбция самого САЦ на активированных углях и способность удерживаться на их поверхности в присутствии анионного ПАВ. С помощью меченного тритием САЦ было показано, что изотерма адсорбции САЦ на активированном угле, полученном из лигнина, имеет S-образную форму, начиная с концентрации 0.5 г/л, и достигает максимального значения 25 мг/г. В присутствии NLS происходит десорбция полимера с поверхности угля более чем на 50%.

**Ключевые слова:** активированный уголь из гидролизного лигнина, додецилсульфат натрия, N-лаурилсаркозинат натрия, сульфоацетат целлюлозы, меченные тритием вещества, поверхностно-активные вещества.

**DOI:** 10.31857/S0023291224010059

### ВВЕДЕНИЕ

Активированный уголь (АУ) является эффективным недорогим сорбентом и широко используется в различных отраслях промышленности для очистки воды от тяжелых металлов и органических соединений [1–4]. Известно, что от способа получения углей [5] зависит величина их удельной поверхности, функциональный состав и пористость [6, 7], а следовательно, и сорбционная способность поверхностно-активных веществ (ПАВ), присутствующих в канализационных водах [8–12].

Биоразлагаемые синтетические анионные ПАВ с неразветвленной углеводородной цепью [13, 14]

являются одним из основных компонентов, входящих в состав моющих средств. Адсорбция таких ПАВ на активированных углях происходит преимущественно за счет гидрофобного взаимодействия, и механизм процесса зависит от их содержания в растворе: при низких концентрациях адсорбция происходит в микропорах, в то время как адсорбция из растворов с высокой концентрацией – в мезо- и макропорах [10].

Сложность в исследовании адсорбции линейных синтетических ПАВ состоит в отсутствии прямого метода определения концентрации вещества на поверхности сорбента. Одним из решений этой

задачи является использование соединений, содержащих в своем составе радиоактивную метку, не изменяющую коллоидно-химические свойства определяемых веществ. Такой меткой может служить тритий – радиоактивный изотоп водорода, испускающий при распаде  $\beta$ -частицы с максимальной энергией 18.6 кэВ и обладающий периодом полураспада 12.33 года. Приведенные ядерно-физические характеристики обеспечивают высокую удельную радиоактивность меченого соединения и позволяют надежно определять его с помощью метода жидкостной сцинтилляционной спектроскопии.

В данной работе меченные тритием синтетические анионные ПАВ (додецилсульфат натрия и N-лаурилсаркозинат натрия) были использованы для определения их адсорбции на активированных углях, полученных из лигнина [15]. Эти активированные угли в дальнейшем могут быть использованы для очистки сточных вод от ПАВ, что определяет актуальность данной работы. Цель работы заключалась в сравнении сорбционной способности активированных углей, полученных из лигнина, по отношению к анионным ПАВ.

Ранее проведенные исследования показали, что лигнин является основным адсорбирующим компонентом лигноцеллюлозной биомассы. Поэтому материалы с более высоким содержанием лигнина, чем золы, являются хорошими адсорбентами [12]. Авторами работы [15] было предложено дополнительно модифицировать поверхность АУ целлюлозными сорбентами для увеличения сорбционной способности материала. В рамках данного исследования проведено дополнительное адсорбционное модифицирование поверхности угля сульфоацетатом целлюлозы (САЦ) и исследовано его влияние на сорбцию ПАВ. Использование полиэлектролита, меченого тритием, позволило также определить эффективность его удерживания на поверхности угля в присутствии анионных ПАВ.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали анионные поверхностно-активные вещества: додецилсульфат натрия (MP Biomedicals) и N-лаурилсаркозинат натрия (Serva), натриевую соль сульфоацетата целлюлозы со средневязкостной молекулярной массой 41000, степенью замещения  $0.9 \pm 0.2$  и  $1.2 \pm 0.1$  соответственно по ацетатным и по сульфатным группам, синтезированную в лаборатории растворов целлюлозы и продуктов их переработки Учреждения Белорусского государственного университета “НИИ физико-химических проблем” [16]. Тритиевую метку в органические вещества вводили с помощью метода термической активации трития [17, 18]. В табл. 1 приведены удельная

радиоактивность меченных тритием веществ, а также значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) и площади, занимаемой молекулой ПАВ в адсорбционном слое ( $s_0$ ), определенные из изотерм поверхностного натяжения, измеренных на границе раствор – воздух. Расчет  $s_0$  проводили по уравнениям (1) и (2).

$$\Gamma^1 = -\frac{c}{RT} \left( \frac{d\sigma}{dc} \right), \quad (1)$$

$$s_0 = \frac{1}{\Gamma_{\max}^1}, \quad (2)$$

где  $\Gamma^1$  – адсорбция,  $\Gamma_{\max}^1$  – предельное значение адсорбции,  $c$  – концентрация ПАВ.

Активированные угли получали из гидрофобизованного гидролизного лигнина (производство ОАО “Бобруйский завод биотехнологий”, г. Бобруйск, Беларусь) методом термохимической активации ортофосфорной кислотой, согласно методике [19], в лабораторных условиях в Учреждении БГУ “НИИ физико-химических проблем” (г. Минск, Беларусь) (образец АУ1) и на опытно-промышленной установке ООО “Бумтара” по аналогичной методике, но масштабированной до промышленного производства (г. Минск, Беларусь) (образец АУ2) [20]. Образец АУ3 получали из АУ2 отмывкой дистиллированной водой до значения рН промывных вод 5.6. В качестве сравнения использовали активированный уголь, полученный из древесины березы методом парогазовой активации (ОАО “Сорбент”, г. Пермь, Россия) (образец АУ4), и активированный уголь СКТ-3, полученный из торфа методом серно-калиевой активации (Россия). Образцы АУ1, АУ2, АУ3 и АУ4 были в виде порошков, в то время как СКТ-3 представлял собой гранулы, которые перед приготовлением суспензий перетирали в тигле с помощью фарфорового пестика. Удельную поверхность препаратов активированных углей характеризовали с помощью метода низкотемпературной адсорбции-десорбции азота [21]. Характеристики удельной поверхности активированных углей приведены в табл. 2.

Для определения адсорбции анионных ПАВ и САЦ использовали меченные тритием вещества, полученные с помощью метода термической активации трития [17]. Для этого 0.5 мг вещества в водном растворе наносили на стеклянные стенки реакционного сосуда, замораживали жидким азотом и высушивали с помощью лиофилизации. Сосуд присоединяли к специальной установке с газообразным тритием, вакуумировали и заполняли газообразной против-тритиевой смесью до давления 0.5 Па, при этом стенки реакционного сосуда охлаждали жидким азотом. Вольфрамовую проволоку, расположенную в центре реакционного

**Таблица 1.** Характеристики используемых в работе веществ (значения ККМ и  $s_0$  определены из изотерм поверхностного натяжения на границе раствор – воздух)

Вещество	ККМ/ККМ лит. данные, ммоль/л	$s_0$ , м <sup>2</sup> /моль	Удельная радиоактивность меченного тритием вещества
Додecil сульфат натрия (SDS)	7.8 / 8.0 [23]	$2.1 \times 10^5$	38 ТБк/моль
N-лаурилсаркозинат натрия (NLS)	11.8 / 10 [24]	$2.4 \times 10^5$	20 ТБк/моль
Сульфоацетат целлюлозы (САЦ)	Нет данных	Нет данных	2.4 ТБк/г

ККМ – критическая концентрация мицеллообразования;  $s_0$  – площадь, занимаемая молекулой сорбата в адсорбционном слое.

**Таблица 2.** Значения удельной поверхности и среднего диаметра пор активированных углей

Характеристика/препарат	АУ1	АУ2	АУ3	АУ4	СКТ-3
Площадь поверхности (м <sup>2</sup> /г)	1320	1089	1365	880	903
Площадь микропор (м <sup>2</sup> /г)	376	90	146	423	709
Средний диаметр пор (БЭТ), Å	21	29	29	24	20
Средний диаметр пор (ВНН), Å	28	43	43	38	40
Общий объем пор, с диаметром меньшим 400 Å, см <sup>3</sup> /г	0.68	0.86	0.98	0.53	0.45
Объем микропор, см <sup>3</sup> /г	0.16	0.03	0.05	0.19	0.32

сосуда, нагревали с помощью электрического тока до 1850 К в течение 10 с. После проведения реакции остаточный газ откачивали, сосуд размораживали, вещество растворяли в воде и измеряли радиоактивность с помощью метода жидкостной сцинтилляционной спектрометрии. Для очистки меченных тритием ПАВ использовали тонкослойную хроматографию [17]; очистку САЦ проводили с помощью диализа, аналогично тому, как проводят очистку меченных тритием полимеров [22]. Водный раствор меченного тритием САЦ помещали в диализную пробирку Float-A-Lyzer G2 (Spectra/Por) с размером пор 8–10 кДа, которую погружали в 1 л дистиллированной воды и оставляли на сутки при 4°C. Через сутки отбирали аликвоту внешнего раствора для измерения радиоактивности и внешний раствор заменяли на дистиллированную воду. Процедуру повторяли до тех пор, пока радиоактивность внутреннего раствора не достигала постоянного значения. Затем диализат переносили в пластиковую пробирку, измеряли радиоактивность и использовали для приготовления растворов для адсорбции на активированных углях. Удельная радиоактивность меченных тритием препаратов после очистки приведена в табл. 1.

Адсорбцию анионных ПАВ на активированных углях изучали в широком диапазоне концентраций ниже и выше ККМ. Для изучения адсорбции точную навеску активированного угля от 10 до 15 мг диспергировали в 0.3 мл воды с помощью ультразвуковой ванны (Град, Россия) и оставляли на сутки при комнатной температуре. Затем

добавляли 0.7 мл раствора меченного тритием вещества с концентрациями от 2.5 до 25 ммоль/л с удельной радиоактивностью 100 кБк/мл. Суспензии термостатировали при 25°C в течение недели. Было показано, что за 7 суток концентрация сорбата в растворе перестает меняться. После этого суспензии центрифугировали с помощью центрифуги MiniSpin (Eppendorf) 15 мин при 12100g и измеряли радиоактивность надосадочной жидкости с помощью жидкостного сцинтилляционного спектрометра RackBeta 1215 (LKB, Финляндия). Равновесную концентрацию меченого вещества и адсорбцию на угле рассчитывали по уравнениям (3) и (4) соответственно.

$$c = \frac{I}{60 \cdot V_1 \cdot \varepsilon \cdot a_{\text{уд}}}, \quad (3)$$

$$\Gamma = \frac{(c_0 - c) \cdot V}{m}, \quad (4)$$

где  $I$  – скорость счета (имп/мин),  $V_1$  – объем аликвоты надосадочного раствора,  $\varepsilon$  – эффективность регистрации  $\beta$ -излучения трития,  $a_{\text{уд}}$  – удельная радиоактивность ПАВ (Бк/моль),  $c_0$  – начальная концентрация ПАВ в суспензии (моль/л),  $V$  – объем суспензии (л),  $m$  – масса навески активированного угля (г).

Осадок активированного угля декантировали, заливали десорбционным раствором и оставляли при 25°C. В качестве десорбирующего раствора использовали дистиллированную воду. Аналогично

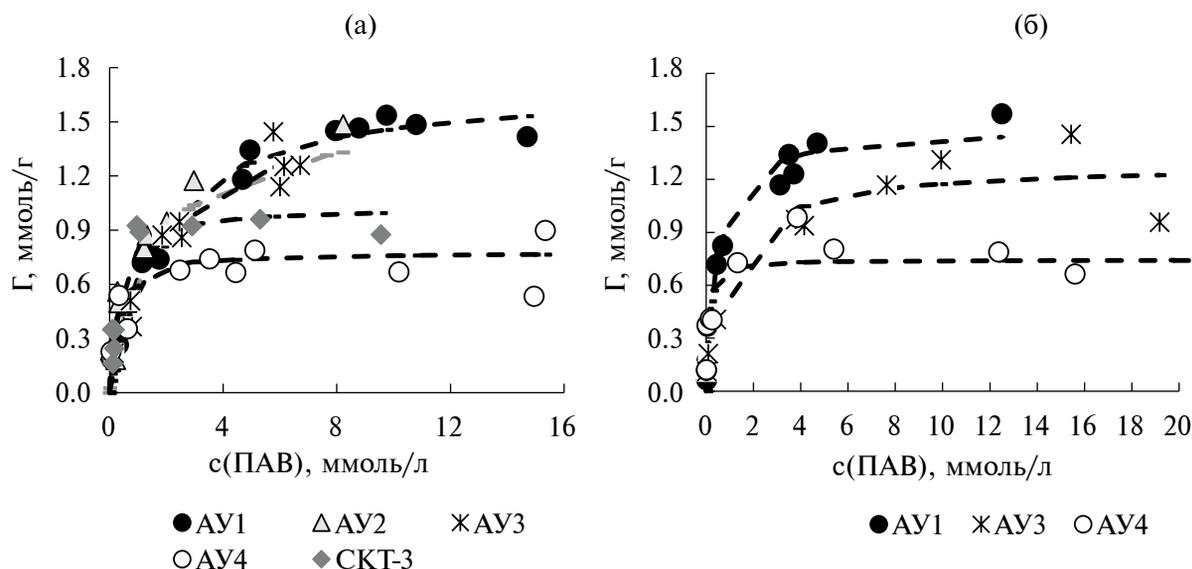


Рис. 1. Зависимость адсорбции анионных ПАВ на активированных углях (а) додецилсульфат натрия, (б) N-лаурилсаркозинат натрия.

адсорбционному эксперименту определяли количество меченого вещества в растворе и на поверхности активированного угля по радиоактивности надосадочного раствора.

Адсорбцию САЦ на активированных углях (АУ1 и СКТ-3) исследовали по аналогичной методике. Эксперимент проводили в диапазоне концентраций САЦ от 0.11 до 1.15 г/л, что составляет от 1 до 12% массы сорбента. Если в работе [15] было использовано соотношение 8% массы АУ, то в данной работе было проведено исследование в широком диапазоне концентрации модификатора. Расчет равновесной концентрации и адсорбции САЦ проводили по уравнениям (3) и (4). Для определения устойчивости САЦ на поверхности угля в присутствии ПАВ провели исследование его десорбции по аналогичной методике, описанной выше, и в качестве десорбирующего агента использовали раствор NLS концентрацией 23.6 ммоль/л.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны зависимости адсорбции анионных ПАВ на активированных углях от равновесной концентрации в водной фазе. На всех типах углей адсорбция возрастает с увеличением концентрации и достигает постоянного значения при равновесных концентрациях ПАВ 2–4 ммоль/л.

Для количественного сравнения адсорбционной способности активированных углей по отношению к анионным ПАВ полученные изотермы адсорбции были описаны уравнением, аналогичным уравнению адсорбции Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\text{макс}} \frac{Kc}{1 + Kc}, \quad (5)$$

где  $\Gamma_{\text{макс}}$  – предельная величина поверхностной концентрации,  $K$  – константа адсорбции,  $c$  – равновесная концентрация ПАВ в растворе.

При описании изотерм адсорбции параметры уравнения ( $\Gamma_{\text{макс}}$  и  $K$ ) находили в прямых координатах методом наименьших квадратов: подбирали параметры  $\Gamma_{\text{макс}}$  и  $K$  таким образом, чтобы сумма квадратов отклонений экспериментального и расчетного значений адсорбции была минимальной. Рассчитанные значения параметров  $\Gamma_{\text{макс}}$  и  $K$ , а также коэффициенты корреляции ( $R$ ) между экспериментальными и рассчитанными значениями адсорбции представлены в табл. 3, результат аппроксимации показан пунктирной линией на рис. 1 и 2.

Для обоих анионных ПАВ показано, что предельная адсорбция на активированных углях, полученных из лигнина, выше, чем на промышленных образцах. Адсорбция анионных ПАВ тем выше, чем больше размер пор и для их связывания больше подходят материалы содержащие макро- и мезопоры [12]. Отметим, что значения адсорбции анионных ПАВ, полученные для АУ4 и СКТ-3, соизмеримы с результатами, приведенными в литературе для адсорбции анионных ПАВ на активированных углях [9]. Таким образом, метод радиоактивных индикаторов позволяет достоверно определять адсорбцию анионных ПАВ на поверхности активированного угля. Особенно это актуально для веществ, концентрацию которых альтернативными методами определить

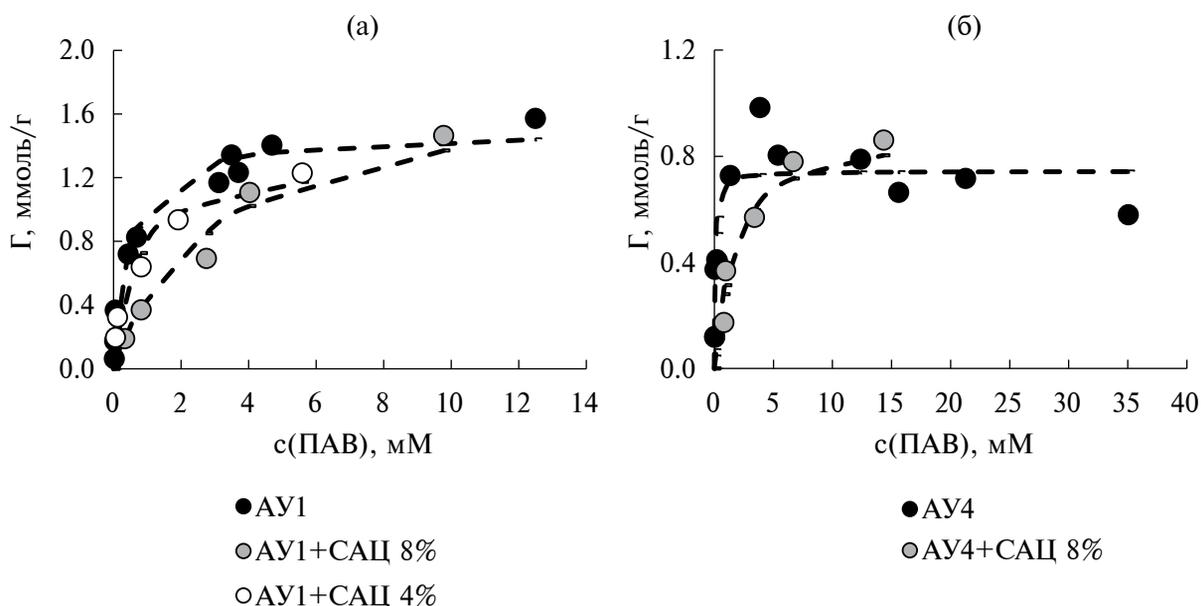


Рис. 2. Зависимость адсорбции N-лаурилсаркозината натрия на активированных углях от равновесной концентрации ПАВ в растворе при разной степени модифицирования поверхности угля сульфатом ацетата целлюлозы.

затруднительно. Установлено, что промышленные образцы обладают большей удельной поверхностью (табл. 2), при этом константа адсорбции, наоборот, в обоих случаях была больше для АУ4 и СКТ-3, что позволяет предположить более сильное взаимодействие сорбента с сорбатом. На основании данных по площади, занимаемой молекулой в насыщенном адсорбционном слое (табл. 1), и удельной поверхности активированных углей можно заключить, что на поверхности образуется разреженный слой ПАВ.

Для определения удерживания анионных ПАВ на поверхности угля осадок угля с сорбированным ПАВ декантировали, промывали, заливали водой и оставляли при 25°C с периодическим контролем радиоактивности раствора над углем. Было найдено, что значение радиоактивности раствора над углем переставало меняться по истечении 3 недель.

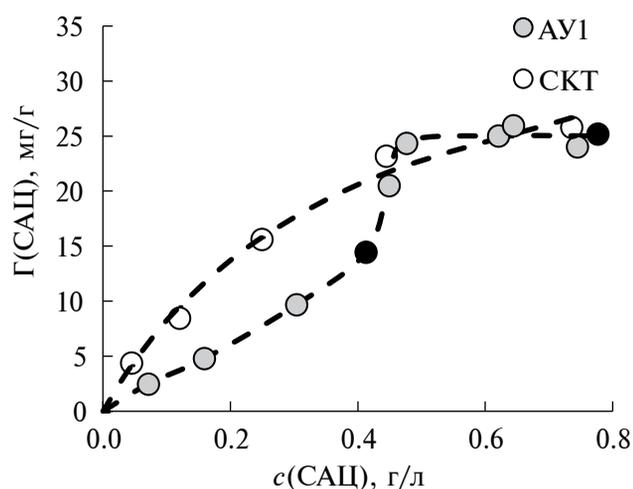
В этих экспериментах было показано, что для образцов активированных углей, полученных из лигнина, десорбция ДСН при концентрациях ниже 4 ммоль/л составляла 5–7% и достигала 30–37% в области насыщения. В то же время для СКТ-3 – десорбция не превышала 9% во всем исследуемом диапазоне концентраций. Десорбция N-лаурилсаркозината натрия с углей, полученных из лигнина, менялась от 4–5% в области низких концентраций до 10–12%. Десорбция с СКТ-3 не превышала 5% во всей области. Можно предположить, что для промышленных АУ характерно более сильное связывание сорбента с сорбатом.

Для повышения удельной поверхности активированных углей в работе [15] было предложено дополнительно модифицировать их поверхность сульфоацетатом целлюлозы. В данной работе провели предварительную адсорбцию САЦ на активированных углях (АУ1 и АУ4) при начальных концентрациях полимера 4 и 8 масс.% от массы угля (на рис. 3 отмечено черными точками, см. текст). На примере N-лаурилсаркозината натрия было показано, что с повышением концентрации САЦ уменьшается константа (К) в уравнении адсорбции (рис. 2, табл. 4), при этом максимальное значение адсорбции практически не изменяется. При десорбции ПАВ водой в течение 3 недель было отмечено, что десорбция ПАВ с модифицированных углей АУ1 не превышает 10% и менее 5% для АУ4. Таким образом, модифицирование поверхности активированного угля САЦ способствует удерживанию анионных ПАВ на поверхности.

Для установления того, насколько модифицирующий агент САЦ удерживается на поверхности активированного угля, в том числе в присутствии анионных ПАВ, была получена изотерма адсорбции САЦ на АУ и исследована его десорбция в присутствии ПАВ при концентрации, превышающей ККМ и соответствующей области насыщения на изотерме адсорбции. На рис. 3 приведены изотермы адсорбции САЦ на активированных углях (образцы АУ1 и СКТ, черным отмечены концентрации, при которых проводились исследования адсорбции анионных ПАВ).

**Таблица 3.** Значение параметров  $\Gamma_{\text{макс}}$ ,  $K$  и коэффициентов корреляции ( $R$ ) в уравнении (5) для разных типов активированных углей

ПАВ	Сорбент	$\Gamma_{\text{макс}}$ , ммоль/г	$K$ , л/ммоль	$R$
Додецилсульфат натрия	AУ1	1.7	0.6	0.988
	AУ2	1.6	0.6	0.975
	AУ3	1.7	0.5	0.971
	AУ4	0.8	3.9	0.876
	СКТ-3	1.0	3.3	0.953
N-лаурилсаркозинат натрия	AУ1	1.5	2.1	0.982
	AУ3	1.3	1.1	0.953
	AУ4	0.7	13.0	0.892



**Рис. 3.** Зависимость адсорбции САЦ на активированных углях от равновесной концентрации в растворе. Черным отмечены точки, в которых проводили изучение адсорбции ПАВ (см. текст выше)

**Таблица 4.** Параметры уравнения адсорбции N-лаурилсаркозината натрия на активированных углях, модифицированных сульфоацетатом целлюлозы.

Тип сорбента	$\Gamma_{\text{макс}}$ , ммоль/г	$K$ , л/ммоль	$R$
AУ1	1.5	2.1	0.982
AУ1+4%САЦ	1.3	1.5	0.984
AУ1+8%САЦ	1.8	0.3	0.983
AУ4	0.7	13.0	0.892
AУ4+8%САЦ	0.9	0.6	0.977

Показано, что на активированном угле, синтезированном из лигнина, изотерма адсорбции имеет S-образный вид, в то время как на СКТ-3 вид изотермы близок к ленгмюровскому. После промывки углей от несвязанного САЦ их заливали раствором N-лаурилсаркозината натрия и термостатировали при 25°C. Установлено, что через неделю на активированном угле остается около 50% САЦ и при смене раствора ПАВ САЦ не десорбируется.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью меченных тритием соединений показано, что адсорбция анионных ПАВ на активированных углях имеет вид изотермы Ленгмюра. Адсорбция на активированных углях, полученных из лигнина, выше, чем на промышленных образцах, несмотря на то, что образцы схожи по своей пористости и удельной поверхности. Отметим, что в данной работе адсорбционные эксперименты проводили в течение длительного времени (7 суток), в то время как в других работах исследование проводится в течение нескольких часов. Известно, что образование пены может препятствовать процессу адсорбции [7]. В случае долгосрочного эксперимента этот эффект отсутствует.

Дополнительное адсорбционное модифицирование поверхности угля сульфатом ацетата целлюлозы не привело к увеличению максимальной адсорбции, но способствовало лучшему удерживанию ПАВ на сорбенте. При этом сам модификатор частично десорбируется в присутствии анионных ПАВ.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госзадания № 122030200324-1. Решение задач ядерной энергетики и безопасности окружающей среды, а также диагностика материалов с использованием ионизирующих излучений.

## СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Asghar A., Khan Z., Maqbool N. et al.* Comparison of adsorption capability of activated carbon and metal doped TiO<sub>2</sub> for geosmin and 2-MIB removal from water // *Journal of Nanomaterials*. 2015. V. 2015. P. 2. <https://doi.org/10.1155/2015/479103>
2. *Paulino R., Tamburic B., Stuetz R.M. et al.* Critical review of adsorption and biodegradation mechanisms for removal of biogenic taste and odour compounds in granular and biological activated carbon contactors // *Journal of Water Process Engineering*. 2023. V. 52. P. 103518. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103518>
3. *Sato S., Yoshihara K., Moriyama K. et al.* Influence of activated carbon surface acidity on adsorption of heavy metal ions and aromatics from aqueous solution // *Applied Surface Science*. 2007. V. 253. № 20. P. 8554–8559. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.04.025>
4. *Ahn C.K., Park D., Woo S.H. et al.* Removal of cationic heavy metal from aqueous solution by activated carbon impregnated with anionic surfactants // *Journal of Hazardous Materials*. 2009. V. 164. № 2–3. P. 1130–1136. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.036>
5. *Heidarinejad Z., Dehghani M.H., Heidari M. et al.* Methods for preparation and activation of activated carbon: A review // *Environmental Chemistry Letters*. 2020. V. 18. № 2. P. 393–415. <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00955-0>
6. *Yin C.Y., Aroua M.K., Daud W.M.A.W.* Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions // *Separation and Purification Technology*. 2007. V. 52. № 3. P. 403–415. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.06.009>
7. *Lee W., Yoon S., Choe J.K. et al.* Anionic surfactant modification of activated carbon for enhancing adsorption of ammonium ion from aqueous solution // *Science of the Total Environment*. 2018. V. 639. P. 1432–1439. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.250>
8. *Eriksson E., Auffarth K., Eilersen A.M. et al.* Household chemicals and personal care products as sources for xenobiotic organic compounds in grey wastewater // *Water SA*. 2003. V. 29. № 2. P. 135–146. <https://doi.org/10.4314/wsa.v29i2.4848>
9. *Wu S.H., Pendleton P.* Adsorption of anionic surfactant by activated carbon: Effect of surface chemistry, ionic strength, and hydrophobicity // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2001. V. 243. № 2. P. 306–315. <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7905>
10. *Bindes M.M.M., Franco M.R.* Surfactant removal from aqueous solutions onto activated carbon using UV spectroscopy // *Desalination and Water Treatment*. 2015. V. 56. № 11. P. 2890–2895. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.963157>
11. *Reemtsma T., Weiss S., Mueller J. et al.* Polar pollutants entry into the water cycle by municipal wastewater: A European perspective // *Environmental Science and Technology*. 2006. V. 40. № 17. P. 5451–5458. <https://doi.org/10.1021/es060908a>
12. *Shreya, Verma A.K., Dash A.K. et al.* Removal of surfactants in greywater using low-cost natural adsorbents: A review // *Surfaces and Interfaces*. 2021. V. 27. P. 101532. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101532>
13. *Орлова А.О., Лизунова Г.М., Зорин А.Д.* Определение содержания анионных и неионных поверхностно-активных веществ в синтетических моющих средствах при помощи жидкостных ионоселективных электродов // *Аналитика и контроль*. 2004. V. 8. № 2. P. 131–136.
14. *Pal A., Pan S., Saha S.* Synergistically improved adsorption of anionic surfactant and crystal violet on chitosan hydrogel beads // *Chemical Engineering Journal*. 2013. V. 217. P. 426–434. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.120>
15. *Савицкая Т.А., Невар Т.Н., Цыганкова Н.Г. и др.* Сорбенты на основе активированного угля и гидролизного лигнина: структура, свойства, применение // *Свиридовские чтения / Ред. Ивашкевич О.А.* Минск: БГУ, 2015. P. 132–143.
16. *Gubarev A.S., Okatova O.V., Kolbina G.F. et al.* Conformational characteristics of cellulose sulfoacetate chains and their comparison with other cellulose derivatives // *Cellulose*. 2023. V. 30. № 3. P. 1355–1367. <https://doi.org/10.1007/s10570-022-05000-y>
17. *Badun G.A., Chernysheva M.G., Ksenofontov A.L.* Increase in the specific radioactivity of tritium-labeled compounds obtained by tritium thermal activation method // *Radiochimica Acta*. 2012. V. 100. № 6. P. 401–408. <https://doi.org/10.1524/ract.2012.1926>
18. *Бадун Г.А., Чернышева М.Г.* Метод термической активации трития. Особенности применения, современные достижения и дальнейшие перспективы развития // *Радиохимия*. 2023. V. 65. № 2. P. 158–171. <https://doi.org/10.31857/S0033831123020053>
19. *Гриншпан Д.Д., Цыганкова Н.Г., Савицкая Т.А. и др.* Способ получения активированного мезопористого угля из лигнинсодержащего сырья. Патент ЕА 039799. Беларусь: Евразийское патентное ведомство. 2022. P. 1–7.

- <http://www.eapatis.com/Data/EATXT/eapo2022/PDF/039799.pdf>
20. *Савицкая Т.А.* Новые композиционные материалы на основе природных полимеров: целлюлозы, хитина, крахмала и лигнина. Дисс... докт. хим.наук. 02.00.06. Белорусский государственный университет Учреждение Белорусского государственного университета “Научно-исследовательский институт физико-химических проблем”, 2021. 1–359 р.
21. *Ланин С.Н., Банных А.А., Виноградов А.Е. и др.* Адсорбционные свойства оксида алюминия, модифицированного наночастицами палладия, золота и оксида церия // Журнал физической химии. 2016. V. 90. № 7. P. 1047–1053. <https://doi.org/10.7868/S0044453716070177>
22. *Badun G.A., Chernysheva M.G., Tyasto Z.A. et al.* A new technique for tritium labeling of humic substances // *Radiochimica Acta*. 2010. V. 98. № 3. P. 161–166. <https://doi.org/10.1524/ract.2010.1695>
23. *Абрамзон А.А.* Поверхностно-активные вещества: Свойства и применение. 2-е изд. Л.: Химия, 1981. 304 р.
24. *Semyanova D.V.* Synergistic effect of a combination of collectors in adsorption at gas-liquid interface // *Interexpo GEO-Siberia*. 2021. V. 2. № 4. P. 116–122. <https://doi.org/10.33764/2618-981x-2021-2-4-116-122>

УДК 544.77

## МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ СИНТЕТИЧЕСКОГО ВАЛЛЕРИИТА НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА: РОЛЬ СПЕЦИФИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ И ДЗЕТА-ПОТЕНЦИАЛА

© 2024 г. А. А. Карачаров<sup>1, \*</sup>, М. Н. Лихацкий<sup>1</sup>, Р. В. Борисов<sup>1, 3</sup>, Е. В. Томашевич<sup>1</sup>,  
С. А. Воробьев<sup>1</sup>, С. М. Жарков<sup>2, 3</sup>

<sup>1</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ “Красноярский научный центр СО РАН”,  
Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 Россия

<sup>2</sup>Институт физики СО РАН, ФИЦ “Красноярский научный центр СО РАН”,  
Академгородок, 50/38, Красноярск, 660036 Россия

<sup>3</sup>Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

\*e-mail: antonkaracharov@ya.ru

Поступила в редакцию 28.09.2023 г.

После доработки 09.11.2023 г.

Принята к публикации 11.11.2023 г.

Слоистые 2D-материалы, свойства которых могут радикально отличаться от характеристик трехмерных прекурсоров, имеют огромное теоретическое и прикладное значение. Недавно, с использованием простой методики автоклавного синтеза, нами получен слоистый 2D-материал – аналог природного минерала валлериита, в котором квазимоноатомные Cu–Fe–S листы перемежаются с бруситоподобными. Особенности электронной структуры таких материалов позволяют предлагать их как новый материал для широкого спектра приложений, таких как (электро)фотокатализ, высокоемкостные источники тока и т. п. В настоящей работе нанокompозитные материалы получены путем иммобилизации наночастиц золота (НЧЗ) из цитратных гидрозолей на поверхности синтетических валлериитов, различающихся составом гидроксидных слоев, определяющих поверхностную плотность заряда. По данным рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгеновского энергодисперсионного микроанализа и картин микродифракции электронов, золото, иммобилизованное на нанохлопьях валлериита с латеральными размерами 150–200 нм и толщиной десятки нм, представлено в форме отдельно расположенных сферических металлических НЧ со средним диаметром 11 нм; небольшое число агрегатов указывает на высокое сродство НЧЗ к поверхности минералов. Количество закрепленного золота на поверхности всех синтетических валлериитов одинаково, около 0.2 отн.%, что связано с одновременно протекающей сорбцией свободных цитрат-ионов, находящихся в гидрозолях НЧЗ, которые, как показали измерения дзета-потенциала, заряжают поверхность всех исследованных образцов синтетических валлериитов до примерно одинаковой отрицательной величины –40 мВ. Показано, что иммобилизация НЧЗ, согласно РФЭС данным, значительно снижает содержание магния и кислорода на поверхности синтетических валлериитов, за счет разрушения/растворения части бруситного слоя, а также снижается количество Fe<sup>3+</sup>, связанного с ОН-группами, и одновременно растет доля Fe<sup>3+</sup>-О соединений. Сохранение слоистой структуры валлериитов после иммобилизации НЧЗ подтверждено методом ПЭМ.

*Ключевые слова:* синтетические валлерииты, наночастицы золота, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, дзета-потенциал.

DOI: 10.31857/S0023291224010064

### ВВЕДЕНИЕ

Благодаря развитой поверхности и широкому набору электронных, магнитных, оптических, каталитических и др. свойств двумерные материалы представляют острый интерес [1–4]. Семейство 2D-материалов, помимо графена, представлено

халькогенидами переходных металлов, карбидами и нитридами металлов (т.н. MXenes), двойными слоистыми гидроксидами (LDH) Mg, Al, Fe и др., причем в последних квазиатомные слои удерживаются вандерваальсовыми силами [5–18]. Недавно нами получен новый перспективный тип

смешанно-слоистых материалов, подобных по структуре валлерииту и тоцилиниту, найдены необычные оптические и магнитные свойства [20–22]. Был изучен эффект допирования (модификации) как Mg-гидроксидного (бруситного) слоя литием или алюминием, так и одновременно сульфидного и бруситного слоев (Co, Cr, Ni), и показано, что ширину запрещенной зоны и плотность состояний вблизи потолка валентной зоны можно регулировать, варьируя природу и концентрацию допанта/модификатора [23, 24].

Генерация электрон-дырочных пар имеет принципиальное значение для ряда приложений, в первую очередь для фотокатализа [25–27]. Имеется множество работ, в которых для улучшения эффективности фотокатализатора применяли композиты полупроводниковых частиц с наночастицами металлов [28–35]. Описан ряд механизмов усиления эффективности фотокатализатора композитного типа, среди которых чаще всего называют увеличение времени жизни электрон-дырочных пар путем захвата носителей заряда металлическими частицами [31, 32, 36–38].

Наночастицы золота (НЧЗ) благодаря наличию ряда уникальных физических и химических свойств находят применение в различных областях катализа, аналитики (химические сенсоры, тест-системы), биомедицинских приложениях (биомаркеры, переносчики биологически активных препаратов) и др. [25, 39–45]. Начиная с пионерских работ Харуты с сотр., показавших высокую каталитическую активность НЧЗ, осажденных на поверхность  $\text{TiO}_2$  в реакциях низкотемпературного окисления CO, интерес к получению и изучению таких катализаторов на основе НЧЗ только растет [45, 46]. На сегодня иммобилизацию НЧЗ на оксидные носители широко используют для изготовления гибридных материалов для гетерогенного катализа, включая (электро)фотокатализ, производства сенсоров для анализа различных сред и др. [26, 46–50]. Существующие методики синтеза гибридных золотосодержащих материалов включают метод соосаждения, аморфного сплавления, осаждение НЧЗ из коллоидных растворов, соосаждение  $\text{Au}(\text{OH})_3$  с оксидами и гидроксидами металлов и методом химического осаждения [26, 46, 48–50]. Недавно было показано, что спонтанное осаждение золота на оксиды меди (II) и железа (III) (гематит) из водных растворов, содержащих жидкие промежуточные продукты реакции восстановления  $\text{HAuCl}_4$  сульфидом натрия, взятых в мольном отношении 1:3, существенно выше, чем из исходного раствора  $\text{HAuCl}_4$  [51].

Природа носителя, используемого в получении композитных материалов, содержащих НЧЗ, оказывает существенное влияние на их физико-химические свойства и, следовательно, в значительной степени определяет их области применения

[27]. Помимо  $\text{TiO}_2$  и других оксидов *d*-металлов в качестве субстратов, для иммобилизации НЧЗ используют материалы на основе углерода (активированный уголь, терморасширенный углерод и др.) либо обладающие полупроводниковыми свойствами, например, сульфиды и др. халькогениды металлов [28–32, 52–54]. Более того, осаждение НЧЗ на полупроводниковых субстратах вызывает изменение положения валентной зоны и зоны проводимости, позволяя регулировать ширину запрещенной зоны материала носителя и его оптические свойства, в частности частоту локального поверхностного плазмонного резонанса, тем самым повышая его эффективность в реакциях (электро)фотокатализа, фотодegradации органических веществ в присутствии кислорода и многих других плазмон-опосредованных химических реакциях [31], а также преобразовании солнечной энергии [34–38, 55–58]. Таким образом, материалы типа валлериита с хорошо настраиваемыми и контролируемые свойствами путем варьирования их состава, размеров, морфологии (нано) частиц и других факторов, могут стать новым классом 2D-материалов с широким спектром потенциальных применений.

Цель настоящей работы – изучить влияние добавок алюминия и/или лития на поверхностные свойства образцов синтетического валлериита (дзета-потенциал, химический состав) и иммобилизацию наночастиц золота из коллоидных растворов. В задачи работы входило также исследовать влияние на величину дзета-потенциала частиц валлериита ряда факторов: числа промывок свежесинтезированных материалов, особенностей высушивания и измельчения с получением сухих порошков и др.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### *2.1. Реактивы, использованные для синтеза валлериита и наночастиц золота*

Для синтеза НЧЗ использовали следующие коммерческие реактивы: раствор золотохлористоводородной кислоты (ОАО “Красцветмет”, г. Красноярск) с концентрацией 0.025 М, стабилизированный 1 М HCl, растворы цитрата тринатрия (0.05 М) и гидроксида натрия (0.1 М). Все растворы готовили из реактивов классификации не ниже “ч.д.а.”.

Гидротермальный синтез валлериитов проводили с использованием коммерческих реактивов:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 25% водный раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Все реактивы имели квалификацию не ниже “х.ч.”.

Во всех экспериментах для приготовления растворов и промывки образцов использовали

деионизированную воду с сопротивлением не выше 18 МОм·см (Milli-Q, MilliPore).

## 2.2. Методики синтеза

### 2.2.1. Методика автоклавного синтеза валлериита

Автоклавная методика получения чистых сульфидно-гидроксидных материалов подробно описана в нашей работе [23]. В настоящей работе методика была несколько модифицирована с целью упрощения процедуры синтеза. В кварцевый стаканчик помещали рассчитанные (табл. 1) навески сульфатов железа и меди в нужном стехиометрическом соотношении (1:1), растворяли их в минимальном количестве деионизированной воды, и раствор переносили во фторопластовую пробирку, в которую добавляли свежеприготовленный насыщенный раствор сульфида натрия. Для приготовления насыщенного раствора использовали  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  15 ммоль (3.6 г), который растворяли в минимальном количестве деионизированной воды (5–8 мл). После смешивания реагентов фиксировали образование черного осадка, характерного для сульфидов указанных металлов. Параллельно в стаканчике получали осадок гидроксида магния или смеси гидроксидов магния, алюминия, и/или лития, осажая их 25% раствором гидроксида аммония до pH 10–11. Затем переносили во фторопластовую пробирку, воздушную фазу в пробирке замещали аргоном. Вкладыш из фторопласта помещали в кожух из нержавеющей стали и герметизировали. Реакционную смесь нагревали в автоклаве до 160°C при постоянном перемешивании. Время термостатирования составляло 50 ч, после чего автоклав охлаждали, осадок черного цвета отделяли с использованием ультрацентрифуги CR4000 (Centurion Scientific, UK) при 4000 об./мин в течение 15 мин. Осадок промывали 5 раз путем редиспергирования в деионизированной воде с последующим центрифугированием. На каждой стадии очистки проводили измерения величины дзета-потенциала.

Осадки сушили при температуре 30°C на воздухе в течение 3 суток и перетирали в агатовой ступке. После чего проводили исследования физико-химическими методами.

### 2.2.2. Получение коллоидного раствора наночастиц золота

Синтез наночастиц золота проводили методом цитратного восстановления Au(III) из раствора золотохлористоводородной кислоты  $\text{HAuCl}_4$  цитрат-ионами при нейтральном значении pH (т.н. метод Туркевича) [59–61]. Типичная методика синтеза включала нагрев 33 мл 0.3 мМ раствора  $\text{HAuCl}_4$  на водяной бане до 75°C, с последующим быстрым прибавлением 5 мл 0.01 М раствора

NaOH и 0.610 мл 0.01 М раствора цитрата натрия. Далее полученный раствор продолжали держать на водяной бане при 75°C (около 30 мин) до тех пор, пока раствор не приобретал рубиново-красный цвет, что указывало на формирование конечных сферических наночастиц золота со средним диаметром  $21 \pm 10$  нм и величиной дзета-потенциала –35 мВ [59].

### 2.3. Иммунизация наночастиц золота на валлериит

Для иммунизации наночастиц золота брали навеску массой 5 мг сухого порошка валлериита и редиспергировали в небольшом, около 1 мл, объеме воды с применением УЗ-ванны “Сапфир” УЗВ-1,3 (Сапфир, Россия) при частоте 35 кГц и мощности 50 Вт, в течение 3 мин. К полученной суспензии прибавляли 30 мл золя НЧЗ. Сорбцию вели при постоянном перемешивании на магнитной мешалке в течение 45 мин. Затем осадок отделяли от маточного раствора центрифугированием при 4000 об./мин в течение 8 мин с использованием ультрацентрифуги CR4000 (Centurion Scientific, Великобритания). Полученный осадок промывали 3 раза путем редиспергирования в деионизированной воде с последующим центрифугированием при 5000 об./мин.

## 2.4. Характеризация образцов

### 2.4.1. Измерение дзета-потенциала

Для определения величины дзета-потенциала на каждой стадии очистки образцов валлериита отбирали 0.5 мл суспензии, диспергировали в 50 мл водного раствора KCl с концентрацией 5 мМ, служившим фоновым электролитом, и измеряли дзета-потенциал частиц на анализаторе размеров частиц и дзета-потенциала Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, UK) при угле рассеивания 173° в ячейке из поликарбоната с Pd электродами (DTS 1070) при 25°C.

В случае высушенных образцов валлериита для измерения дзета-потенциала 0.5 мг осадка предварительно редиспергировали с использованием УЗ-ванны “Сапфир” УЗВ-1,3 (35 кГц, 50 Вт см<sup>-2</sup>, 3 мин) в 50 мл 1 мМ раствора KCl, в том числе с добавкой цитрата натрия.

### 2.4.2. Методика определения соотношения металлов в валлериите

Соотношение металлов (Fe, Cu, Mg) в образцах определяли атомно-абсорбционным анализом на спектрометре AAnalyst-400 (Perkin Elmer, США). Для этого навеску материала массой 10 мг (взвешенную с точностью до 0.01 мг) растворяли при нагревании в 6 М соляной кислоте (изотермически

**Таблица 1.** Мольные соотношения прекурсоров для синтеза образцов

Образцы валлериита	Количество прекурсоров, ммоль					
	Fe	Cu	Mg	Al	Li	Na <sub>2</sub> S
VL_1	2.0	2.0	2.0	-	-	15
VL_2 (допированный Al)	2.0	2.0	2.0	0.5	-	15
VL_3 (допированный Li)	2.0	2.0	2.0	-	0.5	15
VL_4 (допированный Al и Li)	2.0	2.0	2.0	0.5	0.5	15

перегранный) с добавлением пероксида водорода до полного растворения. Раствор переносили в мерную колбу, доводили до метки деионизированной водой и анализировали. Содержание Al и Li в растворе определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой MS-ICP на приборе 7500a (Agilent, США). Расчет мольных соотношений металлов проводили относительно железа.

#### 2.4.3. Просвечивающая электронная микроскопия

Микрофотографии просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгеновский энергодисперсионный микроанализ (EDS) и картины микродифракции электронов от выбранных участков (SAED) были получены с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM 2100 (JEOL, Япония) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Подготовка образца для исследования включала диспергирование небольшого количества влажной пасты в дистиллированной воде с помощью ультразвука в течение 30 мин. Каплю полученной суспензии наносили на ультратонкую углеродную пленку EMCN Formvar на медной сетке (Zhejiang, China) на 10 сек, затем каплю удаляли фильтровальной бумагой.

#### 2.4.4. Рентгенофотоэлектронная спектроскопия

Фотоэлектронные спектры записывали с использованием спектрометра SPECS (SPECS GmbH, Германия), оснащенного полусферическим энергоанализатором PNOIBOS 150 MCD9, при возбуждении монохроматизированным излучением рентгеновской трубки с алюминиевым анодом (Al K $\alpha$  1486.7 эВ), мощность 180 Вт, напряжение на трубке 12.5 кВ. Давление в аналитической камере около 10<sup>-9</sup> мБар. Обзорные спектры записывали с шагом 0.5 эВ при энергии пропускания энергоанализатора 20 эВ; линии отдельных элементов (спектры высокого разрешения) снимали с шагом 0.05 эВ при энергии пропускания 8 эВ. В качестве внутреннего стандарта для учета электростатической подзарядки использовалась линия C 1s слоя углеродных загрязнений с энергией связи (ЭС) 284.7 эВ. Атомные концентрации элементов

определяли по обзорным спектрам с учетом эмпирических коэффициентов чувствительности [62] из базы данных программного пакета CasaXPS (version 2.3.16, Casa Software, Teignmouth, UK).

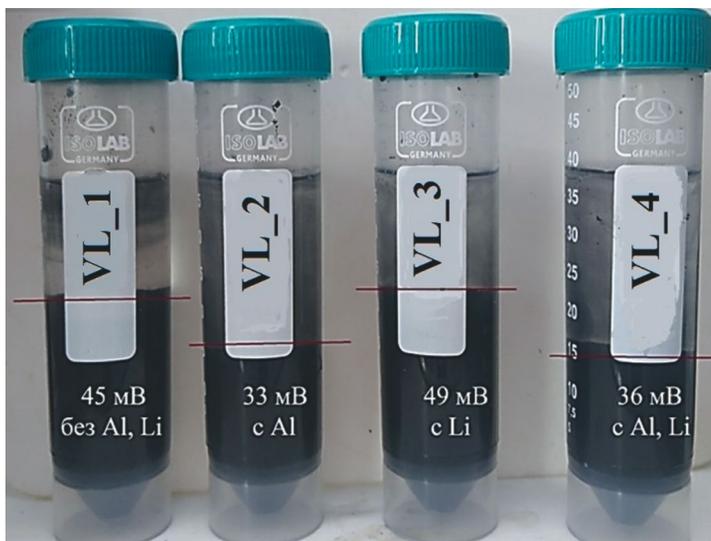
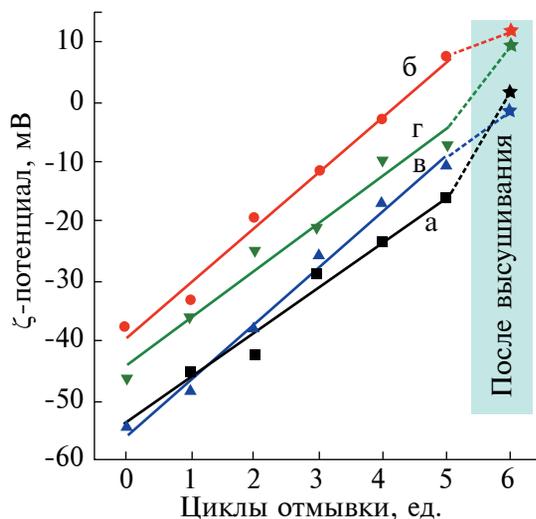
Разложение линий элементов на спектрах высокого разрешения выполняли с помощью программы CasaXPS, используя Гаусс–Лоренцовскую форму линии после вычитания фона по Ширли. Спектры Fe 2p аппроксимировали тремя наборами мультиплетных линий (четыре узких линии и одна более широкая, отвечающая спутнику встряски) для катионов Fe<sup>3+</sup>, связанных с гидроксид-, оксид- и с сульфид-анионами; учитывались также возможные вклады Fe<sup>2+</sup> [63]. Полосы S 2p<sub>3/2,1/2</sub> и Au 4f<sub>7/2,5/2</sub> аппроксимировали после вычитания фона по Ширли дублетными линиями с использованием функции Войта со спин-орбитальным расщеплением 1.19 и 3.67 эВ и отношением площадей 0.5 и 0.75 соответственно. Важно отметить, что из-за наложения 2s линии Mg на Au 4f<sub>5/2</sub> дублетную компоненту 4f линии Au, количество золота и разложение на компоненты проводили, ориентируясь на форму и интенсивность второй дублетной компоненты Au 4f<sub>7/2</sub>.

Образцы для исследований методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) в виде влажных паст наносили с помощью шпателя однородным слоем на поверхность титановой пластинки и подсушивали на воздухе. Затем образец переносили в шлюзовую камеру спектрометра для полного высыхания.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 3.1. Измерения дзета-потенциала свежесинтезированных образцов

Последовательная промывка свежесинтезированных валлериитов, согласно измерениям величины дзета-потенциала (рис. 1), приводит к значительному уменьшению по модулю его величины, что, видимо, связано с удалением фоновых ионов как из раствора, так и с поверхности валлериита. При отмывке обнаружено существенное уменьшение отрицательного значения дзета-потенциала. После пятой промывки положительное значение



**Рис. 1.** Зависимость изменения величины зета-потенциала от числа промывок (слева) для свежесинтезированных образцов чистого (а) и допированных алюминием (б), литием (в) и смесью лития с алюминием (г) валлериитов. Приведены величины зета-потенциалов образцов валлериитов после высушивания и последующего редиспергирования в 0.05 М растворе KCl. Справа представлена фотография синтезированных материалов после первой промывки деионизированной водой. Время отстаивания 5 мин. Красными линиями указаны границы осветления. Приведенные значения зета-потенциалов измерены по методике, описанной в экспериментальной части.

дзета-потенциала (+7.8 мВ) наблюдается только для образца валлериита, допированного алюминием. Уменьшение по модулю величины зета-потенциала свидетельствует об уменьшении агрегативной устойчивости получаемых суспензий и увеличении скорости их расслоения, что наглядно продемонстрировано на представленной фотографии (рис. 1). Допирование валлериита алюминием приводит к смещению величины зета-потенциала в положительную область, а добавка лития практически не оказывает эффекта в сравнении с чистым валлериитом. Достижение максимального положительного зета-потенциала валлериита, допированного алюминием, в результате пятикратной отмывки связано, по-видимому, с самой легкой десорбцией анионных адсорбатов (гидросульфид-, ди- и полисульфид-ионов, а также кислородсодержащих анионов) с поверхности гидроксидного слоя, который, как становится ясно после анализа литературных значений изоэлектрических точек двойных слоистых гидроксидов [64], должен демонстрировать наименьшее положительное значение поверхностной плотности заряда в ряду изученных валлериитов и, таким образом, слабее удерживать слой противоионов.

Высушивание паст валлериитов с получением сухих образцов, как видно из данных рис. 1, приводит к изменению величины их зета-потенциала, измеренной в тех же условиях. Величина зета-потенциала становится положительной для всех образцов, кроме валлериита, допированного литием, (-1.7 мВ). Наблюдаемые изменения

дзета-потенциала в процессе высушивания связаны, по всей видимости, с процессами агрегации частиц, а также, возможно, с окислением поверхностных сульфидных слоев валлериита [19, 23, 24].

По всей видимости, сдвиг зета-потенциала в положительную область для образцов валлериита, особенно для сухих порошков, будет способствовать закреплению (сорбции) на их поверхностях наночастиц золота, имеющих отрицательный зета-потенциал (в среднем -35 мВ). При этом необходимо учитывать, что в коллоидных растворах помимо металлических наночастиц золота присутствуют другие ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ , особенно цитрат-ионы и продукты окисления цитрата, который берется в трехкратном избытке по отношению к  $\text{HAuCl}_4$ .

### 3.2. Состав и строение синтезированных материалов

Соотношение металлов (Fe, Cu, Mg) в синтезированных образцах, определенных атомно-абсорбционным анализом, представлено в табл. 2.

Отметим, что брутто-состав не позволяет определить, в каких слоях находятся металлы, однако явно указывает, что соотношение железа, меди и магния в образцах достаточно хорошо коррелирует с исходным. Алюминий и литий, по всей видимости, входят в структуру материала лишь частично. Содержание серы в образцах не определяли.

**Таблица 2.** Мольное соотношение металлов в сульфидно-гидроксидных материалах

Образцы валлериита	Мольное соотношение металлов				
	Fe	Cu	Mg	Al	Li
VL_1	2.0	1.95	1.97	н/о	н/о
VL_2 (допированный Al)	2.0	1.98	1.95	0.15	н/о
VL_3 (допированный Li)	2.0	1.96	1.94	н/о	0.18
VL_4 (допированный Al и Li)	2.0	1.98	1.92	0.12	0.21

**Таблица 3.** Поверхностные концентрации элементов для образцов валлериита до (незакрашенные столбцы) и после сорбции НЧЗ (закрашенные столбцы)

Образцы валлериита	Концентрация (ат.%)													
	Cu		Fe		O	C		S		Mg		Au		
VL_1	9.4	7.1	6.8	7.1	46	29.8	11.9	35.9	15.6	14.5	10.4	8.7	-	0.17
VL_2 (допированный Al)	6.4	9.6	4.4	6.3	44.1	37.8	14.2	20.4	15.3	16.9	15.6	8.7	-	0.22
VL_3 (допированный Li)	6.1	14.1	5.3	6.6	46.3	31.9	13.9	15.3	14	22.7	14.4	9.2	-	0.22
VL_4 (допированный Al и Li)	7.3	11.3	5.1	5.2	45.7	36.7	11.5	13.4	15.9	23.3	14.5	9.8	-	0.26

В отличие от атомно-абсорбционного анализа, РФЭС спектроскопия является поверхностно чувствительным методом. В табл. 3 представлены данные для поверхностной концентрации элементов, рассчитанные по обзорным спектрам РФЭС, для образцов валлериита до и после их контакта с коллоидными растворами НЧЗ.

Из представленных данных видно, что НЧЗ на поверхности образцов валлериита закрепляются в небольшом количестве – наибольшая поверхностная концентрация золота 0.26 ат.%, оцененная по интенсивности линии Au  $4f_{7/2}$ , соответствует образцу валлериита, допированного алюминием и литием; наименьшая 0.17 ат.% – для образца чистого валлериита. Для образцов валлериитов, допированных либо алюминием, либо литием содержание золота одинаково и составляет 0.22 ат.%. Таким образом, нет четкой корреляции между величиной дзета-потенциала образцов валлериита и количеством закрепленного на их поверхностях золота в форме металлических наночастиц.

В изменении концентрации других элементов на поверхности образцов при сорбции НЧЗ можно выделить следующие закономерности (табл. 3). Сорбция НЧЗ вызывает для всех образцов уменьшение содержания на поверхности магния и кислорода, вероятно, вследствие частичного разрушения бруситного слоя, и рост содержания углерода за счет сорбции как свободных цитрат-ионов и продуктов их окисления, так и закрепленных на поверхности НЧЗ. Содержание железа увеличивается незначительно. Отметим, что для чистого

валлериита и допированного алюминием наблюдается небольшое снижение концентрации меди и серы на поверхности. В свою очередь, для допированного литием или смесью лития с алюминием, наоборот, происходит рост концентрации меди и серы, видимо, вследствие растворения части бруситного слоя.

РФЭС спектр Au  $4f$  (рис. 2) аппроксимируется одной дублетной линией с энергией связи компоненты Au  $4f_{7/2}$ , равной 84 эВ, соответствующего золоту в степени окисления 0. Таким образом, на поверхности образцов валлериитов по данным РФЭС золото закреплено в форме металлических наночастиц и не содержит других форм золота в промежуточных степенях окисления (рис. 2а, 2г, 2ж, 2к).

Разложение линии железа  $2p$  (рис. 2) проводили, используя три мультиплетных набора, состоящих из пяти линий, с максимумом первой линии при 708 эВ, 710 и 711–712 эВ для связанного с сульфид-, оксид- и гидроксид-анионами соответственно.

Подгонка спектров Fe  $2p$  для исходных минералов показывает, что железо в образцах связано в основном с сульфид- ( $\text{Fe}^{3+}\text{-S}$ ) и гидроксид-анионами ( $\text{Fe}^{3+}\text{-OH}$ ). Введение алюминия, как было уже нами показано ранее [23], снижает концентрацию  $\text{Fe}^{3+}\text{-OH}$  в гидроксидных слоях, в отличие от допирования литием, которое не изменяет содержание основных форм железа (III) в образце (рис. 2б, 2д). Сопоставляя результаты измерений дзета-потенциала образцов валлериита (разд. 3.1, рис. 1) с информацией о распределении форм

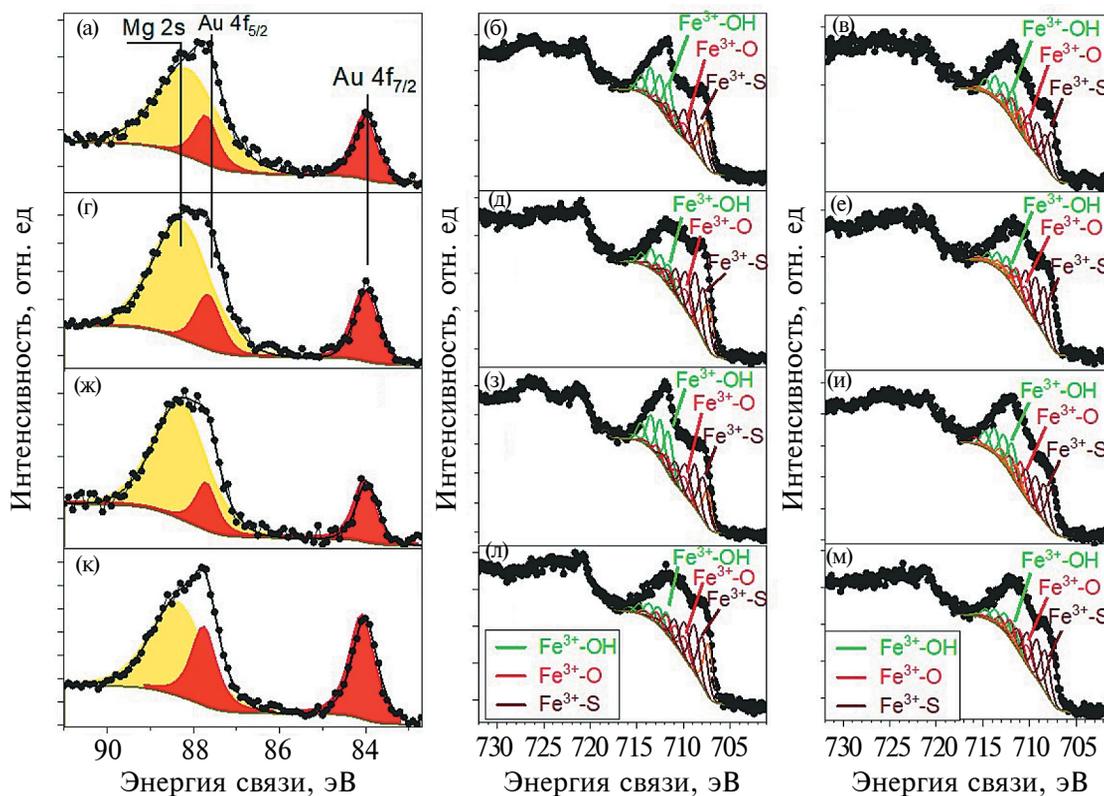


Рис. 2. РФЭС спектры линии  $Au\ 4f_{3/2,7/2}$  and  $Fe\ 2p_{3/2,1/2}$  образцов валлериита чистого (недопированного) (а, б, в) и допированного алюминием (г, д, е), литием (ж, з, и), литием и алюминием (к, л, м) до (б, д, з, л) и после (а, в, г, е, ж, и, к, м) сорбции НЧЗ из коллоидных растворов.

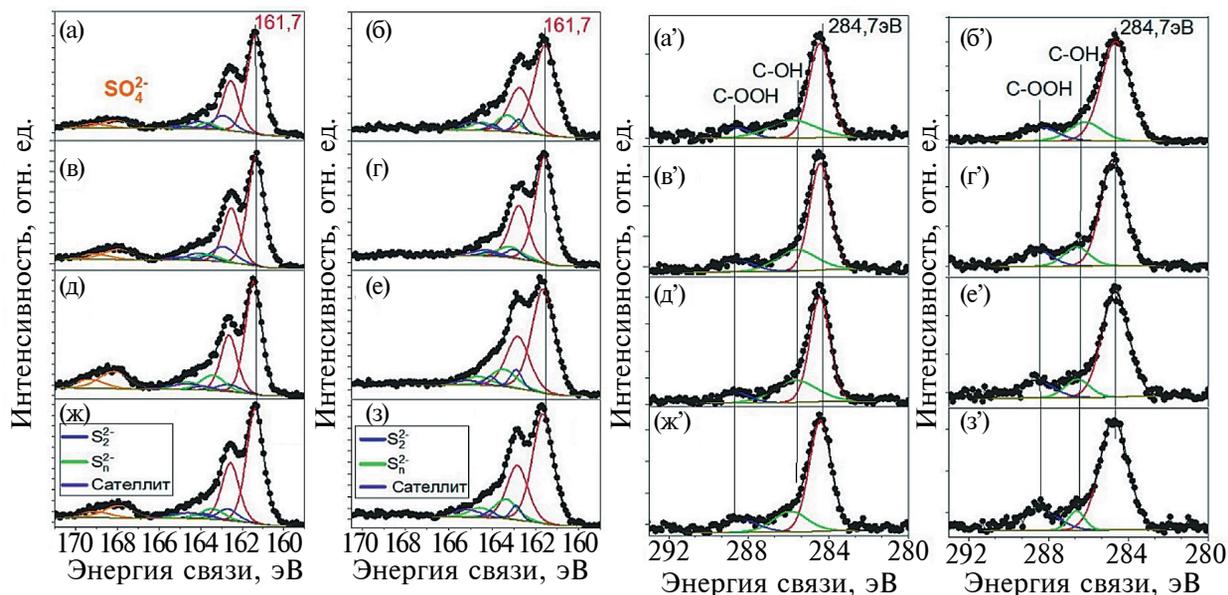
железа в гидроксидных слоях, полученной из данных РФЭС, можем заключить, что наружные слои образцов представлены бруситоподобными слоями, которые, в зависимости от вклада октаэдров  $Fe(3+)OH_6$ , в той или иной степени придают положительный дзета-потенциал поверхности образцов валлериита. Контакт с коллоидным раствором НЧЗ уменьшает содержание  $Fe^{3+}$ , связанного с гидроксид-анионами, особенно это заметно для чистого (недопированного) и допированного литием валлериитов (рис. 2б, 2в, 2д, 2е). Также происходит увеличение интенсивности компонент, отвечающих соединениям  $Fe(3+)$ , связанных с кислородом ( $Fe^{3+}-O$ ); содержание сульфидного железа практически не меняется (рис. 2б, 2в, 2д, 2е, 2з, 2и, 2м, 2л).

Согласно данным РФЭС, сорбция НЧЗ не влияет на форму линии  $Cu\ 2p$ ; а основной вклад (более 80% общей интенсивности пика) вносит компонента с энергией связи (ЭС)  $932.5 \pm 0.1$  эВ, отвечающая меди в степени окисления +1, связанной с серой. Кроме того, отсутствие спутников встряски (shake-up satellites) при 944–948 эВ в  $2p$  спектрах меди также подтверждает отсутствие в образцах валлериита меди в степени окисления +2 [65].

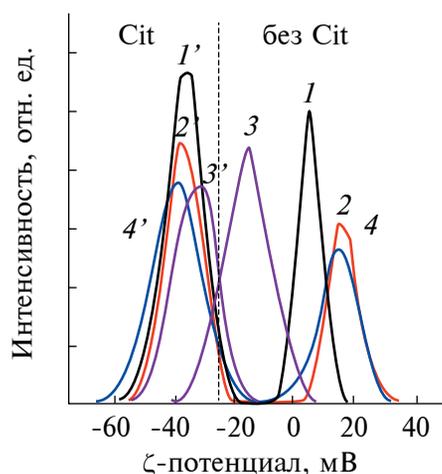
Как и в случае РФЭС спектров меди, линии кислорода  $1s$  образцов валлериита после сорбции на них НЧЗ не претерпевают существенных изменений. Единственное, что сорбция наночастиц золота вызывает незначительный рост вклада компоненты с ЭС 531.5 эВ, отвечающей кислороду в составе оксидов ( $O^{2-}$  соединений).

РФЭС спектры  $S\ 2p$  (рис. 3, рис. 3а–3з) исходных и после контакта с коллоидным раствором НЧЗ образцов валлериита содержат наиболее интенсивную дублетную компоненту (около 80% общей интенсивности линии) с энергией связи линии  $S\ 2p_{3/2}$   $161.7 \pm 0.1$  эВ, соответствующей сульфидной сере. Также присутствуют в значительном меньшем количестве компоненты ди- (ЭС 162.5 эВ) и полисульфидных (ЭС 163.5 эВ) форм серы. Для лучшей подгонки использовали дополнительную широкую линию с максимумом при 164.5 эВ, которая относится к спутнику встряски, появляющемуся вследствие переноса электронов на вакантные  $Fe\ 3d$  орбитали [63, 65–67].

В спектрах  $S\ 2p$  исходных образцов присутствует дублетная компонента с ЭС 169 эВ, отвечающая окисленной сере в составе сульфат-ионов, которая отсутствует в спектрах серы образцов валлериитов



**Рис. 3.** РФЭС спектры линии  $S 2p_{3/2,1/2}$  и  $C 1s$  образцов валлериита чистого (недопированного) (а, б, а', б') и допированного алюминием (в, е, в', е'), литием (ж, з, ж', з'), литием и алюминием (и, к, и', к') до (а, а', в, в', д, д', ж, ж') и после (б, б', г, г', е, е', з, з') сорбции НЧЗ из коллоидных растворов.



**Рис. 4.** Изменение дзета-потенциала сухих порошков до (кривые 1–4) и после (кривые 1'–4') сорбции цитрата натрия.

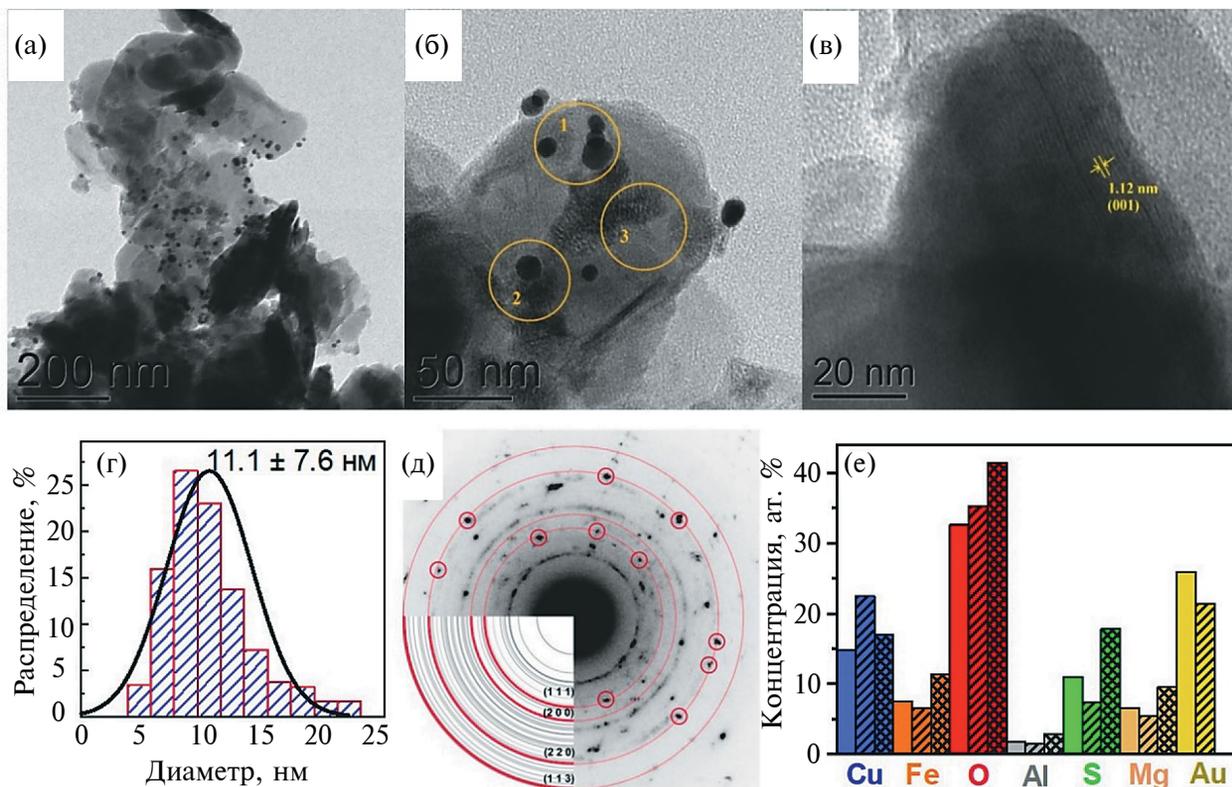
после их контакта с коллоидными растворами НЧЗ. Сульфат-ионы скорее всего удаляются с поверхности образцов на стадии отмывки паст после завершения сорбции НЧЗ. Интенсивности линий, отвечающих другим формам серы на поверхности образцов после сорбции НЧЗ, существенно не меняются.

РФЭС спектры линии  $C 1s$  (рис. 3а'–3з') могут быть хорошо подогнаны тремя компонентами: наиболее интенсивной с ЭС 284,7 эВ, соответствующей

связи углерода в составе углеводородных загрязнений, и менее интенсивными с ЭС 286 и 288 эВ, отвечающими углероду в составе  $C-OH$  и  $C-OOH$  групп соответственно.

Важно отметить, что после контакта образцов валлериитов с коллоидными растворами НЧЗ происходит рост содержания  $C-OOH$  групп на поверхности образцов (рис. 3б', 3г', 3е', 3з'). То есть в процессе иммобилизации НЧЗ параллельно происходит значительная сорбция цитрат-ионов, присутствующих в коллоидных растворах НЧЗ. Закрепление такого значительного количества цитрат-ионов может привести к смене знака дзета-потенциала частиц валлериитов с положительного на отрицательный и росту его величины в отрицательной области. Таким образом, будут нивелироваться различия в величинах дзета-потенциалов исходных частиц, и, следовательно, будет снижаться электростатическое притяжение отрицательно заряженных НЧЗ к поверхности минералов. В связи с этим были проведены измерения поверхностного дзета-потенциала порошков валлериитов после их редиспергирования в водном растворе  $KCl$  до и после добавления цитрат-ионов в концентрации  $3 \cdot 10^{-4}$  М. Результаты измерений представлены на рис. 4.

Как видно из рис. 4, сорбция цитрат-ионов кардинально меняет дзета-потенциал поверхности всех образцов валлериита, сдвигая его в отрицательную область и делая его практически одинаковым и равным  $-40$  мВ (рис. 4, кривые 1'–4'). Таким образом, исходная разница в значениях



**Рис. 5.** Характерные ПЭМ микрофотографии (а-в); г – гистограмма распределения НЧЗ по размерам; д – картина микродифракции электронов для образца валлериита, допированного алюминием, после осаждения НЧЗ из коллоидного раствора; е – данные рентгеновского энергодисперсионного микроанализа снятого с 3 участков, обозначенных на рисунке (б): участок № 1 – незаштрихованные столбцы, участок № 2 – одинарная штриховка, участок № 3 – двойная штриховка.

дзета-потенциала различно допированных образцов валлериита, которая могла бы влиять на сорбцию отрицательно заряженных НЧЗ, нивелируется сорбцией свободных цитрат-ионов, которые присутствуют даже в конечных коллоидных растворах НЧЗ. Тем не менее сорбция цитрат-ионов не препятствует закреплению НЧЗ на поверхности образцов валлериита в количестве, достаточном для получения нанокомпозитных материалов.

С целью изучения морфологии и характера закрепления наночастиц золота на поверхности валлериитов было проведено исследование образца синтетического валлериита, допированного алюминием, методом ПЭМ с получением картин микродифракции электронов от выбранных областей (SAED) и рентгеновским энергодисперсионным микроанализом (EDX) (рис. 5).

Согласно полученным данным ПЭМ, наночастицы золота в основном закреплены на поверхности валлериита в виде отдельно расположенных сферических наночастиц со средним диаметром 11 нм (рис. 5а–5г). Мы полагаем, что адсорбция преимущественно мелких наночастиц золота на

частицах валлериита обусловлена следующими факторами: во-первых, величина потенциального барьера для частиц меньшего радиуса ниже, поскольку, согласно ДЛФО [68, 69], сила взаимного отталкивания коллоидных частиц пропорциональна радиусу частицы. Во-вторых, частицы меньшего радиуса имеют более высокую частоту столкновений с другими частицами из-за более высокой подвижности в растворе при заданной температуре. Поскольку агрегация лиофобных золь термодинамически выгодна, их агрегативная устойчивость обусловлена исключительно кинетическим фактором, а значит, скорость агрегации напрямую зависит от частоты столкновений. В-третьих, доля координационно ненасыщенных атомов больше для частиц меньшего радиуса ввиду большой удельной поверхности.

Также на поверхности образцов присутствует небольшое число агрегатов, что указывает на хорошую адгезию НЧЗ к поверхности валлериита, которая препятствует их агрегированию в процессе сорбции из коллоидных растворов. Данные EDX подтверждают, что обнаруженные частицы образованы золотом (рис. 5е).

Расшифровка фотографий микродифракции электронов (SAED) показала наличие колец, характерных для валлериита, а также интенсивные рефлексы (точки), отвечающие кристаллической решетке металлического золота (рис. 5д).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что последовательная промывка свежесинтезированных образцов валлериитов приводит к уменьшению по модулю величины их поверхностного дзета-потенциала; процедура высушивания с получением сухих порошков минералов приводит к смене знака дзета-потенциала их поверхности с отрицательного на положительный либо уменьшению до значений, близких к нулю при последующем редиспергировании в водных средах, за исключением допированного литием образца валлериита.

Установлено, что введение алюминия в качестве допирующей добавки увеличивает величину положительного заряда поверхности валлериита за счет снижения содержания поверхностных  $\text{OH}^-$ -групп, в частности, происходит снижение доли  $\text{Fe}^{3+}$ , связанного с  $\text{OH}^-$ -группами из-за его вытеснения в сульфидный слой. Допирование литием оказывает обратный эффект, увеличивая содержания поверхностных  $\text{OH}^-$ -групп (доля  $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{OH}$  также растет) путем стабилизации бруситного слоя валлериита, тем самым повышая отрицательный дзета-потенциал его поверхности.

По данным РФЭС показано, что НЧЗ из коллоидных растворов закрепляются на поверхности всех образцов синтетических валлериитов примерно в равном количестве, около 0.2 отн.%, независимо от знака и величины дзета-потенциала исходной поверхности частиц валлериитов, что объясняется предшествующей сорбцией свободных цитрат-ионов и продуктов их окисления, которые вызывают зарядение поверхности минералов на примерно одинаковую величину  $-40$  мВ.

Иммобилизованные из коллоидных растворов НЧЗ на поверхности валлериитов, согласно данным ПЭМ, EDX, SAED и РФЭС, находятся в виде металлических наночастиц сферической формы со средним диаметром 11 нм, расположенных преимущественно по отдельности, что указывает на их хорошее сродство к поверхности синтетических минералов.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22–13–00321.

### СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### БЛАГОДАРНОСТИ

В работе было использовано оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КИЦ СО РАН. Электронно-микроскопические исследования проведены в ЦКП СФУ.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mikhlin Yu.L., Likhatski M.N., Borisov R.V. et al.* Metal chalcogenide–hydroxide hybrids as an emerging family of two-dimensional heterolayered materials: An early review // *Materials*. 2023. V. 16. № 19. P. 6381. <https://doi.org/10.3390/ma16196381>
2. *Urade A.R., Lahiri I., Suresh K.S.* Graphene properties, synthesis and applications: A review // *JOM*. 2023. V. 75. № 3. P. 614–630. <https://doi.org/10.1007/s11837-022-05505-8>
3. *Derakhshi M., Daemi S., Shahini P. et al.* Two-dimensional nanomaterials beyond graphene for biomedical applications // *Journal of Functional Biomaterials*. 2022. V. 13. № 1. P. 27. <https://doi.org/10.3390/jfb13010027>
4. *Long M., Wang P., Fang H., Hu W.* Progress, challenges, and opportunities for 2D material based photodetectors // *Advanced Functional Materials*. 2019. V. 29. № 18. P. 1803807. <https://doi.org/10.1002/adfm.201803807>
5. *Tiwari S.K., Sahoo S., Wang N., Huczko A.* Graphene research and their outputs: Status and prospect // *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*. 2020. V. 5. № 1. P. 10–29. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2020.01.006>
6. *Geim A.K., Grigorieva I.V.* Van der Waals heterostructures // *Nature*. 2013. V. 499. № 7459. P. 419–425. <https://doi.org/10.1038/nature12385>
7. *Xu M., Lian T., Shi M., Chen H.* Graphene-like two-dimensional materials // *Chem. Rev.* 2013. V. 113. № 5. P. 3766–3798. <https://doi.org/10.1021/cr300263a>
8. *Zhang K., Feng Y., Wang F. et al.* Two dimensional hexagonal boron nitride (2D-hBN): Synthesis, properties and applications // *Journal of Materials Chemistry C*. 2017. V. 5. № 46. P. 11992–12022. <https://doi.org/10.1039/C7TC04300G>
9. *Burch K.S., Mandrus D., Park J.* Magnetism in two-dimensional van der Waals materials // *Nature*. 2018. V. 563. № 7729. P. 47–52. <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0631-z>
10. *Guo Y., Zhou S., Zhao J.* Two-dimensional intrinsic ferromagnets with high Curie temperatures: Synthe-

- sis, physical properties and device applications // Journal of Materials Chemistry C. 2021. V. 9. № 19. P. 6103–6121.  
<https://doi.org/10.1039/D1TC00415H>
11. Cheng Y.-W., Dai J.-H., Zhang Y.-M., Song Y. Two dimensional, ordered, double transition metal carbides (MXenes): A new family of promising catalysts for the hydrogen evolution reaction // The Journal of Physical Chemistry C. 2018. V. 122. № 49. P. 28113–28122.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b08914>
  12. Kim H., Alshareef H.N. MXetronics: MXene-enabled electronic and photonic devices // ACS Materials Letters. 2020. V. 2. № 1. P. 55–70.  
<https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.9b00419>
  13. Gao M.-R., Xu Y.-F., Jiang J., Yu S.-H. Nanostructured metal chalcogenides: Synthesis, modification, and applications in energy conversion and storage devices // Chemical Society Reviews. 2013. V. 42. № 7. P. 2986–3017.  
<https://doi.org/10.1039/C2CS35310E>
  14. Monga D., Sharma S., Shetti N.P. et al. Advances in transition metal dichalcogenide-based two-dimensional nanomaterials // Materials Today Chemistry. 2021. V. 19. P. 100399.  
<https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100399>
  15. Du Z., Yang S., Li S. et al. Conversion of non-van der Waals solids to 2D transition-metal chalcogenides // Nature. 2020. V. 577. № 7791. P. 492–496.  
<https://doi.org/10.1038/s41586-019-1904-x>
  16. Gao T., Zhang Q., Li L. et al. 2D ternary chalcogenides // Advanced Optical Materials. 2018. V. 6. № 14. P. 1800058.  
<https://doi.org/10.1002/adom.201800058>
  17. He Z., Que W. Molybdenum disulfide nanomaterials: Structures, properties, synthesis and recent progress on hydrogen evolution reaction // Applied Materials Today. 2016. V. 3. P. 23–56.  
<https://doi.org/10.1016/j.apmt.2016.02.001>
  18. Pekov I.V., Yapaskurt V.O., Polekhovskiy Y.S. et al. Ekplexite (Nb, Mo)S<sub>2</sub>·(Mg<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)(OH)<sub>2+2x</sub>, kaskasite (Mo, Nb)S<sub>2</sub>·(Mg<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)(OH)<sub>2+2x</sub> and manganokaskasite (Mo, Nb)S<sub>2</sub>·(Mn<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)(OH)<sub>2+2x</sub>, three new valleriite-group mineral species from the Khibiny alkaline complex, Kola peninsula, Russia // Mineralogical Magazine. 2014. V. 78. № 3. P. 663–679.  
<https://doi.org/10.1180/minmag.2014.078.3.14>
  19. Mikhlin Y.L., Romanchenko A.S., Tomashevich E.V. et al. XPS and XANES study of layered mineral valleriite // Journal of Structural Chemistry. 2017. V. 58. P. 1137–1143.  
<https://doi.org/10.1134/S0022476617060105>
  20. Mikhlin Y.L., Likhatski M.N., Bayukov O.A. et al. Valleriite, a natural two-dimensional composite: X ray absorption, photoelectron and Mössbauer spectroscopy and magnetic characterization // ACS Omega. 2021. V. 6. № 11. P. 7533–7543.  
<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c06052>
  21. Михлин Ю.Л., Лихацкий М.Н., Романченко А.С. и др. Валлерититсодержащая руда Кингашского месторождения (Сибирь, Россия): Мессбауэровская и рентгенофотоэлектронная спектроскопия, термические и межфазные свойства // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2022. Т. 15. № 3. С. 303–317.
  22. Карачаров А.А., Борисов Р.В., Михлин Ю.Л. и др. Исследование возможности бактериального вскрытия синтетических валлерититсодержащих материалов // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2023. Т. 16. № 2. С. 300–311.
  23. Mikhlin Yu.L., Borisov R.V., Vorobyev S.A. et al. Synthesis and characterization of nanoscale composite particles formed by 2D layers of Cu–Fe sulfide and Mg-based hydroxide // Journal of Materials Chemistry A. 2022. V. 10. № 17. P. 9621–9634.  
<https://doi.org/10.1039/D2TA00877G>
  24. Likhatski M.N., Borisov R.V., Fetisova O. Yu. et al. Specificity of the thermal stability and reactivity of two-dimensional layered Cu–Fe sulfide–Mg-based hydroxide compounds (Valleriites) // ACS Omega. 2023. V. 8. № 39. P. 36109–36117.  
<https://doi.org/10.1021/acsomega.3c04274>
  25. Lee M., Amaratunga P., Kim J., Lee D. TiO<sub>2</sub> nanoparticle photocatalysts modified with monolayer-protected gold clusters // The Journal of Physical Chemistry C. 2010. V. 114. № 43. P. 18366–18371.  
<https://doi.org/10.1021/jp106337k>
  26. Haruta M. Gold as a novel catalyst in the 21st Century: Preparation, working mechanism and applications // Gold Bulletin. 2004. V. 37. № 1–2. P. 27–36.  
<https://doi.org/10.1007/BF03215514>
  27. Campbell C.T., Sharp J.C., Yao Y.X. et al. Insights into catalysis by gold nanoparticles and their support effects through surface science studies of model catalysts // Faraday Discussions. 2011. V. 152. P. 227–239.  
<https://doi.org/10.1039/C1FD00033K>
  28. Linic S., Chavez S., Elias R. Flow and extraction of energy and charge carriers in hybrid plasmonic nanostructures // Nature Materials. 2021. V. 20. P. 916–924.  
<https://doi.org/10.1038/s41563-020-00858-4>
  29. Sandroni M., Wegner K.D., Aldakov D, Reiss P. Prospects of chalcopyrite-type nanocrystals for energy applications // ACS Energy Letters. 2017. V. 2. № 5. P. 1076–1088.  
<https://doi.org/10.1021/acsenerylett.7b00003>
  30. Spear N.J., Hallman K.A., Hernández-Pagán E.A. et al. Enhanced broadband and harmonic upconversion from coupled semiconductor and metal nanoparticle films // ACS Applied Nano Materials. 2020. V. 3. № 4. P. 3144–3150.  
<https://doi.org/10.1021/acsanm.0c00064>
  31. Torimoto T., Horibe H., Kameyama T. et al. Plasmon-enhanced photocatalytic activity of cadmium sulfide nanoparticle immobilized on silica-coated gold

- particles // The Journal of Physical Chemistry Letters. 2011. V. 2. № 16. P. 2057–2062. <https://doi.org/10.1021/jz2009049>
32. *Tagliabue G., DuChene J.S., Abdellah M. et al.* Ultrafast hot-hole injection modifies hot-electron dynamics in Au/p-GaN heterostructures // Nature Materials. 2020. V. 19. P. 1312–1318. <https://doi.org/10.1038/s41563-020-0737-1>
33. *Dorfs D., Härtling T., Miszta K. et al.* Reversible tunability of the near-infrared valence band plasmon resonance in Cu<sub>2</sub>-XSe nanocrystals // Journal of the American Chemical Society. 2011. V. 133. № 29. P. 11175–11180. <https://doi.org/10.1021/ja2016284>
34. *Guzman F.V., Mercadal P.A., Coronado E.A., Encina E.R.* Near-field enhancement contribution to the photoactivity in magnetite–gold hybrid nanostructures // The Journal of Physical Chemistry C. 2019. V. 123. № 49. P. 29891–29899. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b09421>
35. *Novotny L., Hulst van N.* Antennas for light // Nature Photonics. 2011. V. 5. № 2. P. 83–90. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2010.237>
36. *Zhan C., Chen X.J., Yi J. et al.* From plasmon-enhanced molecular spectroscopy to plasmon-mediated chemical reactions // Nature Reviews Chemistry. 2018. V. 2. № 9. P. 216–230. <https://doi.org/10.1038/s41570-018-0031-9>
37. *Hou W., Cronin S.B.* A Review of surface plasmon resonance-enhanced photocatalysis // Advanced Functional Materials. 2012. V. 23. № 13. P. 1612–1619. <https://doi.org/10.1002/adfm.201202148>
38. *Agrawal A., Cho S.H., Zandi O. et al.* Localized surface plasmon resonance in semiconductor nanocrystals // Chemical Reviews. 2018. V. 118 № 6. P. 3121–3207. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00613>
39. *Sperling R.A., Gil P.R., Zhang F. et al.* Biological applications of gold nanoparticles // Chemical Society Reviews. 2008. V. 37. № 9. P. 1896–1908. <https://doi.org/10.1039/B712170A>
40. *Sardar R., Funston A.M., Mulvaney P., Murray R.W.* Gold nanoparticles: Past, present, and future // Langmuir. 2009. V. 25. № 24. P. 13840–13851. <https://doi.org/10.1021/la9019475>
41. *Haruta M.* Gold as a novel catalyst in the 21<sup>st</sup> Century: Preparation, working mechanism and applications // Gold Bulletin. 2004. V. 37. № 1–2. P. 27–36. <https://doi.org/10.1007/bf03215514>
42. *Corma A., Garcia H.* Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions // Chemical Society Reviews. 2008. V. 37. № 9. P. 2096–2126. <https://doi.org/10.1039/b707314n>
43. *Jain P.K., Lee K.S., El-Sayed I.H., El-Sayed M.A.* Calculated absorption and scattering properties of gold nanoparticles of different size, shape, and composition: Applications in biological imaging and biomedicine // The Journal of Physical Chemistry B. 2006. V. 110. № 14. P. 7238–7248. <https://doi.org/10.1021/jp057170o>
44. *Wang G., Zhang C., He X. et al.* Detection of hydrazine based on Nano-Au deposited on Porous-TiO<sub>2</sub> film // Electrochimica Acta. 2010. V. 55. № 24. P. 7204–7210. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.07.053>
45. *Haruta M., Kobayashi T., Sano H., Yamada N.* Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0°C // Chemistry Letters. 1987. V. 16. № 2. P. 405–408. <https://doi.org/10.1246/cl.1987.405>
46. *Haruta M., Yamada N., Kobayashi T., Ijima S.* Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide // Journal of Catalysis. 1989. V. 115. № 2. P. 301–309. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(89\)90034-1](https://doi.org/10.1016/0021-9517(89)90034-1)
47. *Hutchings G.J.* Catalysis by gold // Catalysis Today. 2005. V. 100. № 1–2. P. 55–61. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.12.016>
48. *Primo A., Corma A., Garcia H.* Titania supported gold nanoparticles as photocatalyst // Physical Chemistry Chemical Physics. 2011. V. 13. № 3. P. 886–910. <https://doi.org/10.1039/c0cp00917b>
49. *Andreeva D., Tabakova T., Idakiev V. et al.* Au-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for water-gas shift reaction prepared by deposition-precipitation // Applied Catalysis A. 1998. V. 169. № 1. P. 9–14. [https://doi.org/10.1016/s0926-860x\(97\)00302-5](https://doi.org/10.1016/s0926-860x(97)00302-5)
50. *Haruta M.* Spiers memorial lecture: Role of perimeter interfaces in catalysis by gold nanoparticles // Faraday Discussions. 2011. V. 152. P. 11–32. <https://doi.org/10.1039/c1fd00107h>
51. *Лихацкий М.Н., Карачаров А.А., Романченко А.С. и др.* Сравнительное исследование осаждения наноразмерных интермедиатов Au–S из водных растворов на поверхности CuO, TiO<sub>2</sub> и α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Журнал структурной химии. 2021. Т. 62. № 4. С. 655–663. [https://doi.org/10.26902/jsc\\_id71161](https://doi.org/10.26902/jsc_id71161)
52. *Борисов Р.В., Белоусов О.В., Жижаев А.М.* Осаждение золота (III) из солянокислых растворов на углеродные нанотрубки в гидротермальных условиях // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2019. Т. 12. № 4. С. 494–502. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0145>
53. *Борисов Р.В., Белоусов О.В., Лихацкий М.Н. и др.* Гидротермальный синтез наноразмерных частиц Ir и Ir-Pd на углеродных нанотрубках // Известия Академии Наук. Серия Химическая. 2022. Т. 71. № 6. С. 1164–1172.
54. *Борисов Р.В., Белоусов О.В., Жижаев А.М. и др.* Синтез биметаллических наночастиц Pd-Au и Pt-Au на углеродных нанотрубках в автоклаве // Известия Академии Наук. Серия Химическая. 2021. Т. 70. № 8. С. 1474–1482. <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3242-z>

55. *Dement'eva O.V., Kartseva M.E.* Noble metal nanoparticles in biomedical thermoplasmonics // *Colloid Journal*. 2023. V. 85. № 4. P. 500–519. <https://doi.org/10.1134/S1061933X23700187>
56. *Khan S.A., Misra T.K.* Investigation of newly developed 5-aminoisophthalate capped gold nanoparticles for degradation of azo-dyes // *Colloid Journal*. 2023. V. 85. № 4. P. 650–665. <https://doi.org/10.1134/S1061933X22600622>
57. *Hussein M.* Structural and optomagnetic properties of Ni-doped ZnS synthesized by solvothermal method // *Colloid Journal*. 2023. V. 85. № 4. P. 666–672. <https://doi.org/10.1134/S1061933X22600610>
58. *Aslam U., Rao V.G., Chavez S., Linic S.* Catalytic conversion of solar to chemical energy on plasmonic metal nanostructures // *Nature Catalysis*. 2018. V. 1. № 9. P. 656–665. <https://doi.org/10.1038/s41929-018-0138-x>
59. *Mikhlin Yu.L., Karacharov A.A., Likhatski M.N. et al.* Submicrometer intermediates in the citrate synthesis of gold nanoparticles: New insights into the nucleation and crystal growth mechanisms // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2011. V. 362. № 2. P. 330–336. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.06.077>
60. *Turkevich J., Stevenson P.C., Hillier J.* A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold // *Discussions Faraday Society*. 1951. V. 11. P. 55–75. <https://doi.org/10.1039/df9511100055>
61. *Frens G.* Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodispersed gold suspensions // *Nature: Physics Society*. 1973. V. 241. № 105. P. 20–22. <https://doi.org/10.1038/physci241020a0>
62. *Бриггс Д., Сух М.П.* Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. М.: Мир, 1987. 600 с.
63. *Mikhlin Y., Romanchenko A., Tomashevich Y.* Surface and interface analysis of iron sulfides in aqueous media using X-ray photoelectron spectroscopy of fast-frozen dispersions // *Applied Surface Science*. 2021. V. 549. P. 149261. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149261>
64. *Nogueira, K.A.B., Cecilia, J.A., Santos, S.O. et al.* Adsorption behavior of bovine serum albumin on Zn–Al and Mg–Al layered double hydroxides // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2016. V. 80. № 3. P. 748–758. <https://doi.org/10.1007/s10971-016-4166-1>
65. *Nasluzov V., Shor A., Romanchenko A. et al.* DFT + U and low-temperature XPS studies of Fe-depleted chalcopyrite (CuFeS<sub>2</sub>) surfaces: A focus on polysulfide species // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2019. V. 123. № 34. P. 21031–21041. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b06127>
66. *Mikhlin Y., Nasluzov V., Ivaneeva A. et al.* Formation, evolution and characteristics of copper sulfide nanoparticles in the reactions of aqueous cupric and sulfide ions // *Materials Chemistry and Physics*. 2020. V. 255. P. 123600. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123600>
67. *Mikhlin Y., Nasluzov V., Romanchenko A. et al.* Layered structure of the near-surface region of oxidized chalcopyrite (CuFeS<sub>2</sub>): Hard X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray absorption spectroscopy and DFT+U studies // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2017. V. 19. № 4. P. 2749–2759. <https://doi.org/10.1039/c6cp07598c>
68. *Verwey, E.J.W., Overbeek J. Th.G.* Theory of the Stability of Lyophobic Colloids. New York–Amsterdam: Elsevier, 1948. 216 p.
69. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М.* Поверхностные силы. М.: Наука, 1987. 398 с.

УДК 667.637[22+237]

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ СОПОЛИМЕРОВ ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА И ФТОРАЛКИЛМЕТАКРИЛАТОВ

© 2024 г. В. В. Климов<sup>1, 2, \*</sup>, О. В. Коляганова<sup>1</sup>, Е. В. Брюзгин<sup>1</sup>, А. В. Навроцкий<sup>1</sup>, И. А. Новаков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Волгоградский государственный технический университет, пр. им. Ленина, 28, Волгоград, 400005 Россия

<sup>2</sup>Химический факультет, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: vicklimov@gmail.com

Поступила в редакцию 04.11.2023 г.

После доработки 24.11.2023 г.

Принята к публикации 24.11.2023 г.

В работе исследуется устойчивость полимерных покрытий на основе реакционноспособных сополимеров глицидилметакрилата и фторалкилметакрилатов на поверхности текстурированного алюминия и хлопчатобумажной ткани к действию агрессивных сред и механическому воздействию. Получаемые покрытия обеспечивают достижение стабильного во времени гетерогенного смачивания с начальными углами смачивания до 170°, препятствующего проникновению коррозионных сред внутрь иерархической структуры. Показано влияние состава реакционноспособных сополимеров с содержанием атомов фтора в мономерном звене от 3 до 7 на устойчивость полимерных покрытий к длительным контактам со средами различной кислотности, кавитационному воздействию и абразивному истиранию.

*Ключевые слова:* супергидрофобность, сополимеры глицидилметакрилата и фторалкилметакрилатов, устойчивость полимерных покрытий, устойчивость к действию агрессивных сред, кавитационное воздействие, абразивное истирание.

DOI: 10.31857/S0023291224010071

### ВВЕДЕНИЕ

Контроль смачиваемости поверхностей в экстремальных состояниях – супергидрофобность и супергидрофильность [1, 2] – вызывает большой интерес не только в связи с интересными междисциплинарными научными задачами, но и из-за их большого потенциала для промышленного применения. Примерами такого применения являются: защита от обледенения [3, 4], запотевания [5, 6], биологического обрастания [7], способность к самоочистке [8, 9], антибактериальная активность [10, 11], химическая защита [12]; снижение сопротивления поверхности течению жидкости [13, 14] и т.д.

Значительный прогресс в понимании принципов гидрофобности достигнут благодаря детальному изучению микроструктуры поверхностей, встречающихся в природе: от листьев растений до покровов животных [15, 16]. Детальный анализ показал, что основными условиями создания искусственных супергидрофобных поверхностей являются многоуровневая шероховатость поверхности

субстрата и закрепление модификаторов с низкой поверхностной энергией. Для создания микро-, нано- или иерархической морфологии используются следующие методы текстурирования: электроформование [17, 18], химическое осаждение из паровой фазы [19], гидротермальные процессы [20], химическое травление [21] и лазерная обработка [22]. В научной литературе описано достижение состояний с экстремальным смачиванием на поверхности различных по природе субстратов: металлов [21, 23] и их сплавов [24]; синтетических полимеров [25] и биополимеров [26].

Необходимо отметить, что естественные супергидрофобные поверхности способны сохранять несмачиваемость на протяжении всего жизненного цикла. Их способность противостоять повреждениям основана на постоянном обновлении поверхности в результате биологических процессов [15], что невозможно в полной мере перенести на искусственные поверхности и покрытия. Практическое применение супергидрофобных материалов затруднено неизбежными проявлениями деградации

поверхности [27, 28], связанной с низкой механической устойчивостью иерархической структуры, слабой адгезией и химической стойкостью некоторых модификаторов с низкой поверхностной энергией [29, 30]. Например, ранее сообщалось о создании супергидрофобных покрытий, не способных противостоять легкому прикосновению пальцев и трению [31]. Таким образом, подготовка прочных/долговечных супергидрофобных поверхностей, пригодных для использования в агрессивных средах, по-прежнему представляет собой серьезную проблему, для преодоления которой необходимо решить комплекс научно-технических задач.

Повреждение микроструктуры приповерхностного слоя неизбежно приводит к необратимой деградации супергидрофобного состояния, при этом даже в случае перераспределения модификатора по поверхности невозможно достигнуть исходного состояния смачивания ввиду сглаживания шероховатости поверхности и уноса гидрофобных агентов. Так, группой ученых [32] было показано, что в результате истирания полиэфирными/целлюлозными салфетками при приложенном давлении в 3450 Па супергидрофобные текстурированные поверхности на основе полиуретана, политетрафторэтилена и кремневых пластин теряют супергидрофобность с уменьшением контактного угла с 166 до 120 градусов.

Вторым ограничивающим фактором практического применения несмачивающихся материалов является недостаточная стойкость покрытий при долговременном контакте с агрессивными средами. При длительных или эпизодических контактах с водой и агрессивными средами может наблюдаться деградация покрытий, приводящая либо к временной, либо к полной потере супергидрофобных свойств поверхности в случае необратимых повреждений покрытия [33]. Это связано с уменьшением количества гидрофобных функциональных групп модификатора в результате десорбции, гидролиза или разрыва химических связей с поверхностью подложки. Основным видом исследования на химическую стойкость покрытия является анализ эволюции его свойств при контакте с жидкостями с различными значениями pH [34, 35]. В ряде исследований [36–38] для изучения стабильности супергидрофобных покрытий используется погружение в жидкости с различным уровнем кислотности с pH в диапазоне от 1 до 14.

Одним из возможных путей увеличения стабильности свойств супергидрофобных покрытий является использование функциональных полимеров в качестве модификаторов [28, 39], являющихся эффективными агентами снижения свободной энергии поверхности. На сегодняшний день в литературе описано использование различных типов полимеров для создания защитных водоотталкивающих покрытий: полипропилен [40],

полистирол [41], полисилоксаны [42], фторированные полимеры [43, 44], полиалкилметакрилаты [45] и др. Полимерные модификаторы благодаря своей цепной структуре способны обеспечить повышение механической стабильности микроструктуры поверхности подложки и придать границе раздела фаз дополнительные характеристики, присущие полимерным материалам. Например, закрепление фторированных полимеров приводит к уменьшению коэффициента трения, тем самым, увеличивая механическую стабильность приповерхностного слоя. Необходимо отметить, что только наличие в составе реакционноспособных групп, способных к взаимодействию с химическими группами субстрата, может обеспечить образование на текстурированной поверхности тонкого целостного покрытия, практически полностью ограничивающего контакт подложки с агрессивными средами. Данное исследование является продолжением серии работ [46–49], посвященных получению и изучению свойств супергидрофобных полимерных покрытий на основе реакционноспособных сополимеров глицидилметакрилата с фторалкилметакрилатами. Описанные нами сополимеры обеспечивают прочное сцепление с поверхностью субстрата за счет образования ковалентных связей в результате раскрытия оксирановых циклов глицидилметакрилата, снижения свободной энергии поверхности до 13 мН/м и достижения устойчивого гетерогенного смачивания супергидрофобных покрытий с углами смачивания до 170°. Таким образом, целью данного исследования является изучение влияния состава полимерных покрытий на основе сополимеров глицидилметакрилата с фторалкилметакрилатами на устойчивость супергидрофобного состояния к действию агрессивных сред и механическому воздействию.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Материалы и реактивы*

В исследовании стабильности супергидрофобных свойств материалов при химическом и механическом воздействии использовались образцы алюминия марки А5 размером 30×15 мм и толщиной 0.8 мм; образцы хлопчатобумажной ткани размером 50×10 мм; соляная кислота, 38%; растворители: метилэтилкетон (МЭК) (99%, ч), н-гексан (99%, хч), метанол (99.5%, хч) фирмы “Вектон”, деионизированная вода.

Глицидилметакрилат (ГМА), 97%; 2,2,2-трифторэтилметакрилат (ТЭМА), 99%; 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропилметакрилат (ГИМА), 99%; 2,2,3,4,4,4-гексафторбутилметакрилат (ГФМА), 98%; 2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутилметакрилат (ГБМА), 99.5%; азобисизобутиронитрил (ДАК), 98%; фирмы “Aldrich”. Глицидилметакрилат перед использованием перегоняли под вакуумом при 50°C.

*Синтез статистических сополимеров ГМА и ФМА, закрепление синтезированных сополимеров на поверхности текстурированного алюминия и хлопчатобумажной ткани*

Синтез и приготовление растворов статистических сополимеров ГМА и ФМА, текстурирование поверхности алюминия, модификацию поверхности алюминия и хлопчатобумажной ткани проводили согласно методикам, описанным ранее [46–49].

*Методы исследования свойств модифицированных поверхностей алюминия и хлопчатобумажной ткани*

Морфологические особенности и химический состав поверхности модифицированных образцов алюминия исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Versa 3D (FEI, США), оснащенный энергодисперсионным (ЭДС) микроанализатором EDAX Apollo X в режиме низкого вакуума при давлении водяных паров в камере 10...80 Па, ускоряющем напряжении от 10 до 20 кВ, токе пучка от 13 до 4 нА.

Определение угла смачивания проводили на приборе фирмы DataPhysics марки OCA 15 EC. Измерения проводили путем нанесения капель объемом 5–7 мкл на поверхность подложки и вычисляли контактный угол сидящей капли по методу Юнга–Лапласа. Проводили 6–8 измерений и вычисляли среднеарифметическое значение контактных углов.

Динамические исследования поведения капли на поверхности модифицированных образцов при длительных временных интервалах проводили в ячейке, насыщенной водяными парами. В условиях высокой влажности и отсутствия контакта с внешней средой обеспечивается низкая скорость испарения капли на модифицированной поверхности, что позволяет проводить исследования изменения угла смачивания сидящей капли в длительных временных интервалах. Измерения контактного угла проводили в соответствии с методикой, описанной выше.

**Оценка механической устойчивости модифицированных поверхностей.** Образцы алюминия и хлопчатобумажной ткани, модифицированные сополимерами глицидилметакрилата и (фтор)алкилметакрилатов, помещают на чашку Петри, заполняют на 10 мм абразивной средой (песок марки Sable sand, размер частиц 20–30 mesh) и закрепляют в держателе шейкера Vibramax 110. Испытания проводят при скорости 450 циклов в минуту, время испытаний варьируют (от 1 до 20 мин). Приводная система круговыми движениями вращает чашку Петри, что приводит к значительному смещению массы абразивной среды внутри чаши. В результате колебательных движений частиц песка

образуются царапины, имитирующие абразивный износ. После испытаний образцы промывали дистиллированной водой, высушивали в сушильном шкафу при 80°C и проводили измерение контактных углов для оценки устойчивости покрытия к стиранию.

**Испытание на химическую стабильность.** Испытание на химическую стабильность проводили в кислых (HCl), щелочных (NaOH) и солевых (NaCl) водных растворах различной концентрации (pH 2–11). Образцы погружали в растворы от 1 до 48 ч. По истечении времени образцы вынимали из тестовых растворов, промывали дистиллированной водой в течение 10 мин, высушивали в сушильном шкафу при 80°C до постоянной массы. Затем для всех образцов проводили измерение контактных углов.

**Моделирование кавитационной эрозии** проводили в ультразвуковой ванне Elmasonic S40H. Образцы модифицированного алюминия помещали в ультразвуковую ванну и подвергали воздействию однородного акустического поля ультразвуковой водяной бани с мощностью ультразвукового генератора 80 Вт и частотой 37 кГц в течение определенного времени. После воздействия образцы сушили, затем измеряли угол смачивания.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами синтезированы [46, 49] и описаны реакционноспособные сополимеры глицидилметакрилата и ФМА с малым содержанием фтора в элементарном звене (от 3 до 7 атомов). Полимерные покрытия на их основе являются эффективными агентами снижения свободной энергии поверхности, обеспечивающие на гладком субстрате достижение СЭП до 13 мН/м, что сравнимо с перфторированными гидрофобизаторами. Закрепление данных сополимеров на поверхности текстурированного алюминия и целлюлозосодержащих материалов позволяет достигнуть супергидрофобного состояния с углами смачивания до 170°, устойчивого при непрерывном контакте с каплями воды в условиях закрытой атмосферы, насыщенной водяным паром. Несмотря на привлекательность данных модификаторов, открытым остается вопрос их практического использования в реальных условиях с возможным контактом с агрессивными средами, механическом воздействии и их влиянии на устойчивость супергидрофобного состояния.

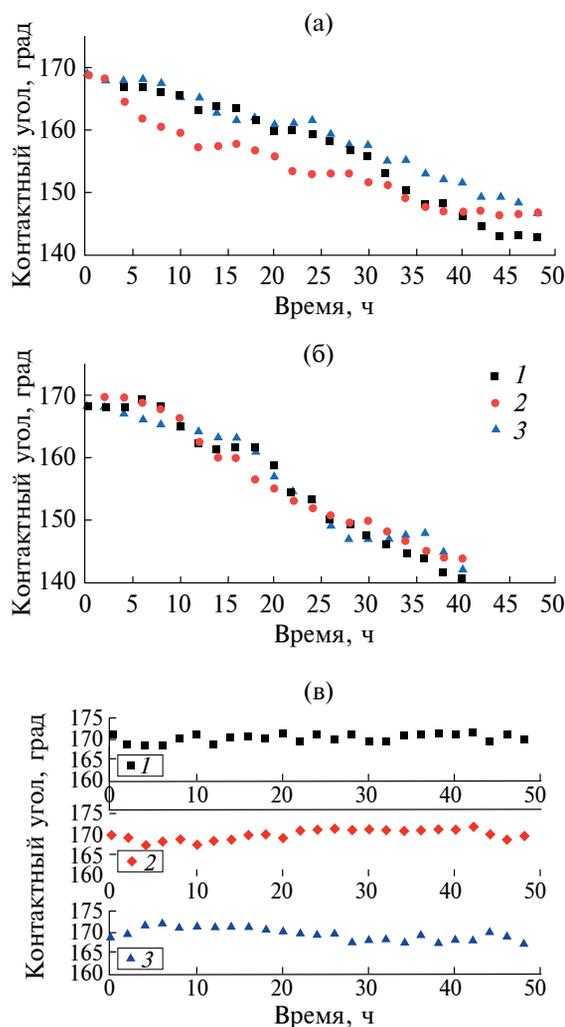
Оценку устойчивости полимерных покрытий к действию агрессивных сред необходимо проводить по изучению стабильности гетерогенного смачивания при длительных контактах со средами различной кислотности в условиях длительных контактов поверхности с каплями тестовых жидкостей или при полном погружении в эти растворы: HCl (pH 2), NaOH (pH 11), NaCl с концентрацией

0.5 моль/л. Оба подхода основываются на регистрации изменения контактных углов в результате взаимодействия агрессивных сред с полимерными покрытиями и/или дальнейшим проникновением к поверхности микроструктуры подложки, сопровождающимся коррозионными явлениями и изменением режима смачивания.

Из рис. 1 видно, что при контактах капель кислых и щелочных тестовых жидкостей наблюдается одинаковый характер зависимостей – монотонное снижение углов смачивания со временем контакта. При этом увеличение содержания фтора в мономерном звене оказывает положительное влияние на стабильность покрытия. Необходимо отметить, что щелочная среда (рН 11) оказывает более значимое воздействие: после 24 ч контакта в условиях атмосферы насыщенного пара характерно снижение контактного угла до  $150^\circ$ . В случае контакта с кислой средой характерен пролонгированный защитный эффект с сохранением супергидрофобного состояния до 35 ч.

Интересным является поведение капель раствора хлорида натрия, моделирующего морскую воду, на поверхности покрытий на основе сополимеров ГМА и ФМА. Из рис. 1 видно, что все исследуемые полимерные покрытия проявляют высокую устойчивость к данному тестовому раствору и снижения контактных углов после 48 ч контакта практически не наблюдается. Известно [50], что на границе раздела вода – гидрофобное покрытие характерно появление отрицательного заряда. Присутствие сильного электролита в капле смачивающей жидкости обеспечивает образование двойного электрического слоя и формирование границы раздела вода–воздух и вода–субстрат, обогащенной ионами  $\text{Na}^+$  в гидратированном состоянии, следовательно, молекулы воды в приповерхностном слое будут находиться в связанном состоянии [51], что и обеспечивает дополнительную устойчивость супергидрофобного состояния при длительном контакте с солевыми растворами.

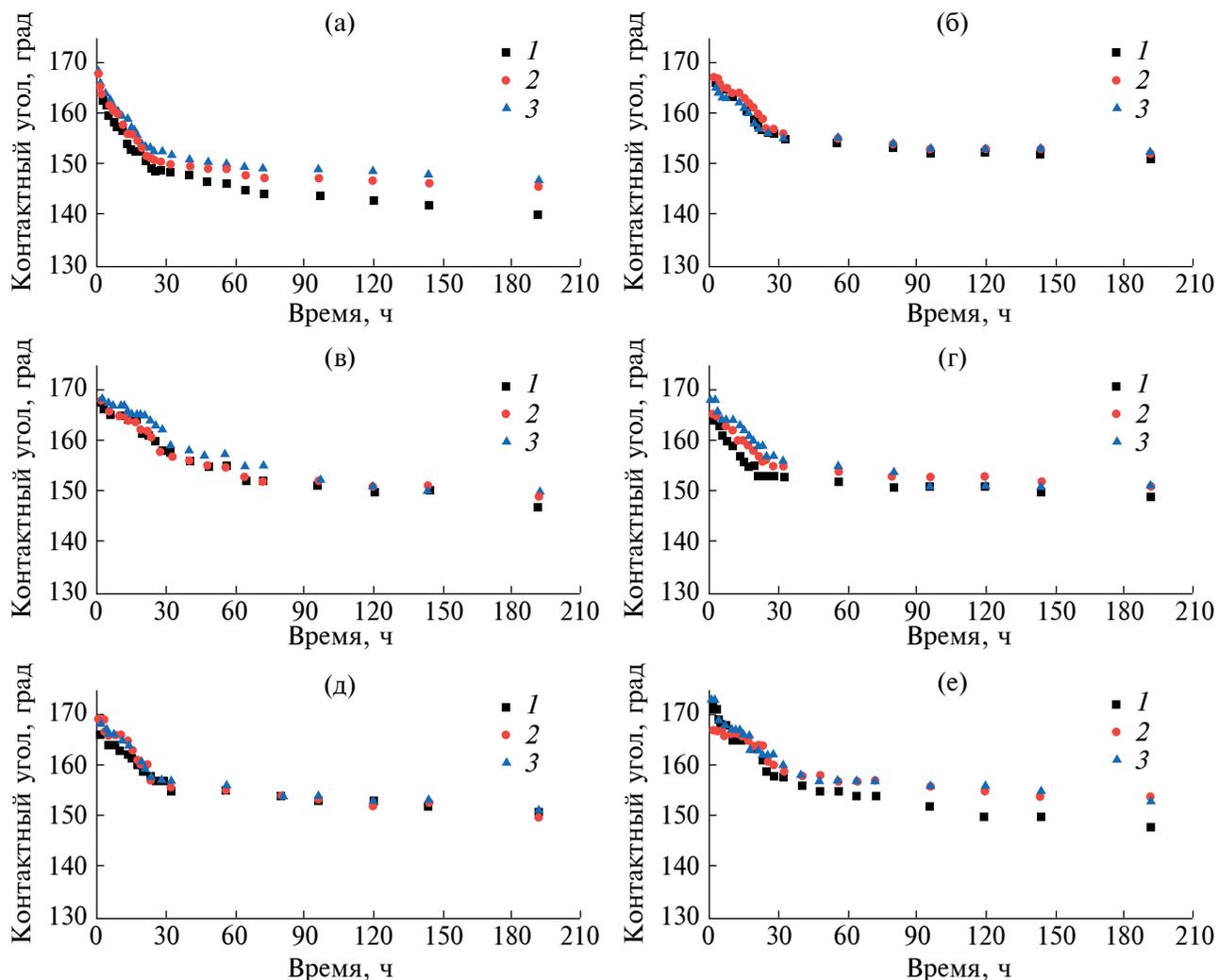
Полное погружение супергидрофобных образцов в коррозионно-активные среды создает более жесткие условия испытания и позволяет смоделировать не только устойчивость супергидрофобного состояния, но и оценить способность восстановления гидрофобных свойств покрытия. При полном погружении модифицированных образцов в водные среды на поверхности наблюдается слой микропузырьков воздуха (эффект зеркала), что свидетельствует о реализации гетерогенного режима смачивания. Раствор соли, моделирующий действие морской среды, практически не оказывает влияния на устойчивость супергидрофобного состояния (рис. 2д, 2е). Увеличение количества атомов фтора в мономерном звене приводит к заметному улучшению стабильности гидрофобных свойств. Лучшие результаты показывают образцы,



**Рис. 1.** Изменение углов смачивания поверхности текстурированного алюминия, модифицированного: 1 – поли-(ГЭМА-со-ГМА); 2 – поли-(ГИМА-со-ГМА); 3 – поли-(ГБМА-со-ГМА), от времени контакта капли агрессивной среды различной кислотности: а) рН=2; б) рН=11; в) NaCl (C=0.5 М).

модифицированные сополимером поли-(ГБМА-со-ГМА): после 32 ч контакта образцы сохраняют супергидрофобные свойства со значениями угла смачивания до  $162^\circ$ . Затем наблюдается незначительное уменьшение углов смачивания, и через 192 ч суммарного времени погружения в раствор соли характерно сохранение гетерогенного режима смачивания с углами до  $151^\circ$ .

Модификация алюминия полимерными покрытиями на основе сополимеров ФМА и ГМА позволяет добиться устойчивости к воздействию кислых и щелочных растворов. Кислая рН 2 и основная рН 11 среды (рис. 2а–2г) являются наиболее агрессивными, по сравнению с солевым раствором, и после 10 ч контакта наблюдается снижение углов

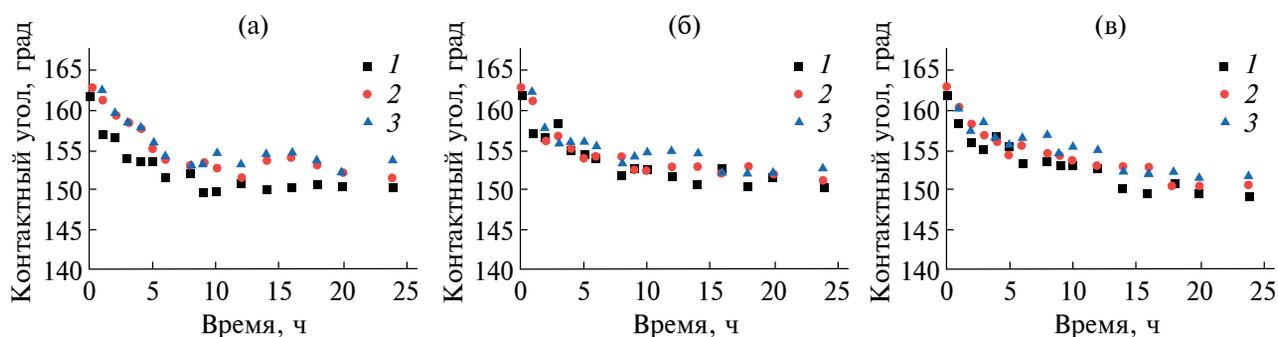


**Рис. 2.** Изменение угла смачивания поверхности текстурированного алюминия, модифицированного: 1 – поли-(ТЭМА-*co*-ГМА); 2 – поли-(ГИМА-*co*-ГМА); 3 – поли-(ГБМА-*co*-ГМА), от времени экспозиции в агрессивных средах различной кислотности при кратном нанесении полимерного покрытия: pH 2 (а – 1 слой, б – 3 слоя); pH 11 (в – 1 слой, г – 3 слоя); NaCl (C=0.5 М) (д – 1 слой, е – 3 слоя).

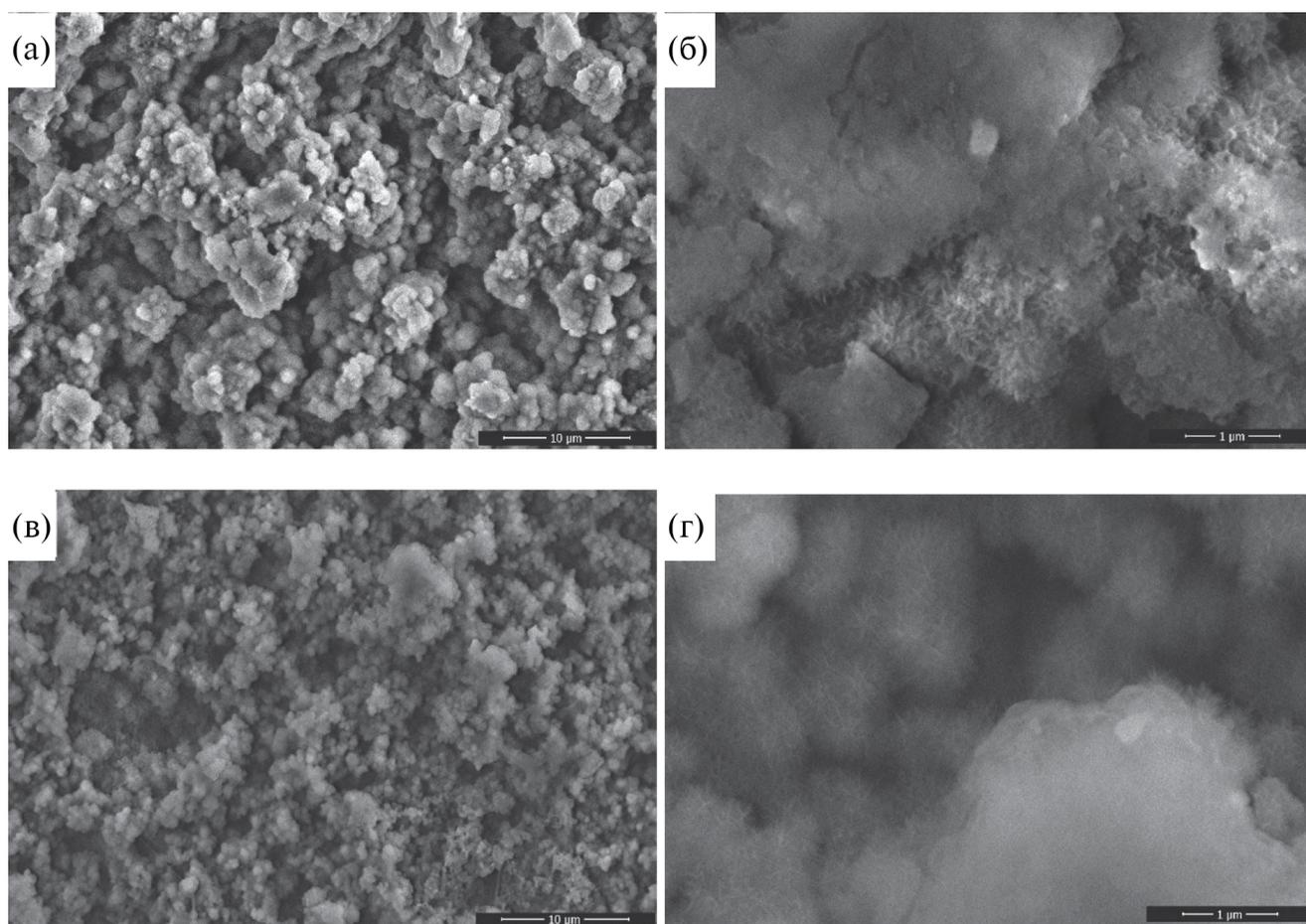
смачивания до  $160^\circ$ . Более длительный контакт приводит к необратимой деградации покрытия: после 192 ч контакта наблюдается снижение углов смачивания до  $140^\circ$ . По-видимому, данное снижение свойств обусловлено наличием дефектных участков полимерного покрытия и частичным проникновением раствора к материалу подложки, что приводит к сглаживанию микрошероховатости поверхности и деградации приповерхностного слоя. Необходимо отметить, что при нанесении нескольких слоев сополимера наблюдается заметное увеличение стабильности супергидрофобного состояния с углами смачивания до  $160^\circ$  после 20 ч и более  $152^\circ$  после 192 ч контакта.

Для сравнительной оценки устойчивости полимерных покрытий на основе сополимеров ГМА

и ФМА в качестве альтернативной подложки использовали ХБТ, являющуюся по природе гидрофильной, при этом система переплетения волокон создает нативную шероховатость ткани, которой достаточно для достижения супергидрофобного состояния при условии закрепления модификатора. Гидрофобные полимерные покрытия ГМА и ФМА на поверхности ХБТ также характеризуются устойчивостью при полном погружении в агрессивные среды в течение длительного времени контакта (рис. 3). Все зависимости имеют схожий характер: контактный угол снижается плавно и спустя сутки контакта составляет до  $155^\circ$ . Необходимо отметить, что поверхность ХБТ имеет совершенно иную природу по сравнению с текстурированным алюминием. ХБТ из-за природной гидрофильности



**Рис. 3.** Изменение угла смачивания поверхности ХБТ, модифицированной: 1 – поли-(ГЭМА-*co*-ГМА); 2 – поли-(ГИМА-*co*-ГМА); 3 – поли-(ГБМА-*co*-ГМА), от времени экспозиции в агрессивных средах различной кислотности: а) рН 2; б) рН 11; в) NaCl ( $C=0.5$  М).

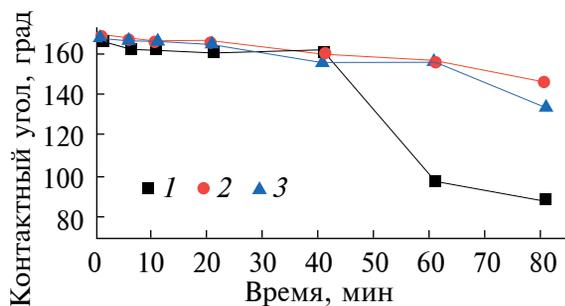


**Рис. 4.** СЭМ-изображение поверхности текстурированного алюминия, модифицированного поли-(ГБМА-*co*-ГМА), после 192 ч контакта с агрессивными средами: рН 2 (а –  $\times 8000$ ; б –  $\times 60000$ ) и рН 11 (в –  $\times 8000$ ; г –  $\times 60000$ ).

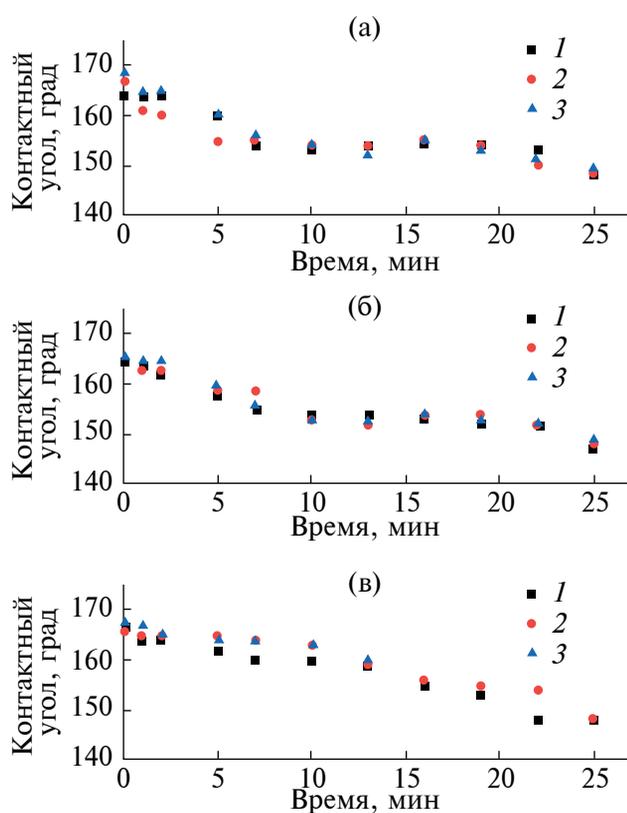
и капиллярного эффекта способна впитывать водные растворы, таким образом, снижение углов смачивания может быть связано с сорбцией влаги волокнами ткани. При этом модифицированная ткань благодаря полимерному покрытию сохраняет

супергидрофобные свойства, наблюдается стабилизация гетерогенного режима смачивания с выходом контактных углов на плато.

Дегградация гидрофобных свойств полимерных покрытий связана с несколькими факторами:



**Рис. 5.** Изменение угла смачивания поверхности текстурированного алюминия, модифицированного: 1 – поли-(ТЭМА-co-ГМА); 2 – поли-(ГИМА-co-ГМА); 3 – поли-(ГБМА-co-ГМА), от времени ультразвукового воздействия.



**Рис. 6.** Изменение угла смачивания от времени абразивного воздействия (согласно ASTM F735) на поверхность текстурированного алюминия, модифицированного: а) поли-(ТЭМА-co-ГМА); б) поли-(ГИМА-co-ГМА); в) поли-(ГБМА-co-ГМА), при кратном нанесении полимерного покрытия: 1 – один слой; 2 – три слоя; 3 – пять слоев.

увеличение адсорбции воды, гидрофилизация поверхности вследствие химического взаимодействия за счет гидратации активных центров

(кислородсодержащих групп) и образования водородных связей. Такие взаимодействия приводят к увеличению сродства супергидрофобных покрытий к воде и снижению угла смачивания. Для всех сополимеров характерна обратимая гидратация активных центров, способных к образованию водородных связей, так как наблюдается восстановление гидрофобных свойств покрытий. Однако после длительных контактов (192 ч) поверхность алюминия характеризуется сохранением супергидрофобных свойств, но характерно появление необратимой деградации. Из рис. 4 видно, что после проведения испытательной поверхности характеризуется развитой микро- и наноструктурой, но шероховатость микровыступов, непосредственно контактировавшая с агрессивными средами, меняется. Наблюдается сглаживание топ-слоя микровыступов, приводящее к уменьшению углов смачивания, что подтверждает эффективность полимерных покрытий, противостоящих проникновению агрессивных сред вглубь шероховатости. Таким образом, полимерные покрытия на основе реакционно-способных сополимеров ГМА и ФМА в результате достижения устойчивого гетерогенного режима смачивания препятствуют проникновению коррозионных сред внутрь иерархической структуры и обеспечивают стабильность свойств при длительных контактах с агрессивными средами, при этом характеризуются высокой химической устойчивостью при кратковременных контактах (до 20 ч) с агрессивными средами с сохранением углов смачивания свыше  $160^\circ$ .

Известно большое количество методик испытаний и оценки характеристик механической устойчивости супергидрофобных поверхностей [52, 53]. Однако отсутствие единого набора методик испытаний затрудняет сравнительный анализ свойств получаемых материалов. Необходимо отметить, что в большинстве научных работ для проведения исследований используются специфические методы или оборудование, в ряде случаев собственного производства: трение образца о ткань [54, 55], наждачную бумагу различной зернистости [32, 56] или синтетическую кожу [36] под нагрузкой, выбранной авторами самостоятельно. Альтернативные методы включают испытания на стандартных приборах, обеспечивающих воспроизводимость эксперимента, например, трибометр типа “шарик на диске” [57] и “штифт на диске” [58]. Таким образом, в данной работе предпринята попытка оценки устойчивости полимерных покрытий к механическому воздействию с использованием воспроизводимых методик, которые могут быть применены к любым супергидрофобным материалам. В качестве подобных методик испытаний использовали ранее описанное в литературе [59] моделирование условий кавитационной

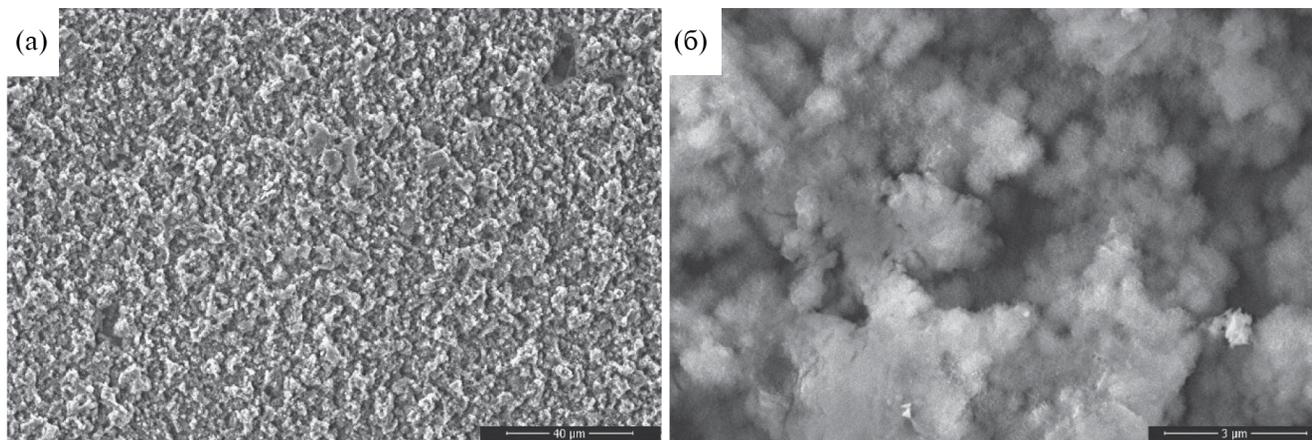


Рис. 7. СЭМ-изображение поверхности текстурированного алюминия, модифицированного поли-(ГБМА-со-ГМА), после 25 мин абразивного воздействия (согласно ASTM F735): а) –  $\times 2000$ , б) –  $\times 30000$ .

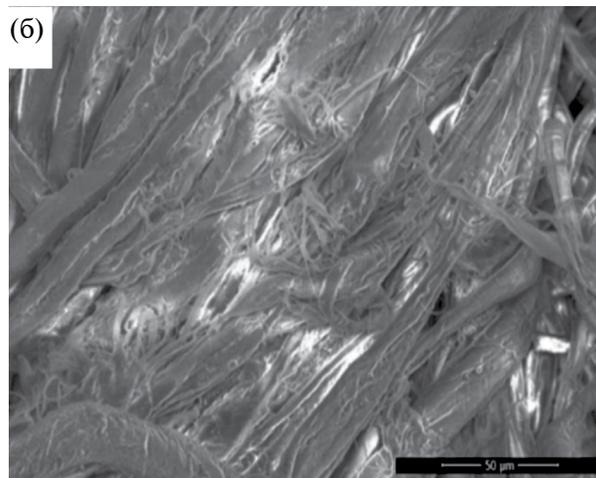
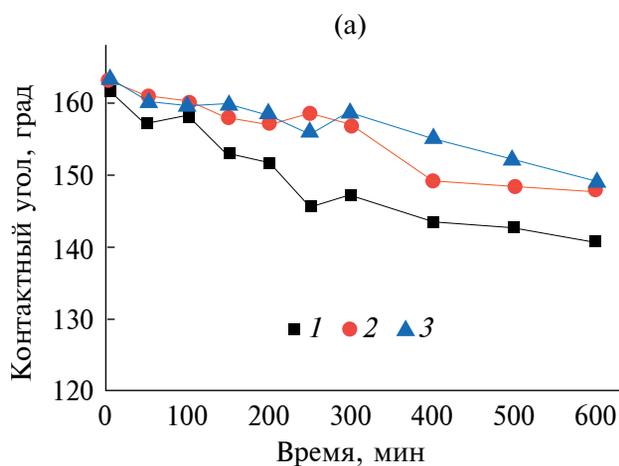
эрозии и механическое воздействие, согласно международному стандарту ASTM F735, на абразивное истирание (Стандартный метод испытаний на абразивную стойкость прозрачных пластмасс и покрытий с использованием метода качающегося песка), осуществимых практически в любых лабораториях, связанных с изучением поверхностных свойств материалов.

Кавитация представляет собой сложный процесс воздействия пузырьков газа/пара в жидкости на объект, находящийся в сплошной среде. Дegrадация поверхности, возникающая при кавитационном воздействии, вызвана синергетическим эффектом образования ударных волн с высоким давлением и высокоскоростных микроструй [60]. В данном эксперименте для исследования устойчивости полимерного покрытия и иерархической структуры, получаемой в результате травления алюминия, использовали ультразвуковое воздействие. Из рис. 5 видно, что супергидрофобные образцы алюминия показывают устойчивость к данному типу механического воздействия – в первые 20 мин изменение контактного угла составляет несколько градусов. После 60 мин наблюдается резкое ухудшение гидрофобных свойств для образцов, модифицированных поли-(ТЭМА-со-ГМА), остальные образцы сохраняют высокие контактные углы и гетерогенный режим смачивания, при этом для всех образцов изменение массы не наблюдается. Важно отметить, что увеличение количества атомов фтора в элементарном звене полимерных модификаторов обеспечивает увеличение стабильности супергидрофобного состояния и наблюдается устойчивость покрытий к кавитационному воздействию.

Кроме того, изучали влияние структуры и состава полимерного модификатора на абразивное истирание согласно стандарту ASTM F735.

Из рис. 6 видно, что механическое воздействие на модифицированный текстурированный алюминий приводит к заметному ухудшению свойств – после 25 мин эксперимента контактный угол снижается до  $150^\circ$ . Структура полимерного модификатора оказывает влияние на характер зависимости: увеличение количества атомов фтора в элементарном звене с 3 до 7 атомов позволяет не только уменьшить свободную энергию поверхности, приводящую к снижению смачиваемости материала, но и снижает коэффициент трения, при этом замедляется деградация гидрофобных свойств с сохранением угла смачивания свыше  $160^\circ$  после 12 мин испытания. При этом выяснено, что кратное нанесение полимерных покрытий не оказывает влияния на механическую устойчивость. Микрошероховатость текстурированного алюминия, получаемая в результате химического травления, имеет “мягкую” аморфную структуру, и в результате истирания (рис. 7) характерно постепенное разрушение приповерхностного слоя с образованием более сглаженных структур, приводящее к механически индуцированному уносу или перераспределению макромолекул гидрофобизатора на поверхности.

Влияние природы подложки и характера микро-текстуры поверхности также являлось предметом исследования в ходе абразивного эксперимента. В качестве подложки сравнения использовали супергидрофобную ХБТ, микроструктура поверхности которой образована переплетением нитей, волокон и микроволокон. Из рис. 8а видно, что для данного материала характерна гораздо большая устойчивость гидрофобных свойств в сравнении с модифицированным алюминием. Для покрытий поли-(ГИМА-со-ГМА) и поли-(ГБМА-со-ГМА) с увеличенным содержанием фтора наблюдается сохранение супергидрофобного состояния после 600 мин абразивного воздействия.



**Рис. 8.** (а) Изменение угла смачивания от времени абразивного воздействия (согласно ASTM F735) на поверхность ХБТ, модифицированной: 1 – поли-(ТЭМА-со-ГМА); 2 – поли-(ГИМА-со-ГМА); 3 – поли-(ГБМА-со-ГМА); (б) СЭМ-изображение поверхности ХБТ после абразивного воздействия.

Волокна ХБТ в результате механического воздействия способны к обратимой деформации, что обеспечивает увеличение устойчивости гидрофобных свойств поверхности ХБТ, модифицированной сополимерами на основе фторалкилметакрилатов, к абразивному воздействию. Из рис. 8б видно, что на ткани в результате абразивного теста наблюдается разрушение поверхностных волокон и образование новой поверхности. Стоит отметить, что в ходе модификации молекулы гидрофобизатора могут закрепляться не только на поверхности волокон, но и мигрировать вглубь, что позволяет получать материалы, способные к восстановлению свойств. В результате отмытки образцов ХБТ, подвергнутых испытанию в течение 600 мин, в МЭК наблюдается восстановление углов смачивания выше  $160^\circ$  за счет подвижности микроструктуры и перераспределения макромолекул модификатора на поверхности волокон и микроволокон.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полимерные покрытия на основе ряда реакционноспособных сополимеров глицидилметакрилата и фторалкилметакрилатов с небольшим содержанием атомов фтора в элементарном звене от 3 до 7 в результате достижения устойчивого гетерогенного режима смачивания с углами смачивания до  $170^\circ$  обеспечивают стабильность свойств при длительных контактах (до 192 ч) с агрессивными средами и устойчивость к действию механических воздействий. Полимерные покрытия препятствуют проникновению коррозионных сред внутрь иерархической структуры, придают высокую устойчивость

к кавитационному воздействию и при контактах с агрессивными средами. Увеличение количества атомов фтора в мономерном звене и нанесение нескольких слоев сополимера приводят к улучшению стабильности гидрофобных свойств, лучшие результаты показывают образцы, модифицированные сополимером поли-(ГБМА-со-ГМА): после 192 ч контакта с растворами агрессивных сред покрытия сохраняют супергидрофобные свойства со значениями угла смачивания до  $152^\circ$ . Показано, что механическая стойкость к истиранию (согласно ASTM F735) напрямую зависит от природы субстрата и трибологических свойств полимерного покрытия: увеличение количества атомов фтора в мономерном звене за счет снижения коэффициента трения замедляет деградацию аморфной поверхности текстурированного алюминия с сохранением угла смачивания свыше  $160^\circ$  после 12 мин, а микротекстура ткани, способная к обратимой деформации, обеспечивает сохранение супергидрофобного состояния после 600 мин абразивного воздействия.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 23-73-00094.

## СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nosonovsky M., Bhushan B.* Superhydrophobic surfaces and emerging applications: Non-adhesion, energy, green engineering // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2009. V. 14. № 4. P. 270–280. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2009.05.004>
2. *Sharafudeen R.* Smart superhydrophobic anticorrosive coatings in *Advances in Smart Coatings and Thin Films for Future Industrial and Biomedical Engineering Applications*, Elsevier, 2020. P. 515–534. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-849870-5.00009-4>
3. *Azimi Yancheshme A., Momen G., Jafari Aminabadi R.* Mechanisms of ice formation and propagation on superhydrophobic surfaces: A review // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2020. V. 279. P. 102155. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102155>.
4. *Boveri G., Corozzi A., Veronesi F. et al.* Different approaches to low-wettable materials for freezing environments: Design, performance and durability // *Coatings*. 2021. V. 11. № 1. P. 77. <https://doi.org/10.3390/coatings11010077>
5. *Tzianou M., Thomopoulos G., Vourdas N. et al.* Tailoring wetting properties at extremes states to obtain antifogging functionality // *Advanced Functional Materials*. 2021. V. 31. № 1. P. 2006687. <https://doi.org/10.1002/adfm.202006687>
6. *Park J.T., Kim J.H., Lee D.* Excellent anti-fogging dye-sensitized solar cells based on superhydrophilic nanoparticle coatings // *Nanoscale*. 2014. V. 6. № 13. P. 7362–7368. <https://doi.org/10.1039/C4NR00919C>.
7. *Hwang G.B., Page K., Patir A. et al.* The anti-biofouling properties of superhydrophobic surfaces are short-lived // *ACS Nano*. 2018. V. 12. № 6. P. 6050–6058. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b02293>
8. *Roach P., Shirtcliffe N.* Superhydrophobicity and Self-Cleaning // In: *Self-Cleaning Materials and Surfaces*, Wiley, 2013. P. 1–32. <https://doi.org/10.1002/9781118652336.ch1>
9. *Shadmani S., Khodaei M., Chen X. et al.* Superhydrophobicity through Coatings Prepared by Chemical Methods // In: *Superhydrophobic Surfaces—Fabrications to Practical Applications*, IntechOpen, 2020. <https://doi.org/10.5772/intechopen.92626>
10. *Dimitrakellis P., Ellinas K., Kaprou G.D. et al.* Bactericidal action of smooth and plasma micro-nanotextured polymeric surfaces with varying wettability, enhanced by incorporation of a biocidal agent // *Macromolecular Materials and Engineering*. 2021. V. 306. № 4. P. 2000694. <https://doi.org/10.1002/mame.202000694>
11. *Song J., Chen P., Liu W.* A superhydrophobic and antibacterial surface coated on cotton fabrics by polydopamine // *Fibers and Polymers*. 2019. V. 20. № 7. P. 1380–1386. <https://doi.org/10.1007/s12221-019-1183-z>
12. *Pan S., Kota A.K., Mabry J.M., et al.* Superomniphobic surfaces for effective chemical shielding // *Journal of the American Chemical Society*. 2013. V. 135. № 2. P. 578–581. <https://doi.org/10.1021/ja310517s>
13. *Zhu Y., Yang F., Guo Z.* Bioinspired surfaces with special micro-structures and wettability for drag reduction: Which surface design will be a better choice? // *Nanoscale*. 2021. V. 13. № 6. P. 3463–3482. <https://doi.org/10.1039/D0NR07664C>
14. *Sarkiris P., Ellinas K., Gkiolas D. et al.* Motion of drops with different viscosities on micro-nanotextured surfaces of varying topography and wetting properties // *Advanced Functional Materials*. 2019. V. 29. № 35. P. 1902905. <https://doi.org/10.1002/adfm.201902905>
15. *Hensel R., Finn A., Helbig R. et al.* Biologically inspired omniphobic surfaces by reverse imprint lithography // *Advanced Materials*. 2014. V. 26. № 13. P. 2029–2033. <https://doi.org/10.1002/adma.201305408>
16. *Bellanger H., Darmanin T., Taffin de Givenchy E. et al.* Chemical and physical pathways for the preparation of superoleophobic surfaces and related wetting theories // *Chemical Reviews*. 2014. V. 114. № 5. P. 2694–2716. <https://doi.org/10.1021/cr400169m>
17. *Mele E., Bayer I.S., Nanni G. et al.* Biomimetic approach for liquid encapsulation with nanofibrillar cloaks // *Langmuir*. 2014. V. 30. № 10. P. 2896–2902. <https://doi.org/10.1021/la4048177>
18. *Sas I., Gorga R.E., Joines J.A. et al.* Literature review on superhydrophobic self-cleaning surfaces produced by electrospinning // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2012. V. 50. № 12. P. 824–845. <https://doi.org/10.1002/polb.23070>
19. *Hozumi A., McCarthy T.J.* Ultralyophobic oxidized aluminum surfaces exhibiting negligible contact angle hysteresis // *Langmuir*. 2010. V. 26. № 4. P. 2567–2573. <https://doi.org/10.1021/la9028518>
20. *Liu K., Zhai J., Jiang L.* Fabrication and characterization of superhydrophobic Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films // *Nanotechnology*. 2008. V. 19. № 16. P. 165604. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/16/165604>
21. *Qian B., Shen Z.* Fabrication of superhydrophobic surfaces by dislocation-selective chemical etching on aluminum, copper, and zinc substrates // *Langmuir*. 2005. V. 21. № 20. P. 9007–9009. <https://doi.org/10.1021/la051308c>
22. *Kuzina E.A., Emelyanenko K.A., Domantovskii A.G. et al.* Preparation of stable superhydrophobic coatings on a paint surface with the use of laser treatment followed by hydrophobizer deposition // *Colloid Journal*. 2022. V. 84. № 4. P. 445–455. <https://doi.org/10.1134/S1061933X22040093>
23. *Cao L., Wan Y., Zhang Q.* Fabrication and mechanical durability of superhydrophobic films on aluminum // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2015. V. 410. P. 35–38. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.11.035>

24. *Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Modestov A.D. et al.* Synergistic effect of superhydrophobicity and oxidized layers on corrosion resistance of aluminum alloy surface textured by nanosecond laser treatment // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2015. V. 7. № 34. P. 19500–19508. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b06217>
25. *Ellinas K., Tserepi A., Gogolides E.* Durable superhydrophobic and superamphiphobic polymeric surfaces and their applications: A review // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2017. V. 250. P. 132–157. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.09.003>
26. *Chengyu Wang, Cheng Piao C.L.* Synthesis and characterization of superhydrophobic wood surfaces // *Journal of Applied Polymer Science*. 2010. V. 119. № 3. P. 1667–1672. <https://doi.org/10.1002/app.32844>
27. *Chen X., He Y., Fan Y. et al.* Preparation of multi-functional superhydrophobic lanthanum surface on carbon steel via facile electrochemical method // *Applied Physics A*. 2016. V. 122. № 12. P. 1030. <https://doi.org/10.1007/s00339-016-0563-0>
28. *Wang H., Zhang X., Liu Z. et al.* A superrobust superhydrophobic PSU composite coating with self-cleaning properties, wear resistance and corrosion resistance // *RSC Advances*. 2016. V. 6. № 13. P. 10930–10937. <https://doi.org/10.1039/C5RA22396B>
29. *Liu X., Gozubenli N., Choi B. et al.* Templated fabrication of periodic arrays of metallic and silicon nanorings with complex nanostructures // *Nanotechnology*. 2015. V. 26. № 5. P. 055603. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/5/055603>
30. *Stepien M., Chinga-Carrasco G., Saarinen J.J. et al.* Wear resistance of nanoparticle coatings on paperboard // *Wear*. 2013. V. 307. № 1–2. P. 112–118. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2013.08.022>
31. *Wu L., Zhang J., Li B. et al.* Magnetically driven super durable superhydrophobic polyester materials for oil/water separation // *Polymer Chemistry*. 2014. V. 5. № 7. P. 2382. <https://doi.org/10.1039/c3py01478a>
32. *Xiu Y., Liu Y., Hess D.W. et al.* Mechanically robust superhydrophobicity on hierarchically structured Si surfaces // *Nanotechnology*. 2010. V. 21. № 15. P. 155705. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/15/155705>
33. *Jayan J.S., Jayadev D., Pillai Z.S. et al.* The stability of the superhydrophobic surfaces // In: *Superhydrophobic Polymer Coatings*. Elsevier, 2019. P. 123–159. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816671-0.00007-2>
34. *Cohen N., Dotan A., Dodiuk H. et al.* Superhydrophobic coatings and their durability // *Materials and Manufacturing Processes*. 2016. V. 31. № 9. P. 1143–1155. <https://doi.org/10.1080/10426914.2015.1090600>
35. *Feng L., Yang Z., Zhai J. et al.* Superhydrophobicity of nanostructured carbon films in a wide range of pH values // *Angewandte Chemie International Edition*. 2003. V. 42. № 35. P. 4217–4220. <https://doi.org/10.1002/anie.200351539>
36. *Zimmermann J., Artus G.R.J., Seeger S.* Long term studies on the chemical stability of a superhydrophobic silicone nanofilament coating // *Applied Surface Science*. 2007. V. 253. № 14. P. 5972–5979. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.12.118>
37. *Zeng C., Wang H., Zhou H. et al.* Self-cleaning, superhydrophobic cotton fabrics with excellent washing durability, solvent resistance and chemical stability prepared from an SU-8 derived surface coating // *RSC Advances*. 2015. V. 5. № 75. P. 61044–61050. <https://doi.org/10.1039/C5RA08040A>
38. *Ishizaki T., Masuda Y., Sakamoto M.* Corrosion resistance and durability of superhydrophobic surface formed on magnesium alloy coated with nanostructured cerium oxide film and fluoroalkylsilane molecules in corrosive NaCl aqueous solution // *Langmuir*. 2011. V. 27. № 8. P. 4780–4788. <https://doi.org/10.1021/la2002783>
39. *Bhushan B., Jung Y.C.* Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction // *Progress in Materials Science*. 2011. V. 56. № 1. P. 1–108. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.04.003>
40. *Erbil H.Y., Demirel A.L., Avci Y. et al.* Transformation of a simple plastic into a superhydrophobic surface // *Science*. 2003. V. 299. № 5611. P. 1377–1380. <https://doi.org/10.1126/science.1078365>
41. *Shiu J.-Y., Kuo C.-W., Chen P. et al.* Fabrication of tunable superhydrophobic surfaces by nanosphere lithography // *Chemistry of Materials*. 2004. V. 16. № 4. P. 561–564. <https://doi.org/10.1021/cm034696h>
42. *Denman N., Emel'yanenko A.M., Serenko O.A. et al.* Characterization of superhydrophobic coatings based on PDMS and MQ resin on textured surfaces // *Colloid Journal*. 2023. V. 85. № 4. P. 581–589. <https://doi.org/10.1134/S1061933X23600483>
43. *Wei Z.J., Liu W.L., Tian D. et al.* Preparation of lotus-like superhydrophobic fluoropolymer films // *Applied Surface Science*. 2010. V. 256. № 12. P. 3972–3976. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.01.059>
44. *Jisr R.M., Rmaile H.H., Schlenoff J.B.* Hydrophobic and ultrahydrophobic multilayer thin films from perfluorinated polyelectrolytes // *Angewandte Chemie International Edition*. 2005. V. 44. № 5. P. 782–785. <https://doi.org/10.1002/anie.200461645>
45. *Cengiz U., Z. Avci M., Erbil H.Y. et al.* Superhydrophobic terpolymer nanofibers containing perfluoroethyl alkyl methacrylate by electrospinning // *Applied Surface Science*. 2012. V. 258. № 15. P. 5815–5821. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.02.107>
46. *Klimov V., Kolyaganova O., Bryuzgin E. et al.* Effect of the composition of copolymers based on glycidyl methacrylate and fluoroalkyl methacrylates on the free energy and lyophilic properties of the modified

- surface // *Polymers*. 2022. V. 14. № 10. P. 1960. <https://doi.org/10.3390/polym14101960>
47. *Bryuzgin E. V., Klimov V.V., Repin S.A. et al.* Aluminum surface modification with fluoroalkyl methacrylate-based copolymers to attain superhydrophobic properties // *Applied Surface Science*. 2017. V. 419. P. 454–459. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.222>
48. *Bryuzgin E., Klimov V., Le M.D. et al.* The Superhydrophobic state stability of coatings based on copolymers of glycidyl methacrylate and alkyl methacrylates on cotton fabric surface // *Fibers and Polymers*. 2020. V. 21. № 5. P. 1032–1038. <https://doi.org/10.1007/s12221-020-9741-y>
49. *Klimov V.V., Bryuzgin E.V., Navrotsky A.V. et al.* Superhydrophobic behavior of coatings based on fluoroalkyl methacrylate copolymers on a textured aluminum surface // *Surfaces and Interfaces*. 2021. V. 25. P. 101255. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101255>
50. *Aveyard R., Saleem S.M.* Interfacial tensions at alkane-aqueous electrolyte interfaces // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. 1976. V. 72. P. 1609. <https://doi.org/10.1039/f19767201609>
51. *Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Emelyanenko K.A. et al.* Anti-icing properties of a superhydrophobic surface in a salt environment: An unexpected increase in freezing delay times for weak brine droplets // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2016. V. 18. № 4. P. 3131–3136. <https://doi.org/10.1039/C5CP06988B>
52. *Verho T., Bower C., Andrew P. et al.* Mechanically durable superhydrophobic surfaces // *Advanced Materials*. 2011. V. 23. № 5. P. 673–678. <https://doi.org/10.1002/adma.201003129>
53. *Milionis A., Loth E., Bayer I.S.* Recent advances in the mechanical durability of superhydrophobic materials // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2016. V. 229. P. 57–79. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.12.007>
54. *Yanagisawa T., Nakajima A., Sakai M. et al.* Preparation and abrasion resistance of transparent superhydrophobic coating by combining crater-like silica films with acicular boehmite powder // *Materials Science and Engineering: B*. 2009. V. 161. № 1–3. P. 36–39. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2008.11.016>
55. *Höhne S., Blank C., Mensch A. et al.* Superhydrophobic alumina surfaces based on polymer-stabilized oxide layers // *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2009. V. 210. № 16. P. 1263–1271. <https://doi.org/10.1002/macp.200900096>
56. *Bayer I.S., Brown A., Steele A. et al.* Transforming anaerobic adhesives into highly durable and abrasion resistant superhydrophobic organoclay nanocomposite films: A new hybrid spray adhesive for tough superhydrophobicity // *Applied Physics Express*. 2009. V. 2. № 12. P. 125003. <https://doi.org/10.1143/APEX.2.125003>
57. *Jung Y.C., Bhushan B.* Mechanically durable carbon nanotube–composite hierarchical structures with superhydrophobicity, self-cleaning, and low-drag // *ACS Nano*. 2009. V. 3. № 12. P. 4155–4163. <https://doi.org/10.1021/nn901509r>
58. *Huovinen E., Hirvi J., Suvanto M. et al.* Micro–micro hierarchy replacing micro–nano hierarchy: a precisely controlled way to produce wear-resistant superhydrophobic polymer surfaces // *Langmuir*. 2012. V. 28. № 41. P. 14747–14755. <https://doi.org/10.1021/la303358h>
59. *Emelyanenko A.M., Shagieva F.M., Domantovsky A.G. et al.* Nanosecond laser micro- and nanotexturing for the design of a superhydrophobic coating robust against long-term contact with water, cavitation, and abrasion // *Applied Surface Science*. 2015. V. 332. P. 513–517. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.202>
60. *García G.L., López-Ríos V., Espinosa A. et al.* Cavitation resistance of epoxy-based multilayer coatings: Surface damage and crack growth kinetics during the incubation stage // *Wear*. 2014. V. 316. № 1–2. P. 124–132. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2014.04.007>

УДК 544.77

## НОВЫЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ БИАМФИФИЛЬНЫЕ ПАВ НА ОСНОВЕ АЛКИЛМЕТИЛМОРФОЛИНИЯ И ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТ-АНИОНА

© 2024 г. Д. М. Кузнецов\*, Д. А. Кузнецова, Ф. Г. Валеева, Л. Я. Захарова

*Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН,  
ул. Акад. Арбузова, 8, Казань, 420088 Россия*

*\*e-mail: kuznetsov\_denis91@mail.ru*

Поступила в редакцию 30.09.2023 г.

После доработки 07.11.2023 г.

Принята к публикации 09.11.2023 г.

Синтезированы новые биаμφифильные поверхностно-активные вещества (БПАВ) на основе катиона алкилметилморфолиния и додецилсульфат-аниона (Мор- $n$ (ДС),  $n = 4, 6, 8, 10$ ). С привлечением методов ИК-спектроскопии, спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ , масс-спектрометрии, элементного анализа охарактеризована структура биаμφифилов. Методами тензиометрии, кондуктометрии, флуоресцентной спектроскопии (с использованием зонда пирена), динамического и электрофоретического рассеяния света проведена оценка агрегационного поведения биаμφифилов в водных растворах. Показано, что увеличение длины углеводородного радикала на два углеродных атома у амφифильного катиона приводит к увеличению поверхностной активности ПАВ ~ на 5 единиц и к снижению порога агрегации систем в 1.5–2 раза. Установлено, что происходит формирование агрегатов с гидродинамическим диаметром 20–120 нм в зависимости от длины радикала у катиона алкилметилморфолиния и от концентрации БПАВ. Дзета-потенциал систем находится в диапазоне от –25 до –100 мВ и снижается с увеличением концентрации биаμφифилов. Методом спектрофотометрии показана значительная солюбилизационная способность биаμφифилов по отношению к гидрофобному красителю Оранжевый OT. Полученные соединения могут представлять интерес для биомедицинского применения и других высокотехнологичных направлений.

*Ключевые слова:* биаμφифильные поверхностно-активные вещества, самоорганизация, катион морфолиния, додецилсульфат-анион, солюбилизация.

**DOI:** 10.31857/S0023291224010088

### ВВЕДЕНИЕ

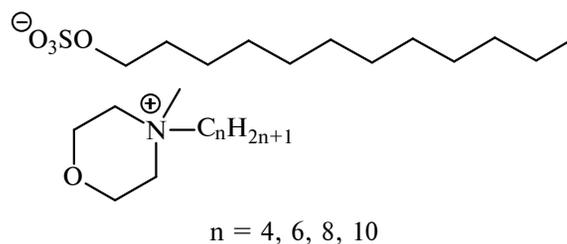
Поверхностно-активные вещества (ПАВ) привлекают значительное внимание исследователей в связи с их потенциальным применением во многих областях, таких как фармацевтика, медицина, сельское хозяйство, нефтяная промышленность, косметика, катализ и т.д. [1–8]. Основной акцент при поиске новых амφифильных систем направлен на создание нетоксичных ПАВ или эффективных систем на их основе, действующих в мягких условиях, обладающих низкими порогами агрегации, биосовместимостью, биоразлагаемостью и способностью преодолевать биологические барьеры [9, 10]. В настоящее время большой интерес вызывают системы на основе катионных и анионных ПАВ (катанионные системы) [8]. Это связано с тем, что между компонентами системы возникает эффект сильного синергизма, обусловленный

электростатическим взаимодействием между противоположно заряженными головными группами молекул ПАВ, что проявляется в их большей поверхностной активности, более низкой критической концентрации мицеллообразования (ККМ) и улучшенных реологических свойствах по сравнению с исходными амφифилами [11, 12]. Чтобы снизить влияние противоионов в смешанных катионных системах, осуществлен переход от смешанных систем к биаμφифильным ПАВ (также называют биаμφифильные ионные жидкости). Биаμφифильные ПАВ (содержащие амφифильный катион и анион) мало изучены, но известно, что они обладают всеми преимуществами смешанных катионных систем и при этом имеют более простой состав, пониженную токсичность и являются биоразлагаемыми. Также данные соединения обладают улучшенной агрегационной активностью, коллоидной стабильностью, разнообразным

морфологическим поведением и повышенной солюбилизационной способностью [8, 13]. Стоит отметить, что биаμφифильные ПАВ проявляют амφифильное поведение, когда число углеродных атомов в катионной и в анионной частях превышает четыре [14]. Согласно литературным данным, в настоящее время все исследования сосредоточены на биаμφифилах с имидазолиевым катионом и различными амφифильными анионами. Группой Кумара были исследованы биаμφифильные ПАВ с имидазолиевыми катионами и алкилсульфатными анионами [15, 16]. Было показано, что биаμφифильные ПАВ снижают поверхностное натяжение в растворах значительно сильнее по сравнению с аналогичными одноцепочечными ПАВ. Методами ЯМР и ТЭМ установлено, что эти соединения образуют различные агрегированные структуры в зависимости от амφифильного характера катиона и аниона. На основе данных соединений были получены наночастицы и микропластинки золота [15], также они были испытаны в качестве стабилизаторов ферментов в моющих средствах [16]. Другие авторские группы также исследовали биаμφифилы на основе катиона имидазолия и додецилсульфат-аниона, но в смеси с анионными ПАВ (диоктилсульфосукцинат натрия) [17], катионными ПАВ (цетилтриметиламмоний бромид) [18] и циклодекстринами [19]. Варьированием доли компонентов в системах авторам удалось в широком диапазоне изменять и изучить морфологическое поведение систем. Авторская группа Канга синтезировала и исследовала биаμφифильные соединения на основе катиона имидазолия и различных амφифильных противоионов (дезоксихолата, 4-гидроксibenзолсульфоната, бензолсульфоната, и *p*-толуолсульфоната) [20, 21]. Для различных систем наблюдалось разнообразие агрегатов (сферические мицеллы, частично вытянутые или длинные стержневидные мицеллы, везикулы, наноллисты, наностержни) в зависимости от природы анионов и длины гидрофобной части у катиона. Также этой группой были созданы новые водные микроэмульсии на основе биаμφифилов (катион имидазолия и анион диоктилсульфосукцината) в качестве каталитического реактора для цитохрома С [22].

Таким образом, тематика биаμφифильных ПАВ является перспективной, но малоизученной областью. Поэтому синтез и исследование новых биаμφифильных соединений позволят не только расширить фундаментальные знания в этой области, но и создать новые конкурентоспособные супрамолекулярные системы для различных биомедицинских приложений. В рамках представленной работы были получены новые биаμφифильные ПАВ на основе катиона алкилметилморфолиния и додецилсульфат-аниона (Мор-*n*(ДС), где *n* = 4, 6, 8, 10). Структура соединений охарактеризована методами спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H, ИК-спектроскопии,

масс-спектрометрии и элементного анализа (рис. П1-П16). Проведена оценка агрегационных и солюбилизационных свойств для синтезированных БПАВ. Выбор данных систем обусловлен тем, что наличие гетероатома в катионе алкилметилморфолиния дает возможность устанавливать дополнительные связи в процессах адсорбции, мицеллообразования и солюбилизации [23], а додецилсульфат-анион считается полностью безопасным, биосовместимым и биоразлагаемым [24]. Структура Мор-*n*(ДС) (где *n* = 4, 6, 8, 10) представлена ниже.



### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе применяли коммерческие реактивы: метилморфолин (Acros, 99%), алкилбромиды (Sigma-Aldrich, >98%), додецилсульфат натрия (AppliChem, 99%), Оранже OT (Sigma-Aldrich, 95%), пирен (Sigma-Aldrich, 99%), цетилпиридиний бромид (Appllichem, 99%). Коммерчески доступные растворители (ацетонитрил, этилацетат, диэтиловый эфир) перед использованием очищали по стандартным процедурам. Масс-спектры ионизации электрораспылением (ИЭР) получены на масс-спектрометре AmazonX (Bruker Daltonik GmbH, Германия) с ионной ловушкой. ИК-спектры записывались на спектрометре Tensor 27 Bruker (Германия) в таблетках KBr. Элементный анализ осуществлялся на CHNS анализаторе EuroEA3028-НТ-ОМ производства “Eurovector SpA” (Италия). ЯМР <sup>1</sup>H спектры записаны на приборах AVANCE-600 и AVANCE-400 (Bruker, Germany).

#### Синтез биаμφифильных ПАВ

Исходные алкилметилморфолиний бромиды были получены по реакции метилморфолина с соответствующим алкилбромидом в ацетонитриле с последующей перекристаллизацией продукта реакции из этилацетата [25, 26]. 4-алкил-4-метилморфолиний додецилсульфаты были получены по методике, описанной для синтеза имидазолиевых биаμφифильных ПАВ [15, 27].

**Общая методика получения 4-алкил-4-метилморфолиний додецилсульфатов.** К раствору 1 г (1.1 экв.), соответствующего алкилметилморфолиний бромида в 25 мл дистиллированной воды, добавляли додецилсульфат натрия (1 экв.). Раствор

перемешивали при 80°C в течение 2 дней. После завершения реакции воду удаляли в вакууме роторного испарителя, к остатку добавляли  $\text{CHCl}_3$ , удаляли  $\text{NaBr}$ , органическую фазу экстрагировали дистиллированной водой до полного удаления бромид-ионов. Отсутствие ионов брома проверяли добавлением нескольких капель 0.1 М раствора  $\text{AgNO}_3$  к водной фазе. Органическую фазу сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и отфильтровывали. Фильтрат упаривали в вакууме роторного испарителя, остаток растирали в диэтиловом эфире или перекристаллизовывали из этилацетата и отфильтровывали. Конечный продукт сушили в вакууме водоструйного насоса (15 мм рт. ст.) на водяной бане (35°C). Структуры соединений охарактеризовали методами спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ , ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (рис. П1–П16) и элементного анализа. Характеристики полученных веществ приведены в Приложении.

#### Методы исследования

Поверхностное натяжение растворов биамфифильных ПАВ определяли методом отрыва кольца с использованием тензиометра Krüss K06 (Германия) [28] при 25°C.

Удельную электропроводность измеряли с помощью кондуктометра Inolab Cond 720 при 25°C. Учитывали значения удельной электропроводности с отклонением не более  $\pm 1$  мкСм/см.

Регистрацию эмиссионных спектров флуоресценции пирена ( $1 \cdot 10^{-6}$  моль/л) проводили на спектрофлуориметре Hitachi F-7100 (Япония) при температуре 25°C. Толщина кюветы составляла 1 см. Длина возбуждающего излучения составляла 335 нм. Спектры испускания регистрировали в диапазоне 350–500 нм [29].

Для расчета чисел агрегации использовали тушитель флуоресценции – цетилпиридиний бромид (ЦПБ). Для расчетов брали значение интенсивности флуоресценции при 394 нм. Числа агрегации ( $N$ ) определяли с помощью уравнения (1):

$$N = (C - \text{ККМ}) \ln(I_0 / I) / [\text{ЦПБ}], \quad (1)$$

где  $I_0$  и  $I$  – интенсивности флуоресценции пирена в отсутствие и присутствия тушителя соответственно,  $C$  – концентрация ПАВ, [ЦПБ] – концентрация тушителя (ЦПБ).

Для определения эффективного гидродинамического диаметра ( $D_h = 2R_h$ ) и дзета-потенциала частиц ( $\zeta$ ) использовали метод динамического и электрофоретического рассеяния света. Измерения проводили на характеристизаторе наночастиц Malvern Zetasizer Nano (Великобритания). Источником лазерного излучения выступал He-Ne газовый лазер мощностью 4 мВт и длиной волны

633 нм. Измерения выполняли при угле рассеяния 173°. Полученные сигналы анализировали с помощью программного обеспечения Malvern DTS на основании уравнения Стокса–Эйнштейна для сферических частиц (2):

$$D = kT / 6\pi\eta R_h, \quad (2)$$

где  $D$  – коэффициент поступательной диффузии,  $k$  – константа Больцмана,  $T$  – абсолютная температура,  $\eta$  – вязкость растворителя,  $R_h$  – гидродинамический радиус [30].

Измерения электрофоретической подвижности частиц были автоматически преобразованы прибором в значение дзета-потенциала ( $\zeta$ ) с использованием уравнения Гельмгольца–Смолуховского (3):

$$\zeta = \mu\eta / \epsilon, \quad (3)$$

где  $\eta$  – динамическая вязкость жидкости,  $\mu$  – подвижность частиц,  $\epsilon$  – диэлектрическая постоянная [31].

Солюбилизирующую способность БПАВ изучали на спектрофотометре Specord PLUS фирмы Analytik Jena (Германия). Для этого в раствор БПАВ определенной концентрации добавляли избыток кристаллического красителя Оранж ОТ (1-[(2-метилфенил)азо]-2-нафтол), и систему термостатировали 48 ч при комнатной температуре. Затем измеряли оптическую плотность полученных растворов при длине волны 495 нм (максимум поглощения Оранж ОТ). Коэффициент экстинкции красителя составлял  $17400 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  [32]. Солюбилизационная емкость ( $S$ ) была вычислена на основании концентрационных зависимостей оптической плотности ( $A$ ) по уравнению  $S = b/\epsilon$ , где  $b$  – наклон зависимости  $A/l = f(C)$ ,  $l$  – толщина кюветы,  $C$  – концентрация ПАВ,  $\epsilon$  – коэффициент экстинкции.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Важнейшей особенностью поверхностно-активных веществ в водных растворах является способность формировать агрегаты выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ). ККМ представляет собой один из наиболее важных физико-химических параметров, который необходимо определять для новых амфифильных соединений [33–36]. Поэтому на первом этапе работы для биамфифильных ПАВ были определены пороги агрегации методами тензиометрии, кондуктометрии и флуоресцентной спектроскопии. В методах тензиометрии и кондуктометрии за ККМ принимается точка перегиба на соответствующих концентрационных зависимостях (рис. 1, рис. П17 (Приложение)). На рис. 1 представлены изотермы поверхностного натяжения водных растворов Мор- $n$ (ДС).

Видно, что с увеличением длины углеводородного радикала на 2 углеродных атома у амфифильного катиона алкилметилморфолина происходит снижение ККМ примерно в 2 раза (табл. 1), что отличается от традиционных катионных и анионных амфифилов (для них наблюдается снижение ККМ в 3–4 раза) [29, 30, 37]. Подобное явление, вероятно, связано с тем, что величина ККМ в данных соединениях определяется додецилсульфат-анионом, а катион морфолина действует как противоион [21]. При этом катион-морфолина обладает собственной гидрофобностью и может выступать в качестве вспомогательного ПАВ, образуя с додецилсульфат-анионом смешанные агрегаты [21]. Стоит отметить, что полученные значения ККМ для биамфифильных ПАВ значительно ниже, чем у индивидуального анионного ПАВ додецилсульфата натрия (ДСН, ~ 8 ммоль/л) [38, 39]. Это отражает благоприятное синергетическое взаимодействие молекул, которое вызвано электростатическими взаимодействиями и его доминированием над противоположными силами гидратации. Значения ККМ, полученные методом кондуктометрии, соответствуют тензиометрическим данным (табл. 1, рис. П17 (Приложение)).

Дополнительно для определения ККМ в водных растворах биамфифильных ПАВ был привлечен метод флуоресцентной спектроскопии с использованием пирена в качестве зонда. Пирен имеет пять специфических эмиссионных полос в спектре флуоресценции. Первый ( $I_I=373$  нм) и третий ( $I_{III}=384$  нм) пики чувствительны к изменению микроокружения среды [40]. Переход гидрофобного пирена из водной фазы в аполярную мицеллярную ПАВ приводит к сигмоидальному уменьшению отношения  $I_I/I_{III}$  в области ККМ. За величину ККМ в данном методе принимается та концентрация ПАВ, при которой на зависимости  $I_I/I_{III}$  от концентрации ПАВ наблюдается перегиб либо та точка, которая делит участок резкого снижения значений  $I_I/I_{III}$  пополам [40]. Согласно данным работы [41] с учетом относительной ширины сигмоиды, был выбран второй вариант. Значения ККМ, взятые по середине участка снижения  $I_I/I_{III}$ , соответствуют значениям ККМ, полученными другими методами (рис. 2, табл. 1).

Методом флуоресцентной спектроскопии также можно определять числа агрегации мицелл в водных растворах. Наряду с размером и формой мицеллярного агрегата этот параметр предоставляет важную информацию о мицеллярной структуре. Число агрегации ( $N$ ) показывает количество молекул ПАВ, входящих в одну мицеллу. С целью оценки чисел агрегации для Мор- $n$ (ДС) проводились флуоресцентные эксперименты с использованием тушителя флуоресценции – цетилпиридиний бромида (ЦПБ). На рис. П18–П21 в Приложении

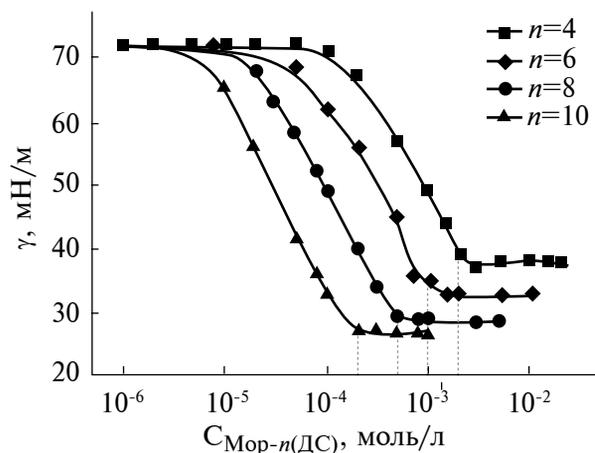


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов биамфилов Мор- $n$ (ДС): черный квадрат – Мор-4(ДС), черный ромб – Мор-6(ДС), черный круг – Мор-8(ДС), черный треугольник – Мор-10(ДС); 25°C.

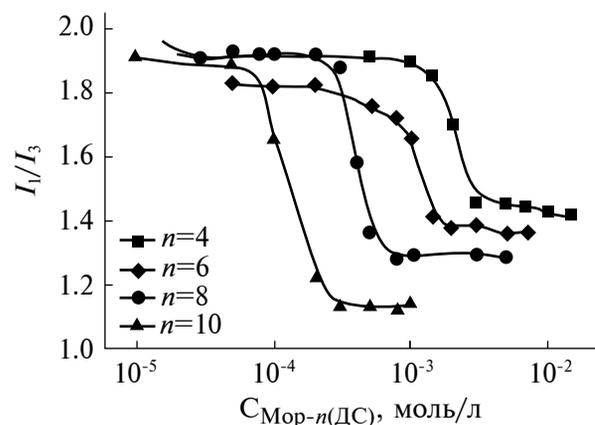


Рис. 2. Зависимость отношения интенсивностей флуоресценции первого (373 нм) и третьего (384 нм) колебательных пиков пирена от концентрации биамфилов для бинарных систем Мор- $n$ (ДС)/пирен: черный квадрат – Мор-4(ДС), черный ромб – Мор-6(ДС), черный круг – Мор-8(ДС), черный треугольник – Мор-10(ДС); 25°C.

приведены спектры флуоресценции пирена для Мор- $n$ (ДС) в присутствии различных концентраций тушителя. Вычисленные числа агрегации представлены в табл. 2. Видно, что для всех членов гомологической серии происходит рост  $N$  с увеличением концентрации БПАВ. Стоит отметить, что для ДСН увеличение концентрации амфифила также приводило к линейному росту  $N$  (в диапазоне от 29 до 67) [42].

Методы динамического и электрофоретического рассеяния света (ДРС и ЭРС) использовали

**Таблица 1.** Значения критической концентрации мицеллообразования для гомологического ряда Мор-*n*(ДС), определенные различными методами

ПАВ	ККМ, ммоль/л			
	Тензиометрия	Кондуктометрия	Флуориметрия	Спектрофотометрия
Мор-4(ДС)	2	2.4	2.1	3
Мор-6(ДС)	1	1	1	1.2
Мор-8(ДС)	0.5	0.54	0.4	0.6
Мор-10(ДС)	0.2	0.2	0.15	0.25

**Таблица 2.** Числа агрегации *N* ассоциатов Мор-*n*(ДС) при различных концентрациях биамфифилов

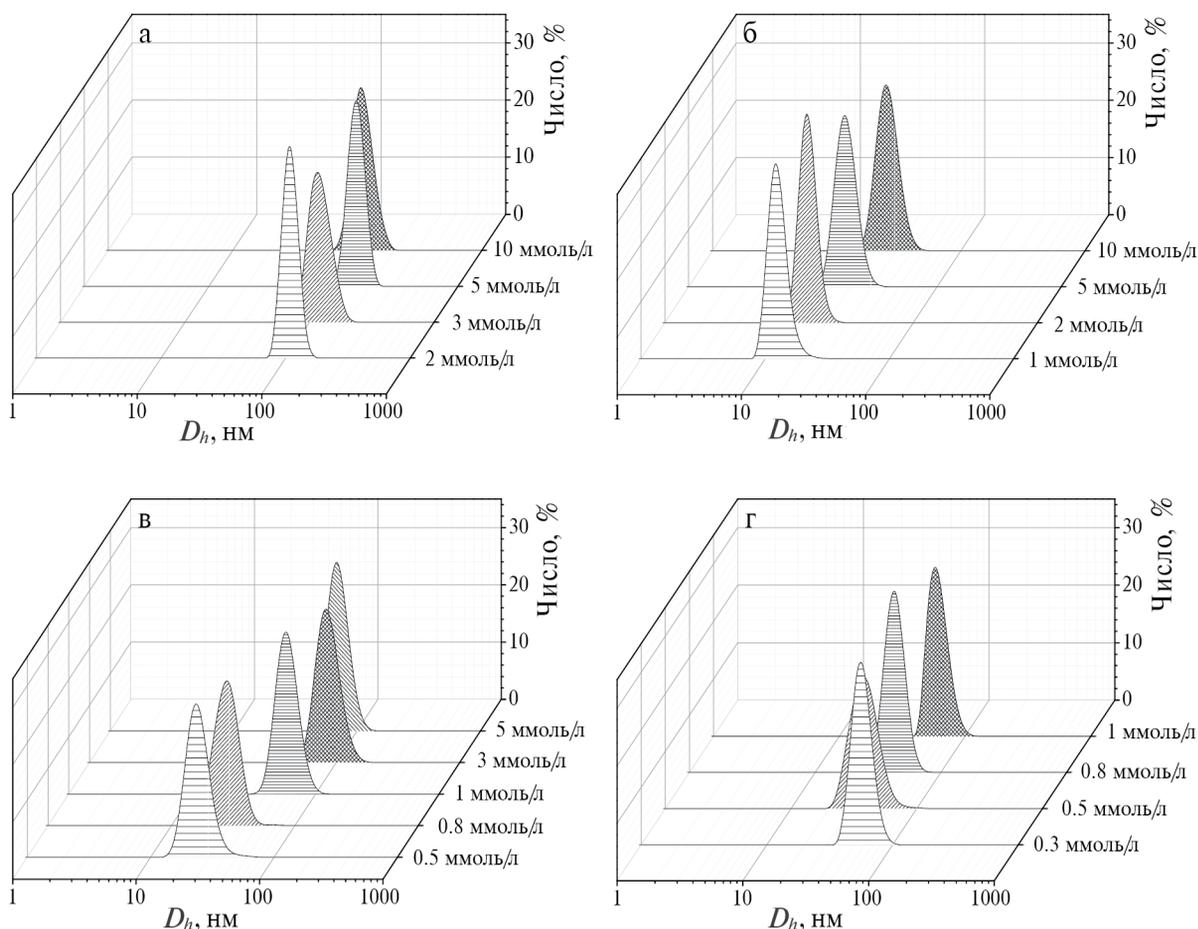
Концентрация, ммоль/л	<i>N</i>			
	Мор-4(ДС)	Мор-6(ДС)	Мор-8(ДС)	Мор-10(ДС)
0.5	-	-	-	28
0.8	-	-	-	30
1	-	-	21	34
3	49	62	53	-
5	68	76	77	-
7	70	78	-	-

для оценки размеров и зарядов агрегатов, образующихся в водных растворах Мор-*n*(ДС). На рис. 3 представлена информация о размере агрегатов для всех исследуемых систем. Показано, что для биамфифила Мор-4(ДС) происходит формирование крупных агрегатов с гидродинамическим диаметром ~ 80–110 нм на всем диапазоне концентраций. Для систем Мор-6(ДС), Мор-8(ДС) и Мор-10(ДС) характерно образование частиц с гидродинамическим диаметром от 10 до 100 нм в зависимости от концентрации БПАВ. Тенденция увеличения размеров агрегатов с увеличением концентрации БПАВ хорошо согласуется с изменением чисел агрегации, которые также возрастают при увеличении концентрации амфифилов (табл. 2). Однако размеры агрегатов зависят не только от чисел агрегации, но и от строения ПАВ (головной группы и гидрофобности), геометрии молекулы и плотности упаковки молекул в агрегатах. Можно предположить, что общая тенденция, связанная с возможностью образования небольших агрегатов при переходе от Мор-4(ДС) к Мор-10(ДС), может определяться параметром упаковки, прогнозирующим увеличение кривизны поверхности агрегатов с увеличением длины алкильного радикала [43]. Согласно литературным данным, биамфифильные ПАВ обладают различным морфологическим поведением. Они могут образовывать мицеллы различного типа (сферические, цилиндрические, червеобразные) и везикулярные структуры [15, 18, 21,

44]. В работе [15] для аналогичных биамфифильных ПАВ, но с катионом имидазолия проводили оценку морфологии частиц методами ЯМР и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Показано, что БПАВ с числом углеродных атомов у катиона имидазолия 4 и 6 образуют крупные межмицеллярные агрегаты сферической формы, а для БПАВ с октильным радикалом у катиона имидазолия характерно образование везикулярных структур. Однако в случае биамфифилов с катионом морфолина результаты могут быть другими, поэтому для установления морфологии частиц исследуемых БПАВ необходимо привлечение дополнительных методов.

Измерение электрокинетического потенциала частиц показало, что по мере увеличения концентрации биамфифильных ПАВ происходит снижение дзета-потенциала. Подобное снижение, вероятно, связано с увеличением количества молекул ПАВ в агрегатах. Максимальные значения дзета-потенциала составляют: –95 мВ для Мор-4(ДС), –65 мВ для Мор-6(ДС), –62 мВ для Мор-8(ДС), –54 мВ для Мор-10(ДС) (рис. 4).

Плохая растворимость гидрофобных соединений, обладающих биологической активностью, является одним из ключевых лимитирующих факторов для их успешного применения в медицине, фармакологии, сельском хозяйстве и т.д. [45, 46]. Поверхностно-активные вещества играют важную роль в растворении широкого



**Рис. 3.** Распределение агрегатов по размерам, усредненное по числу частиц, для водных растворов Мор- $n$ (ДС): а) Мор-4(ДС); б) Мор-6(ДС); в) Мор-8(ДС); г) Мор-10(ДС); 25 °С.

спектра биологически активных молекул посредством их мицеллизации в водных растворах. Способность ПАВ солюбилизировать трудно-растворимые вещества является одним из ключевых практически важных свойств амфифилов [47–49]. Чтобы оценить способность Мор- $n$ (ДС) выступать в качестве наноконтейнеров, для гидрофобных субстратов был проведен эксперимент по определению солюбилизующей способности биамифилов. В качестве модельного субстрата для эксперимента использовали краситель – Оранжевый OT. Спектры поглощения для бинарных систем Мор- $n$ (ДС)/Оранжевый OT при варьировании концентрации БПАВ приведены на рис. П22 (Приложение). Для всех исследуемых биамифилов была зафиксирована высокая способность к солюбилизации гидрофобного красителя (рис. 5) при концентрациях выше ККМ (табл. 1). Стоит отметить, что значения порога агрегации, полученные спектрофотометрическим методом, немного выше по сравнению с другими методами (табл. 1). На основании концентрационных

зависимостей была вычислена солюбилизационная емкость мицелл ( $S$ ). Значения  $S$  для всех систем приведены на рис. 6. Видно, что солюбилизационная емкость мицелл в ряду Мор- $n$ (ДС) возрастает нелинейно. Значения  $S$  находятся примерно на одном уровне для Мор-4(ДС), Мор-6(ДС) и для Мор-8(ДС), Мор-10(ДС). Причем переход от низших гомологов к высшим позволяет увеличить  $S \sim$  в 8 раз. Подобное явление, вероятно, связано с тем, что в случае более коротких радикалов у катиона морфолина гидрофобность мицеллярного ядра ниже. Кроме того, часть ионов может выступать в качестве противоионов мицелл [21]. При увеличении длины радикала у катиона морфолина возникает эффект синергизма, и происходит формирование смешанных межмицеллярных агрегатов с более гидрофобным ядром [50]. В связи с этим солюбилизационная способность агрегатов низших гомологов – меньше, а высших – больше. Стоит отметить, что размер гидрофобного ядра мицелл имеет решающее значение для солюбилизации гидрофобного красителя

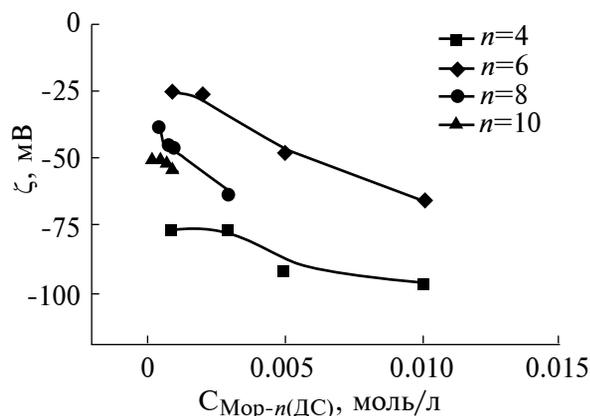


Рис. 4. Зависимость электрокинетического потенциала водных растворов Мор- $n$ (ДС) от концентрации биамфилолов: черный квадрат – Мор-4(ДС), черный ромб – Мор-6(ДС), черный круг – Мор-8(ДС), черный треугольник – Мор-10(ДС); 25°C.

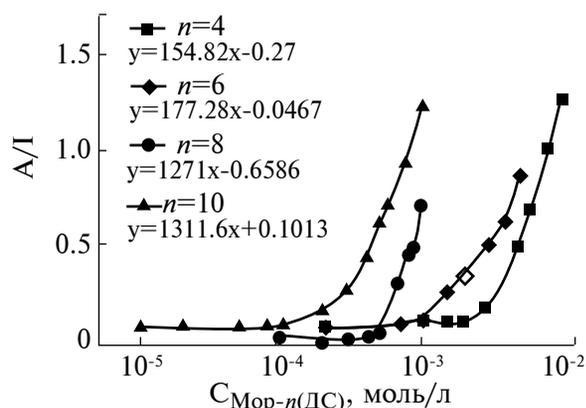


Рис. 5. Зависимость оптической плотности Оранжевого Титана при длине волны 495 нм от концентрации БПАВ для бинарных систем Мор- $n$ (ДС)/Оранжевый Титан: черный квадрат – Мор-4(ДС), черный ромб – Мор-6(ДС), черный круг – Мор-8(ДС), черный треугольник – Мор-10(ДС); 25°C.

[50], поэтому, вероятно, солюбилизационная способность в парах Мор-4(ДС), Мор-6(ДС) и Мор-8(ДС), Мор-10(ДС) находится примерно на одном уровне. На рис. 6 для сравнения приведены значения  $S$  для других систем: классического катионного ПАВ – цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ) [51]; анионного ПАВ – ДСН [52]; морфолиниевых ПАВ с гексилными радикалами мономерного (Мор-16) и геминального (Мор-16–6–16) строения [51]. Сравнительный анализ данных показывает, что биамфилолы Мор-8(ДС) и Мор-10(ДС) обладают самой высокой солюбилизационной емкостью среди представленного ряда, которая превышает  $S$  ДСН в 35 раз,  $S$  ЦТАБ

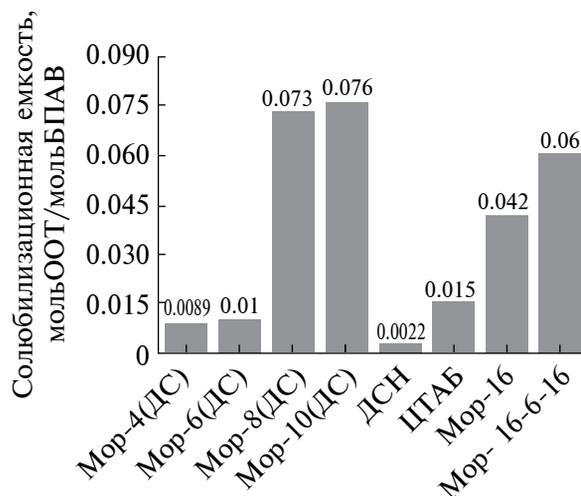


Рис. 6. Значения солюбилизационной емкости мицелл для различных амфифильных систем.

в 5 раз,  $S$  Мор-16 в 1.8 раза, а  $S$  Мор-16–6–16 в 1.3 раза. Т.е., данные системы представляют собой очень перспективные наноконтейнеры для гидрофобных соединений.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, получены новые биамфифильные ПАВ на основе катиона алкилметилморфолина и додецилсульфат-аниона. Комплексом физико-химических методов оценены структура биамфилолов, их агрегационные свойства и солюбилизационная активность. Показано, что увеличение длины углеводородного радикала у амфифильного катиона на два углеродных атома приводит к снижению порогов агрегации систем в 1.5–2 раза. Методом ДРС установлено формирование наноразмерных агрегатов от 10 до 110 нм, в зависимости от длины углеводородного радикала у амфифильного катиона и концентрации БПАВ. Спектрофотометрическим методом показана высокая солюбилизационная способность биамфилолов по отношению к гидрофобному красителю Оранжевый Титан, которая была количественно охарактеризована параметром солюбилизационной емкости. Солюбилизационная емкость мицелл высших гомологов БПАВ (Мор-8(ДС) и Мор-10(ДС)) была в 35 раз выше, чем для анионного ПАВ – ДСН и в 5 раз выше, чем для классического катионного ПАВ – ЦТАБ. Низкие пороги агрегации, необычное морфологическое поведение и высокая солюбилизационная способность делают данные соединения перспективными агентами для биотехнологического применения и, в частности, для создания супрамолекулярных наноконтейнеров для гидрофобных соединений.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-01035, <https://rscf.ru/project/23-73-01035/>.

## СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Котенко А.А., Хилько С.Л.* Поверхностные свойства растворов дикаатионных имидазолиевых ПАВ с короткими мостиковыми фрагментами // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. № 2. С. 179–186. <https://doi.org/10.31857/S0023291221020051>
2. *Дементьева О.В.* Мезопористые частицы-контейнеры из кремнезема: новые подходы и новые возможности // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. № 5. С. 523–547. <https://doi.org/10.31857/S0023291220050031>
3. *Massarweh O., Abushaikha Ah.S.* The use of surfactants in enhanced oil recovery: A review of recent advances // Energy Reports. 2020. V. 6. P. 3150–3178. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2020.11.009>
4. *Johnson P., Trybala A., Starov V., Pinfield V.J.* Effect of synthetic surfactants on the environment and the potential for substitution by biosurfactants // Advances in Colloid and Interface Science. 2021. V. 288. P. 102340. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102340>
5. *Kuznetsova D.A., Kuznetsov D.M., Vasileva L.A., Amerhanova S.K., Valeeva D.N., Salakhieva D.V., Nikolaeva V.A., Nizameev I.R., Islamov D.R., Usachev K.S., Voloshina A.D., Zakharova L. Ya.* Complexation of oligo- and polynucleotides with methoxyphenyl-functionalized imidazolium surfactants // Pharmaceutics. 2022. V. 14. № 12. P. 2685. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics14122685>
6. *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. № 6. С. 623–633. <https://doi.org/10.31857/S0023291221060021>
7. *Жильцова Е.П., Исламов Д.Р., Захарова Л.Я.* Оценка фактора формы агрегатов в самоассоциирующихся системах на основе металлоПАВ // Коллоид. журн. 2023. Т. 85. № 3. С. 287–295. <https://doi.org/10.31857/S0023291223600177>
8. *Кауанов Р.Р., Мургородская А.Б., Кузнецов Д.М., Разуваева Ю.С., Захарова Л.Я.* Наноразмерные супрамолекулярные системы: от коллоидных ПАВ к амфифильным макроциклам и суперамфифилам // Коллоид. журн. 2022. Т. 84. № 5. С. 503–522. <https://doi.org/10.31857/S0023291222600092>
9. *Pavlov R.V., Gaynanova G.A., Kuznetsova D.A., Vasileva L.A., Zueva I.V., Sapunova A.S., Buzyurova D.N., Babaev V.M., Voloshina A.D., Lukashenko S.S., Rizvanov I. Kh., Petrov K.A., Zakharova L. Ya., Sinyashin O.G.* Biomedical potentialities of cationic geminis as modulating agents of liposome in drug delivery across biological barriers and cellular uptake // International Journal of Pharmaceutics. 2020. V. 587. P. 119640. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2020.119640>
10. *Chowdhury S., Rakshit At., Acharjee An., Saha B.* Biodegradability and biocompatibility: Advancements in synthetic surfactants // Journal of Molecular Liquids. 2021. V. 324. P. 115105. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115105>
11. *Ghosh S., Ray A., Pramanik N., Ambade B.* Can a catanionic surfactant mixture act as a drug delivery vehicle? // Comptes Rendus Chimie. 2016. V. 19. № 8. P. 951–954. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2016.03.020>
12. *Ghosh S., Ray A., Pramanik N.* Self-assembly of surfactants: An overview on general aspects of amphiphiles // Biophysical Chemistry. 2020. V. 265. P. 106429. <https://doi.org/10.1016/j.bpc.2020.106429>
13. *El Seoud O.A., Keppeler N., Malek N.I., Galgano P.D.* Ionic liquid-based surfactants: Recent advances in their syntheses, solution properties, and applications // Polymers. 2021. V. 13. № 7. P. 1100. <https://doi.org/10.3390/polym13071100>
14. *Wasserscheid P., van Hal R., Bösmann A.* 1-*n*-Butyl-3-methylimidazolium ([bmim]) octylsulfate – an even ‘greener’ ionic liquid // Green Chemistry. 2002. V. 4. № 4. P. 400–404. <https://doi.org/10.1039/B205425F>
15. *Rao K.S., Trivedi T.J., Kumar A.* Aqueous-biamphiphilic ionic liquid systems: Self-assembly and synthesis of gold nanocrystals/microplates // Journal of Physical Chemistry B. 2012. V. 116. № 49. P. 14363–14374. <https://doi.org/10.1021/jp309717n>
16. *Bharmoria P., Mehta M.J., Pancha I., Kumar A.* Structural and functional stability of cellulase in aqueous-biamphiphilic ionic liquid surfactant solution // Journal of Physical Chemistry B. 2014. V. 118. № 33. P. 9890–9899. <https://doi.org/10.1021/jp506211b>
17. *Pal A., Punia R., Dubey G.P.* Formation of mixed micelles in an aqueous mixture of a biamphiphilic surface

- active ionic liquid and an anionic surfactant: Experimental and theoretical study // *Journal of Molecular Liquids*. 2021. V. 337. P. 116355. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116355>
18. *Pal A., Punia R.* Self-aggregation behaviour of cationic surfactant tetradecyltrimethylammonium bromide and bi-amphiphilic surface active ionic liquid 3-methyl-1-pentylimidazolium dodecylsulfate in aqueous solution // *Journal of Molecular Liquids*. 2020. V. 304. P. 112803. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112803>
  19. *Shi J., Shen X.* Construction of supramolecular self-assemblies based on the biamphiphilic ionic liquid- $\beta$ -cyclodextrin system // *Journal of Physical Chemistry B*. 2014. V. 118. № 6. P. 1685–1695. <https://doi.org/10.1021/jp4113188>
  20. *Singh G., Singh G., Kang T.S.* Micellization behavior of surface active ionic liquids having aromatic counterions in aqueous media // *Journal of Physical Chemistry B*. 2016. V. 120. № 6. P. 1092–1105. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b09688>
  21. *Singh G., Komal, Singh M., Singh O., Kang T.S.* Hydrophobically driven morphologically diverse self-assembled architectures of deoxycholate and imidazolium-based biamphiphilic ionic liquids in aqueous medium // *Journal of Physical Chemistry B*. 2018. V. 122. № 50. P. 12227–12239. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b10161>
  22. *Kaur M., Kaur H., Singh M., Singh G., Kang T.S.* Bi-amphiphilic ionic liquid based aqueous microemulsions as an efficient catalytic medium for cytochrome *c* // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2021. V. 23. № 1. P. 320–328. <https://doi.org/10.1039/D0CP04513F>
  23. *Pavlov R., Valeeva F., Gaynanova G., Kuznetsov D., Zakharova L.* Aggregation of morpholinium surfactants with amino alcohols as additives: A close look // *Surface Innovations*. 2023. V. 11. № 1–3. P. 169–177. <https://doi.org/10.1680/jsuin.22.00006>
  24. *Hong J.-Y., Kim J.-K., Song Y.-K., Park J.-S., Kim C.-K.* A new self-emulsifying formulation of itraconazole with improved dissolution and oral absorption // *Journal of Controlled Release*. 2006. V. 110. № 2. P. 332–338. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2005.10.002>
  25. *Mirgorodskaya A.B., Lukashenko S.S., Yatskevich E.I., Kulik N.V., Voloshina A.D., Zobov V.V., Zakharova L.Y., Konovalov A.I., Kudryavtsev D.B., Panteleeva A.R.* Aggregation behavior, anticorrosion effect, and antimicrobial activity of alkylmethylmorpholinium bromides // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2014. V. 50. P. 538–542. <https://doi.org/10.1134/S207020511404011X>
  26. *Chiappe C., Pomelli C.S., Rajamani S.* Influence of structural variations in cationic and anionic moieties on the polarity of ionic liquids // *Journal of Physical Chemistry B*. 2011. V. 115. № 31. P. 9653–9661. <https://doi.org/10.1021/jp2045788>
  27. *Obliosca J.M., Arco S.D., Huang M.H.* Synthesis and optical properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium lauryl sulfate ionic liquids // *Journal of Fluorescence*. 2007. V. 17. P. 613–618. <https://doi.org/10.1007/s10895-007-0236-7>
  28. *Kuznetsova D.A., Kuznetsov D.M., Vasileva L.A., Toropchina A.V., Belova D.K., Amerhanova S.K., Lyubina A.P., Voloshina A.D., Zakharova L. Ya.* Pyrrolidinium surfactants with a biodegradable carbamate fragment: Self-assembling and biomedical application // *Journal of Molecular Liquids*. 2021. V. 340. P. 117229. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117229>
  29. *Kuznetsova D.A., Kuznetsov D.M., Amerhanova S.K., Buzmakova E.V., Lyubina A.P., Syakaev V.V., Nizameev I.R., Kadirov M.K., Voloshina A.D., Zakharova L. Ya.* Cationic imidazolium amphiphiles bearing a methoxyphenyl fragment: Synthesis, self-assembly behavior, and antimicrobial activity // *Langmuir*. 2022. V. 38. № 16. P. 4921–4934. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c00299>
  30. *Kuznetsov D.M., Kuznetsova D.A., Gabdrakhmanov D.R., Lukashenko S.S., Nikitin Y.N., Zakharova L. Ya.* Triallyl ammonium amphiphiles: Self-assembly and complexation with bovine serum albumin // *Surface Innovations*. 2022. V. 10. № 4–5. P. 298–311. <https://doi.org/10.1680/jsuin.21.00044>
  31. *Кузнецов Д.М., Кузнецова Д.А., Захарова Л.Я.* Липосомы, модифицированные борнеолсодержащими поверхностно-активными веществами, для трансдермальной доставки гидрофильных субстратов // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2022. Т. 71. № 9. С. 1887–1896.
  32. *Samarkina D.A., Gabdrakhmanov D.R., Lukashenko S.S., Khamatgalimov A.R., Kovalenko V.I., Zakharova L. Ya.* Cationic amphiphiles bearing imidazole fragment: From aggregation properties to potential in biotechnologies // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2017. V. 529. P. 990–997. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.07.018>
  33. *Perinelli D.R., Cespi M., Lorusso N., Palmieri G.F., Bonacucina G., Blasi P.* Surfactant self-assembling and critical micelle concentration: One approach fits all? // *Langmuir*. 2020. V. 36. № 21. P. 5745–5753. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c00420>
  34. *Васильева Л.А., Кузнецова Д.А., Валеева Ф.Г., Васильева Э.А., Лукашенко С.С., Гайнанова Г.А., Захарова Л.Я.* Мицеллярные наноконтейнеры на основе катионных ПАВ с пирролидиновой головной группой для повышения биодоступности лекарственных средств // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2021. № 7. С. 1341–1348.
  35. *Perinelli D.R., Cespi M., Casettari L., Vllasaliu D., Cangiotti M., Ottaviani M.F., Giorgioni G., Bonacucina G., Palmieri G.F.* Correlation among chemical

- structure, surface properties and cytotoxicity of N-acyl alanine and serine surfactants // *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. 2016. V. 109. P. 93–102.  
<https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2016.09.015>
36. *Shaban S.M., Kang J., Kim D.-H.* Surfactants: Recent advances and their applications // *Composites Communications*. 2020. V. 22. P. 100537.  
<https://doi.org/10.1016/j.coco.2020.100537>
37. *Колесникова Е.Н., Глухарева Н.А.* Мицеллообразование в растворах анионных ПАВ с двумя ионогенными группами // *Коллоид. журн.* 2008. Т. 70. № 2. С. 207–211.
38. *Mabrouk M.M., Hamed N.A., Mansour F.R.* Spectroscopic methods for determination of critical micelle concentrations of surfactants; a comprehensive review // *Applied Spectroscopy Reviews*. 2023. V. 58. № 3. P. 206–234.  
<https://doi.org/10.1080/05704928.2021.1955702>
39. *Chatterjee A., Moulik S.P., Sanyal S.K., Mishra B.K., Puri P.M.* Thermodynamics of micelle formation of ionic surfactants: A critical assessment for sodium dodecyl sulfate, cetyl pyridinium chloride and dioctyl sulfosuccinate (Na salt) by microcalorimetric, conductometric, and tensiometric measurements // *Journal of Physical Chemistry B*. 2001. V. 105. № 51. P. 12823–12831.  
<https://doi.org/10.1021/jp0123029>
40. *Piñeiro L., Novo M., Al-Soufi W.* Fluorescence emission of pyrene in surfactant solutions // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2015. V. 215. P. 1–12.  
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.10.010>
41. *Aguiar J., Carpena P., Molina-Bolívar J.A., Carnero Ruiz C.* On the determination of the critical micelle concentration by the pyrene 1:3 ratio method // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2003. V. 258. № 1. P. 116–122.  
[https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(02\)00082-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(02)00082-6)
42. *Pisárčik M., Devínsky F., Pupák M.* Determination of micelle aggregation numbers of alkyltrimethylammonium bromide and sodium dodecyl sulfate surfactants using time-resolved fluorescence quenching // *Open Chemistry*. 2015. V. 13. № 1. P. 922–931.  
<https://doi.org/10.1515/chem-2015-0103>
43. *Israelachvili J.N., Mitchell D.J., Ninham B.W.* Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*. 1976. V. 72. P. 1525–1568.  
<https://doi.org/10.1039/F29767201525>
44. *Vashishat R., Sanan R., Ray D., Aswal V.K., Mahajan R.K.* Biamphiphilic ionic liquids-drug mixtures: Interactional and morphological aspects // *ChemistrySelect*. 2018. V. 3. № 25. P. 7089–7099.  
<https://doi.org/10.1002/slct.201801296>
45. *Zakharova L. Ya., Vasilieva E.A., Mirgorodskaya A.B., Zakharov S.V., Pavlov R.V., Kashapova N.E., Gaynova G.A.* Hydrotropes: Solubilization of nonpolar compounds and modification of surfactant solutions // *Journal of Molecular Liquids*. 2023. V. 370. P. 120923.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120923>
46. *Saha U., De R., Das B.* Interactions between loaded drugs and surfactant molecules in micellar drug delivery systems: A critical review // *Journal of Molecular Liquids*. 2023. V. 382. P. 121906.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121906>
47. *Tehrani-Bagha A., Holmberg K.* Solubilization of hydrophobic dyes in surfactant solutions // *Materials*. 2013. V. 6. № 2. P. 580–608.  
<https://doi.org/10.3390/ma6020580>
48. *Vasilieva E.A., Kuznetsova D.A., Valeeva F.G., Kuznetsov D.M., Zakharova L. Ya.* Role of polyanions and surfactant head group in the formation of polymer–colloid nanocontainers // *Nanomaterials*. 2023. V. 13. № 6. P. 1072.  
<https://doi.org/10.3390/nano13061072>
49. *Gabdrakhmanov D.R., Samarkina D.A., Krylova E.S., Kapitanov I.V., Karpichev Y., Latypov Sh.K., Semenov V.E., Nizameev I.R., Kadirov M.K., Zakharova L. Ya.* Supramolecular systems based on novel amphiphiles and a polymer: Aggregation and selective solubilization // *Journal of Surfactants and Detergents*. 2019. V. 22. № 4. P. 865–874.  
<https://doi.org/10.1002/jsde.12257>
50. *Tehrani-Bagha A., Holmberg K.* Solubilization of hydrophobic dyes in surfactant solutions // *Materials*. 2013. V. 6. № 2. P. 580–608.  
<https://doi.org/10.3390/ma6020580>
51. *Mirgorodskaya A.B., Yackevich E.I., Gabdrakhmanov D.R., Lukashenko S.S., Zuev Yu.F., Zakharova L. Ya.* Self-organization and lipoplex formation of cationic surfactants with morpholinium head group // *Journal of Molecular Liquids*. 2016. V. 220. P. 992–998.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.05.010>
52. *Mata J., Varade D., Ghosh G., Bahadur P.* Effect of tetrabutylammonium bromide on the micelles of sodium dodecyl sulfate // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2004. V. 245. № 1–3. P. 69–73.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.07.009>

## ПРИЛОЖЕНИЕ

4-бутил-4-метилморфолиний додецилсульфат. Выход 1.3 г (80.6%). Т. пл. 62–65°C. ИК-спектр (KBr),  $\nu$  см<sup>-1</sup>: 3460, 2959, 2920, 2852, 1648, 1469, 1381, 1223, 1131, 1113, 1075, 1019, 992, 912, 896, 827, 724, 631, 586. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  м.д., J Гц): 0.87 т (OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>-CH<sub>3</sub>, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 6.8); 1.00 т (N<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.3); 1.24–1.34 м (N<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-CH<sub>3</sub>, 18H); 1.42–1.48 м (OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-CH<sub>3</sub>, 2H); 1.60–1.67 м (OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>, 2H); 1.76 м

( $N^+-CH_2-\underline{CH_2}-CH_2-CH_3$ , 2H); 3.38 с ( $N^+-CH_3$ , 3H); 3.51 м ( $N^+-CH_2-(CH_2)_2-CH_3$ , 2H); 3.59–3.69 два м ( $N^+-CH_2-CH_2-O-$ , 4H); 3.96–4.09 два м ( $OSO_3^--CH_2-(CH_2)_{10}-CH_3$ ,  $N^+-CH_2-CH_2-O-$ , 6H). Найдено, %: С, 59.47; Н, 10.74; N, 3.22; S, 7.48. Вычислено для  $C_{21}H_{45}NO_5S$ : С, 59.54; Н, 10.71; N, 3.31; S, 7.57. Масс-спектр ИЭР,  $m/z$ :  $[M]^+$  158.05;  $[C_{12}H_{25}OSO_3]^-$  265.14 (рассч.  $m/z$  для  $C_{21}H_{45}NO_5S$  423.30).

**4-гексил-4-метилморфолиний додецилсульфат.** Выход 1.1 г (71.4%). Т. пл. 87–92°C. ИК-спектр (KBr),  $\nu$  см<sup>-1</sup>: 3456, 2957, 2923, 2854, 1638, 1468, 1379, 1248, 1222, 1132, 1117, 1062, 999, 919, 900, 790, 724, 623, 580. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (600 МГц, D<sub>2</sub>O,  $\delta$  м.д., J Гц): 0.95 т ( $OSO_3^--(CH_2)_{11}-CH_3$ , 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 6.9); 1.00 т ( $N^+-(CH_2)_5-CH_3$ , 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 6.9); 1.37–1.46 м ( $N^+-(CH_2)_2-(CH_2)_3-CH_3$ ,  $OSO_3^--(CH_2)_2-(CH_2)_9-CH_3$ , 24H); 1.74 м ( $OSO_3^--CH_2-CH_2-(CH_2)_9-CH_3$ , 2H); 1.89 м ( $N^+-CH_2-CH_2-(CH_2)_3-CH_3$ , 2H); 3.28 с ( $N^+-CH_3$ , 3H); 3.53–3.63 м ( $N^+-CH_2-CH_2-O-$ ,  $N^+-CH_2-(CH_2)_4-CH_3$ , 6H); 4.05 м ( $OSO_3^--CH_2-(CH_2)_{10}-CH_3$ , 2H); 4.12 м ( $N^+-CH_2-CH_2-O-$ , 4H). Найдено, %: С, 61.08; Н, 10.99; N, 3.10; S, 7.01. Вычислено для  $C_{23}H_{49}NO_5S$ : С, 61.16; Н, 10.93; N, 3.11; S, 7.10. Масс-спектр ИЭР,  $m/z$ :  $[M]^+$  186.15;  $[C_{12}H_{25}OSO_3]^-$  265.12 (рассч.  $m/z$  для  $C_{23}H_{49}NO_5S$  451.33).

**4-метил-4-октилморфолиний додецилсульфат.** Выход 1.1 г (74.3%). Т. пл. 100–102°C. ИК-спектр (KBr),  $\nu$  см<sup>-1</sup>: 3447, 2957, 2924, 2853, 1637, 1468, 1439, 1379, 1251, 1226, 1120, 1096, 1061, 1016, 995, 913, 900, 857, 784, 723, 644, 622, 581, 536. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (600 МГц, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  м.д., J Гц): 0.87 т

( $OSO_3^--(CH_2)_{11}-CH_3$ , 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.1); 0.88 т ( $N^+-(CH_2)_7-CH_3$ , 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.1); 1.24–1.39 два м ( $N^+-(CH_2)_2-(CH_2)_5-CH_3$ ,  $OSO_3^--(CH_2)_2-(CH_2)_9-CH_3$ , 28H); 1.64 м ( $OSO_3^--CH_2-CH_2-(CH_2)_9-CH_3$ , 2H); 1.76 м ( $N^+-CH_2-CH_2-(CH_2)_5-CH_3$ , 2H); 3.38 с ( $N^+-CH_3$ , 3H); 3.48 м ( $N^+-CH_2-(CH_2)_6-CH_3$ , 2H); 3.54–3.57, 3.66–3.68 два м ( $N^+-CH_2-CH_2-O-$ , 4H); 3.95–3.99 м ( $N^+-CH_2-CH_2-O-$ , 4H); 4.04–4.08 м ( $OSO_3^--CH_2-(CH_2)_{10}-CH_3$ , 2H). Найдено, %: С, 62.66; Н, 11.15; N, 2.84; S, 6.60. Вычислено для  $C_{25}H_{53}NO_5S$ : С, 62.59; Н, 11.13; N, 2.92; S, 6.68. Масс-спектр ИЭР,  $m/z$ :  $[M]^+$  214.03;  $[C_{12}H_{25}OSO_3]^-$  265.14 (рассч.  $m/z$  для  $C_{25}H_{53}NO_5S$  479.36).

**4-децил-4-метилморфолиний додецилсульфат.** Выход 1.1 г (78%). Т. пл. 98–100°C. ИК-спектр (KBr),  $\nu$  см<sup>-1</sup>: 3489, 2957, 2922, 2853, 1640, 1469, 1381, 1248, 1227, 1120, 1061, 1015, 992, 904, 855, 786, 723, 623, 581. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  м.д., J Гц): 0.86–0.89 т ( $OSO_3^--(CH_2)_{11}-CH_3$ ,  $N^+-(CH_2)_9-CH_3$ , 6H); 1.25–1.37 два м ( $N^+-(CH_2)_2-(CH_2)_7-CH_3$ ,  $OSO_3^--(CH_2)_2-(CH_2)_9-CH_3$ , 32H); 1.65 м ( $OSO_3^--CH_2-CH_2-(CH_2)_9-CH_3$ , 2H); 1.77 м ( $N^+-CH_2-CH_2-(CH_2)_7-CH_3$ , 2H); 3.38 с ( $N^+-CH_3$ , 3H); 3.48 м ( $N^+-CH_2-(CH_2)_8-CH_3$ , 2H); 3.54–3.58, 3.65–3.69 два м ( $N^+-CH_2-CH_2-O-$ , 4H); 3.95–4.01 м ( $N^+-CH_2-CH_2-O-$ , 4H); 4.04–4.10 м ( $OSO_3^--CH_2-(CH_2)_{10}-CH_3$ , 2H). Найдено, %: С, 63.79; Н, 11.28; N, 2.82; S, 6.24. Вычислено для  $C_{27}H_{57}NO_5S$ : С, 63.86; Н, 11.31; N, 2.76; S, 6.31. Масс-спектр ИЭР,  $m/z$ :  $[M]^+$  242.07;  $[C_{12}H_{25}OSO_3]^-$  265.15 (рассч.  $m/z$  для  $C_{27}H_{57}NO_5S$  507.40).

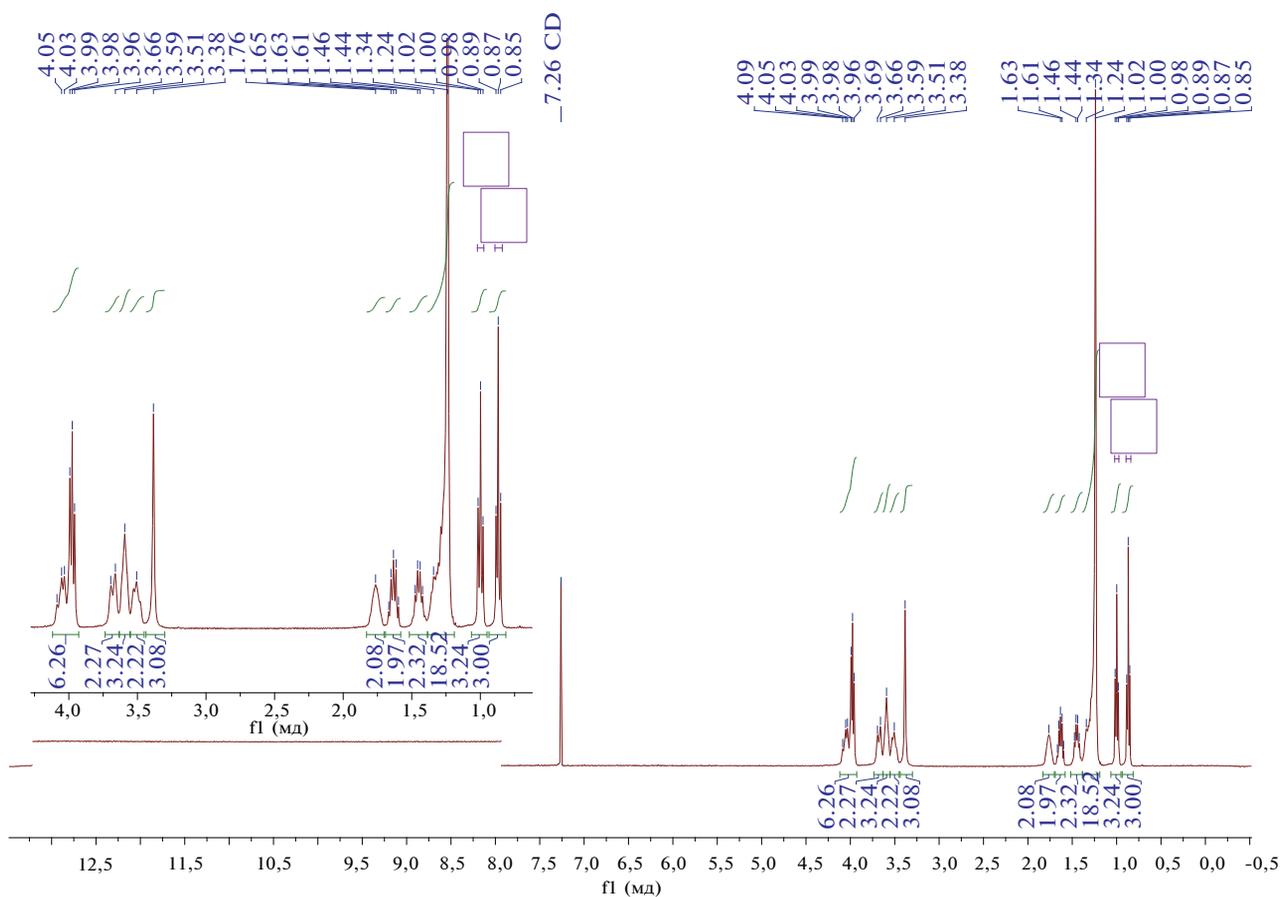


Рис. П1. ЯМР <sup>1</sup>H спектр соединения Мор-4(ДС).

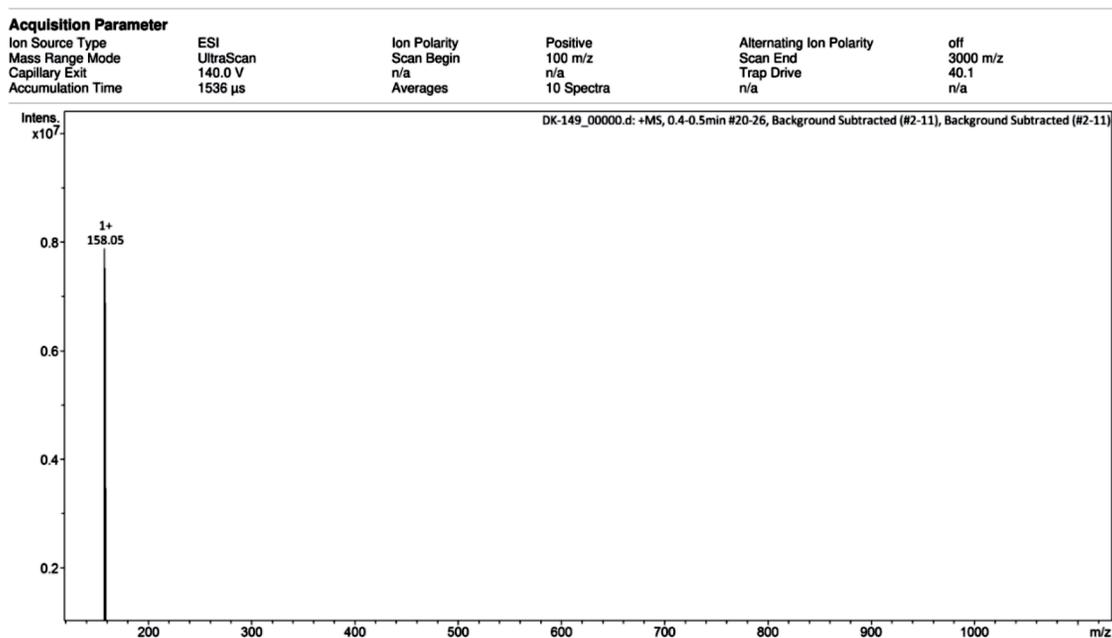


Рис. П2. Масс-спектр ИЭР соединения Мор-4(ДС) (регистрация положительных ионов).

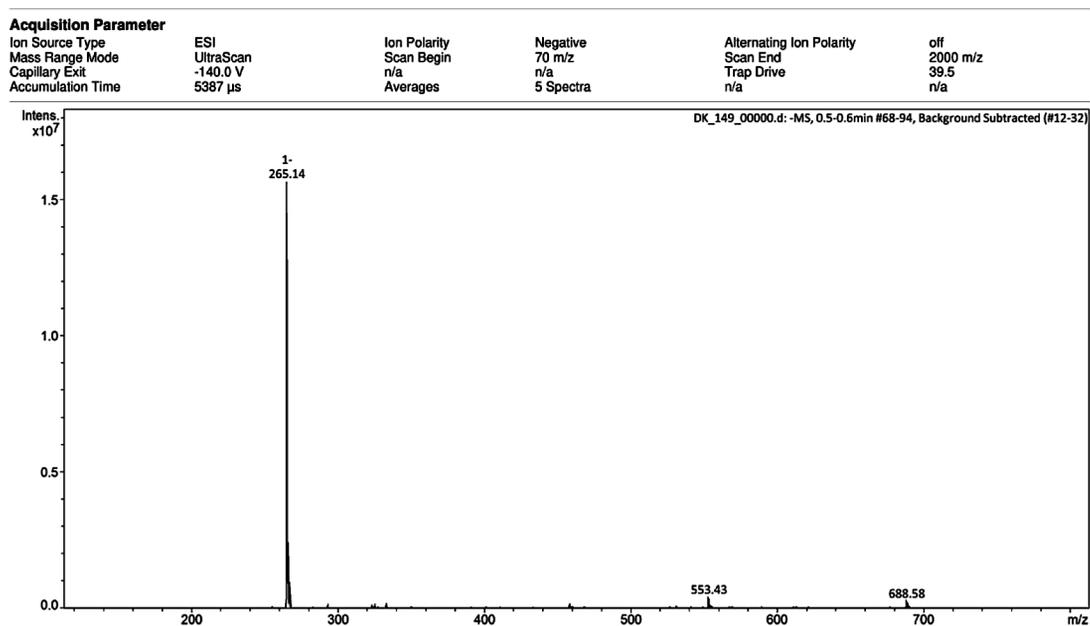


Рис. П3. Масс-спектр ИЭР соединения Мор-4(ДС) (регистрация отрицательных ионов).

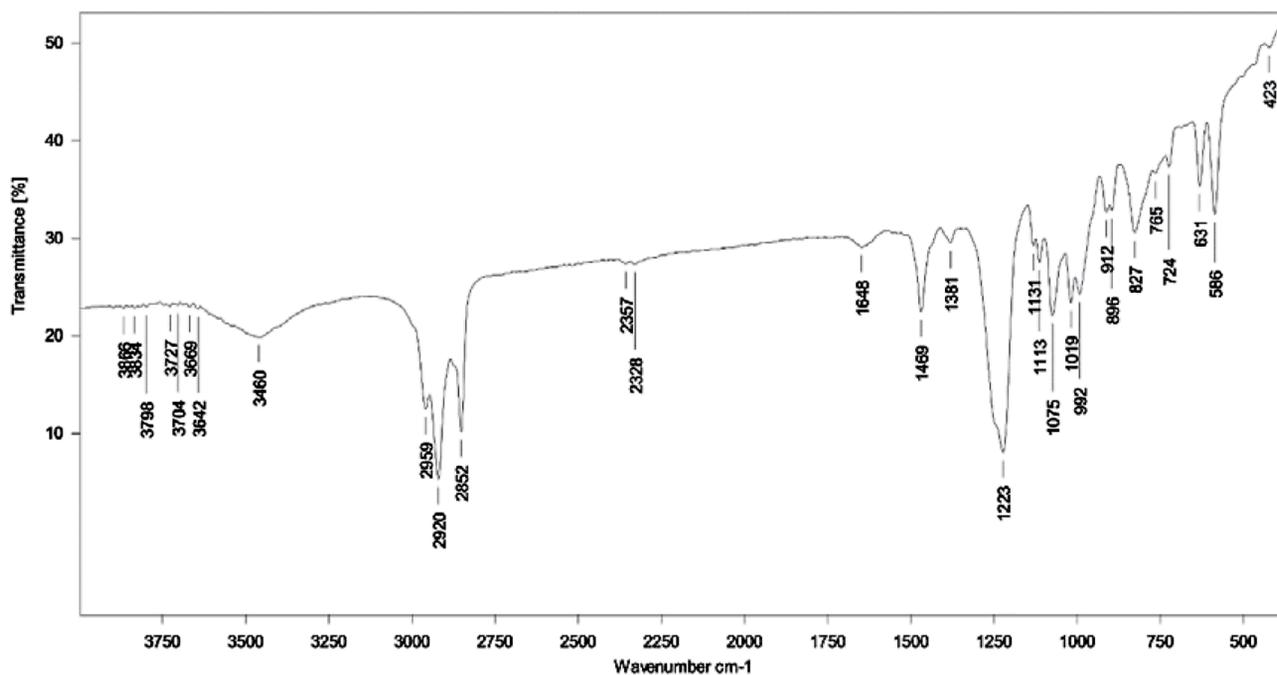


Рис. П4. ИК-спектр соединения Мор-4(ДС).

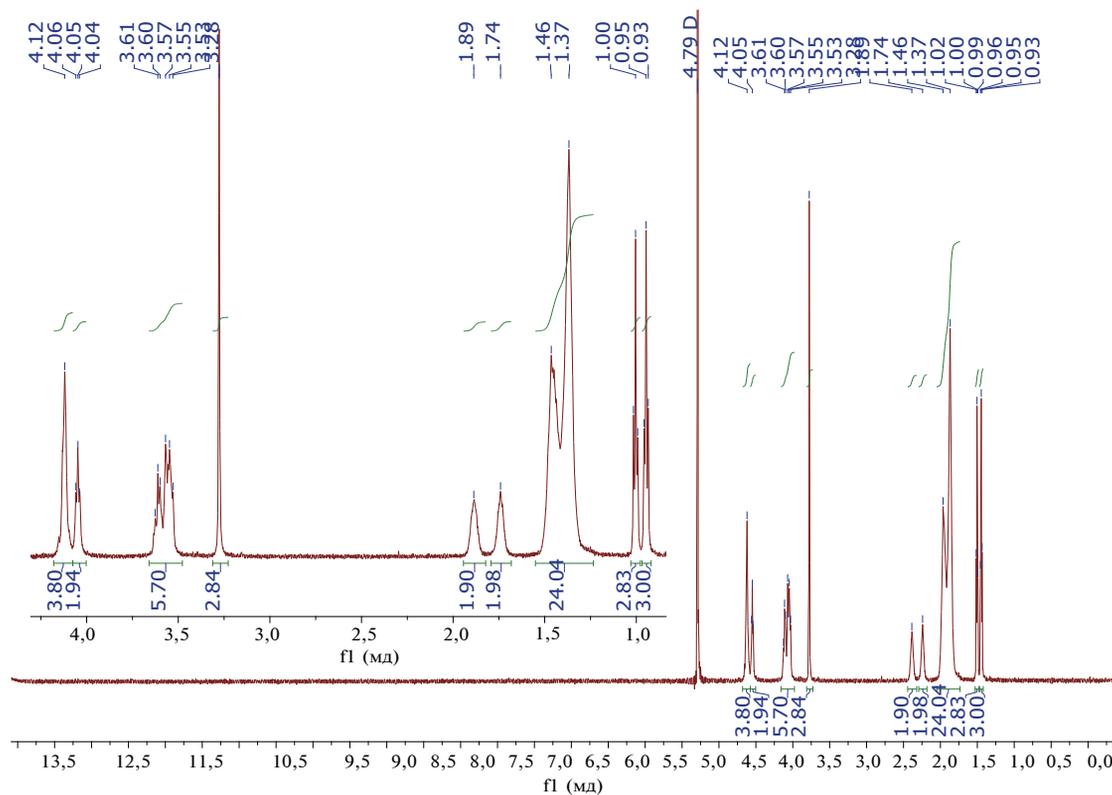


Рис. П5. ЯМР <sup>1</sup>H спектр соединения Мор-6(ДС).

Acquisition Parameter

Ion Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Alternating Ion Polarity	off
Mass Range Mode	UltraScan	Scan Begin	70 m/z	Scan End	2000 m/z
Capillary Exit	140.0 V	n/a	n/a	Trap Drive	50.6
Accumulation Time	1819 μs	Averages	5 Spectra	n/a	n/a

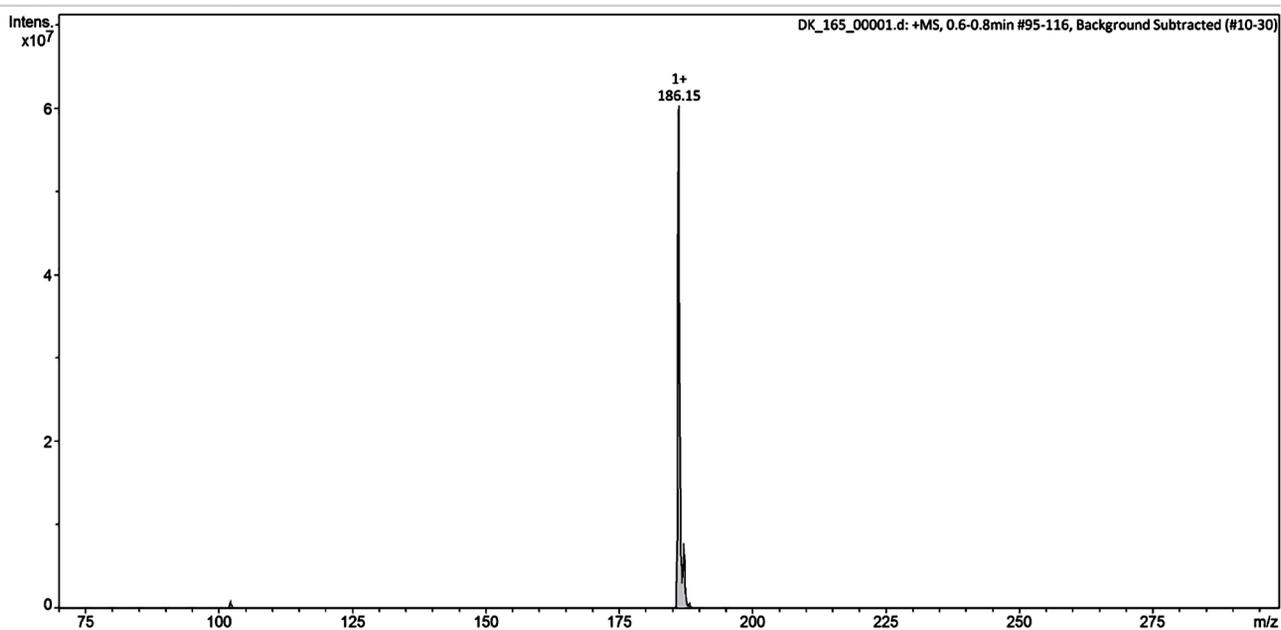


Рис. П6. Масс-спектр ИЭР соединения Мор-6(ДС) (регистрация положительных ионов).

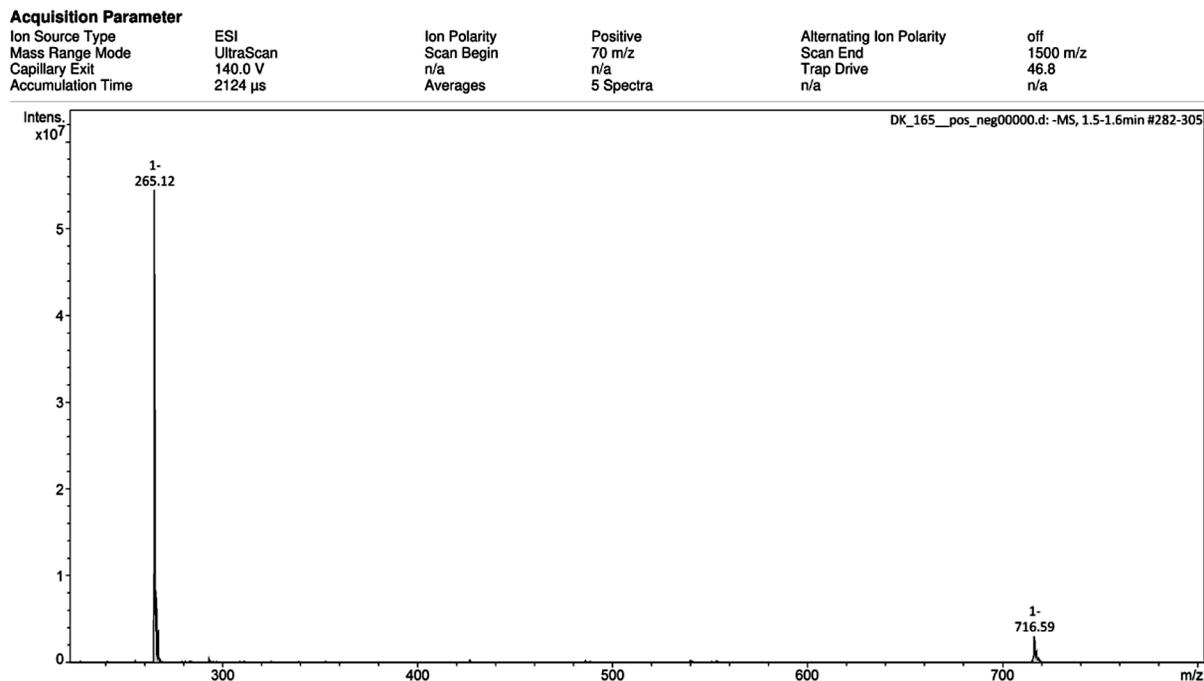


Рис. П7. Масс-спектр ИЭР соединения Мор-6(ДС) (регистрация отрицательных ионов).

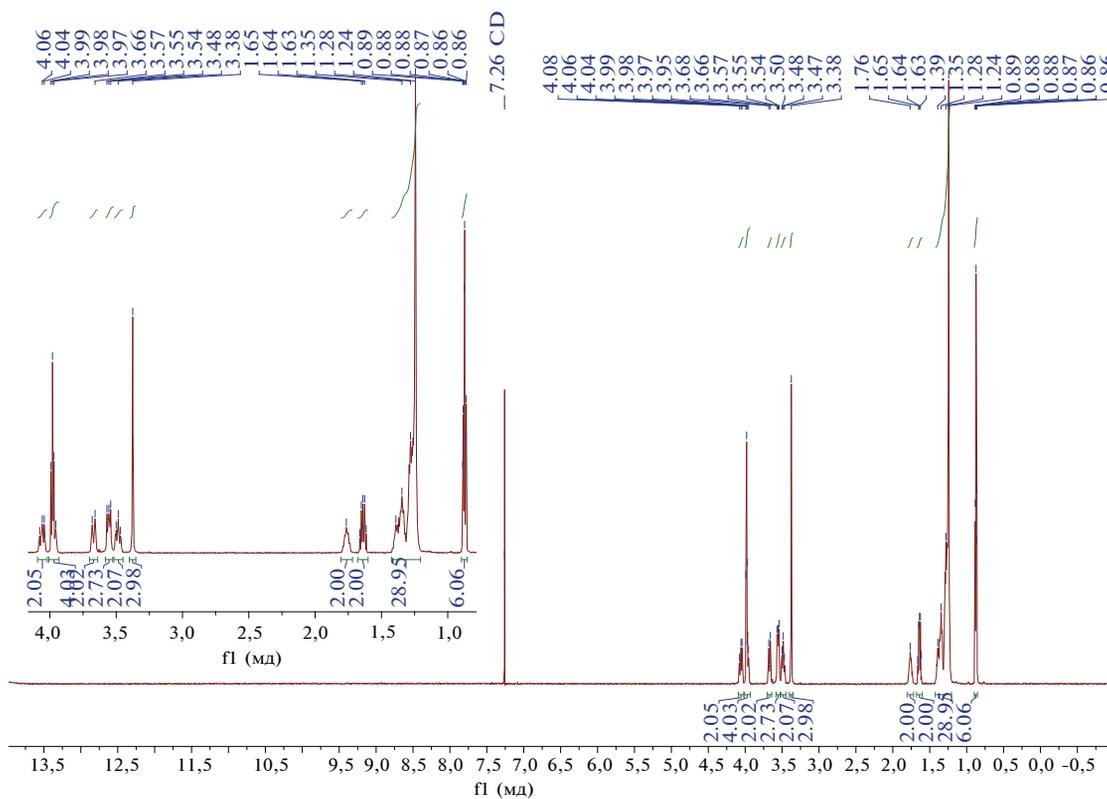


Рис. П8. ИК-спектр соединения Мор-6(ДС).

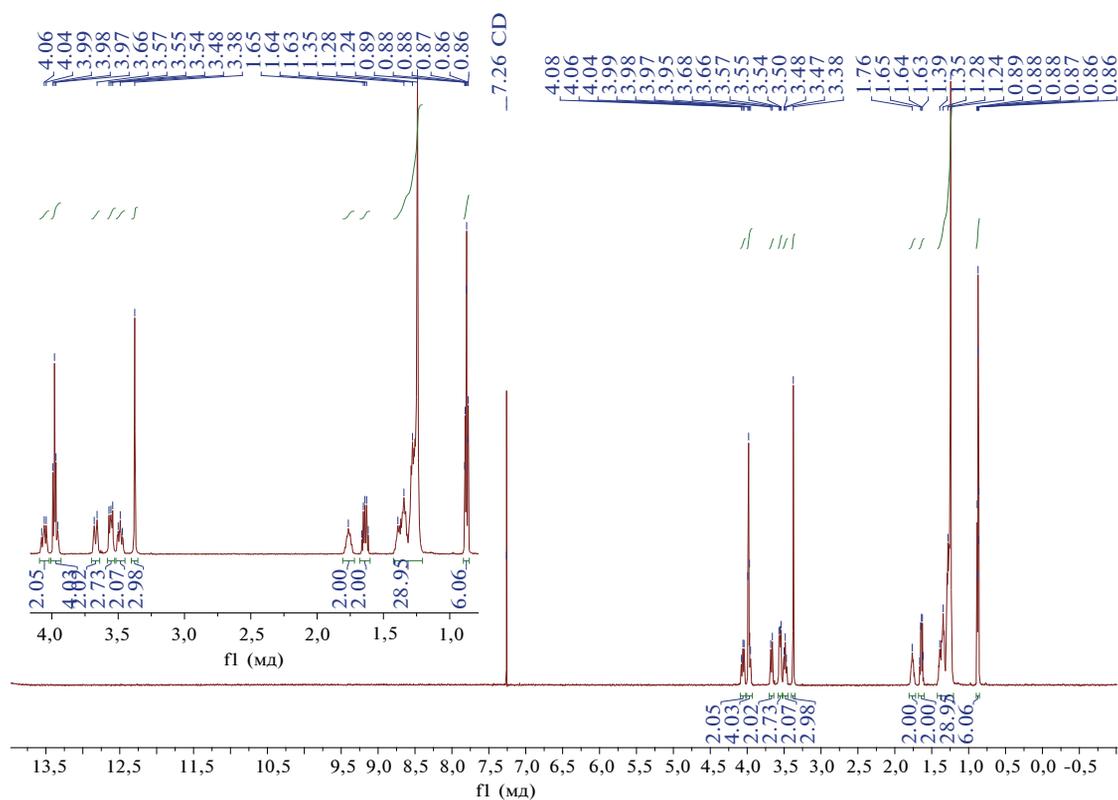


Рис. П9. ЯМР <sup>1</sup>H спектр соединения Мор-8(ДС).

Acquisition Parameter

Ion Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Alternating Ion Polarity	off
Mass Range Mode	UltraScan	Scan Begin	100 m/z	Scan End	2800 m/z
Capillary Exit	140.0 V	n/a	n/a	Trap Drive	54.3
Accumulation Time	644 μs	Averages	5 Spectra	n/a	n/a

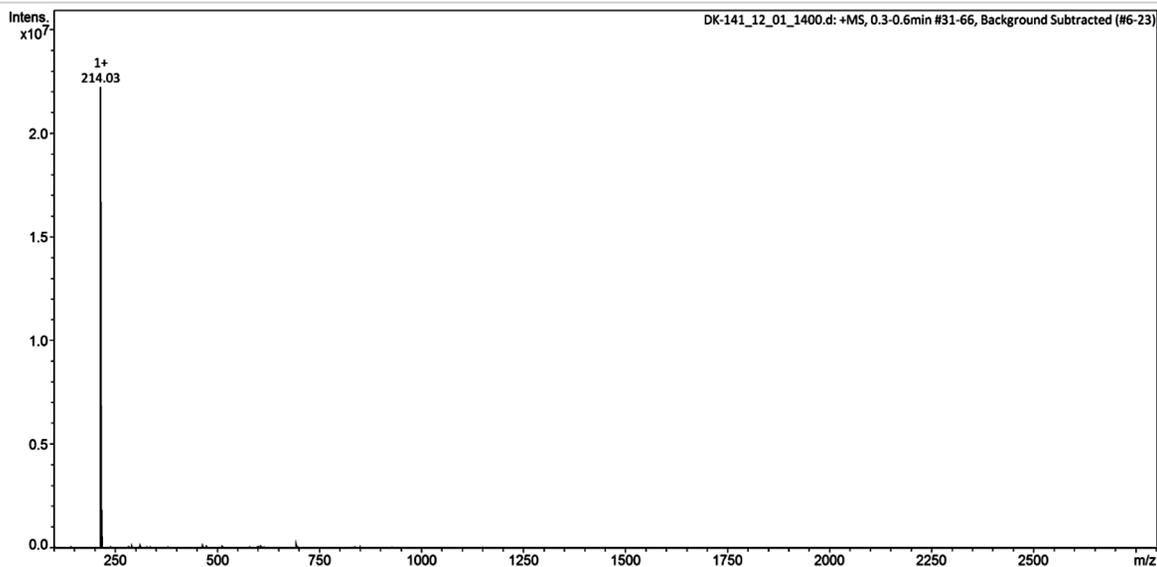


Рис. П10. Масс-спектр ИЭР соединения Мор-8(ДС) (регистрация положительных ионов).

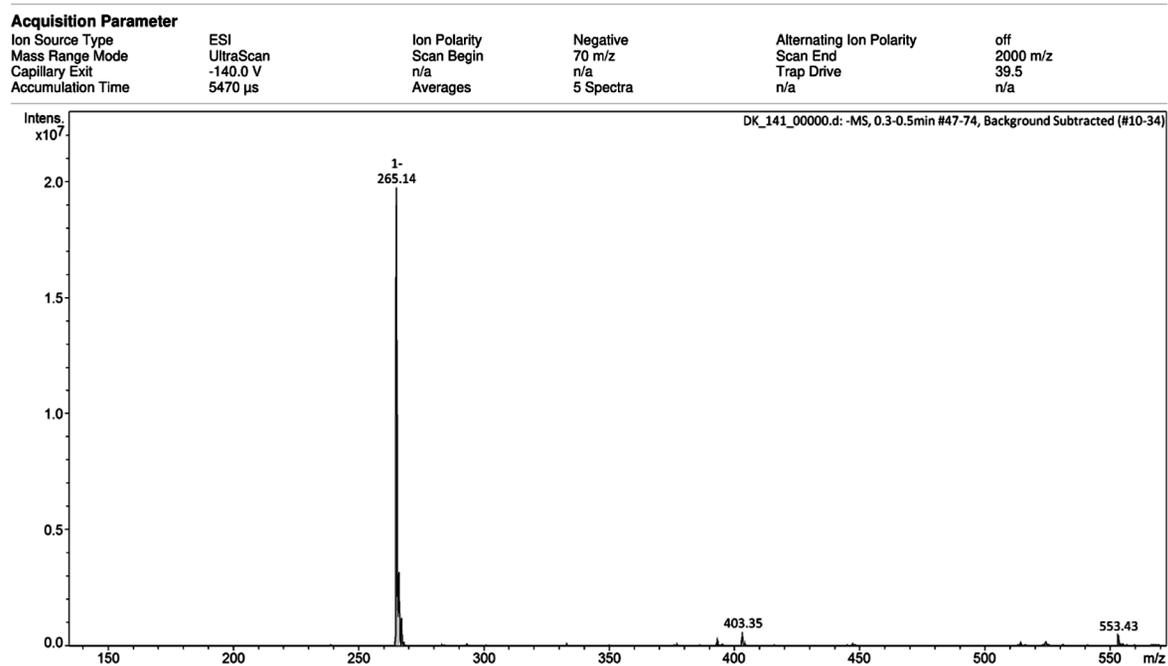


Рис. П11. Масс-спектр ИЭР соединения Мор-8(ДС) (регистрация отрицательных ионов).

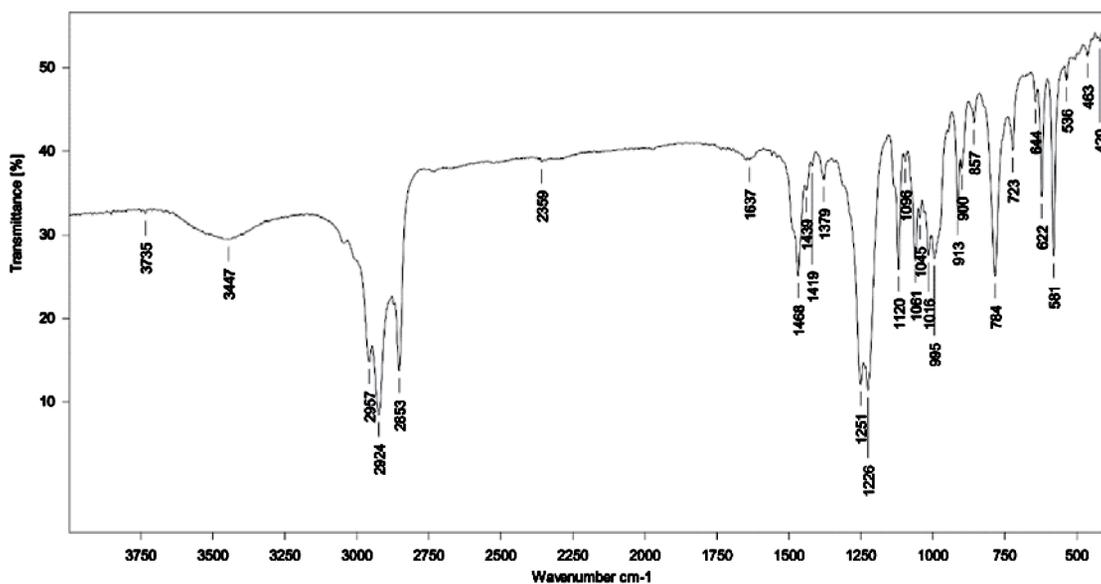


Рис. П12. ИК-спектр соединения Мор-8(ДС).

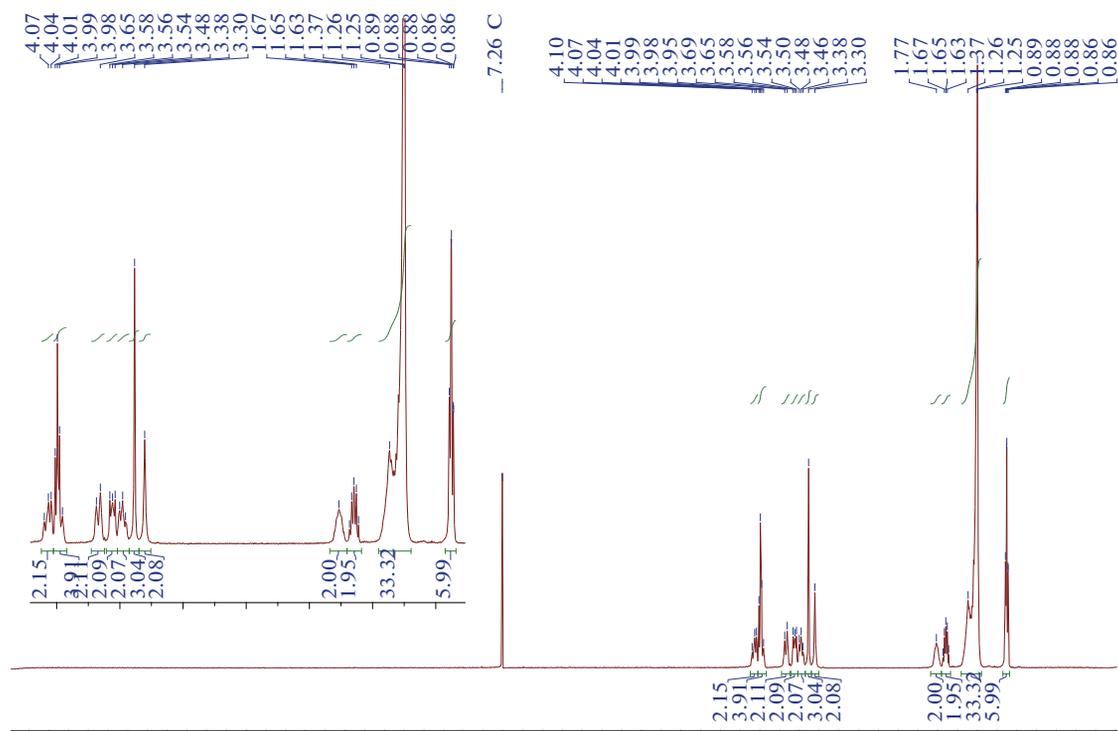


Рис. П13. ЯМР <sup>1</sup>H спектр соединения Мор-10(ДС).

**Acquisition Parameter**

Ion Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Alternating Ion Polarity	off
Mass Range Mode	UltraScan	Scan Begin	100 m/z	Scan End	2800 m/z
Capillary Exit	140.0 V	n/a	n/a	Trap Drive	54.3
Accumulation Time	4369 μs	Averages	5 Spectra	n/a	n/a

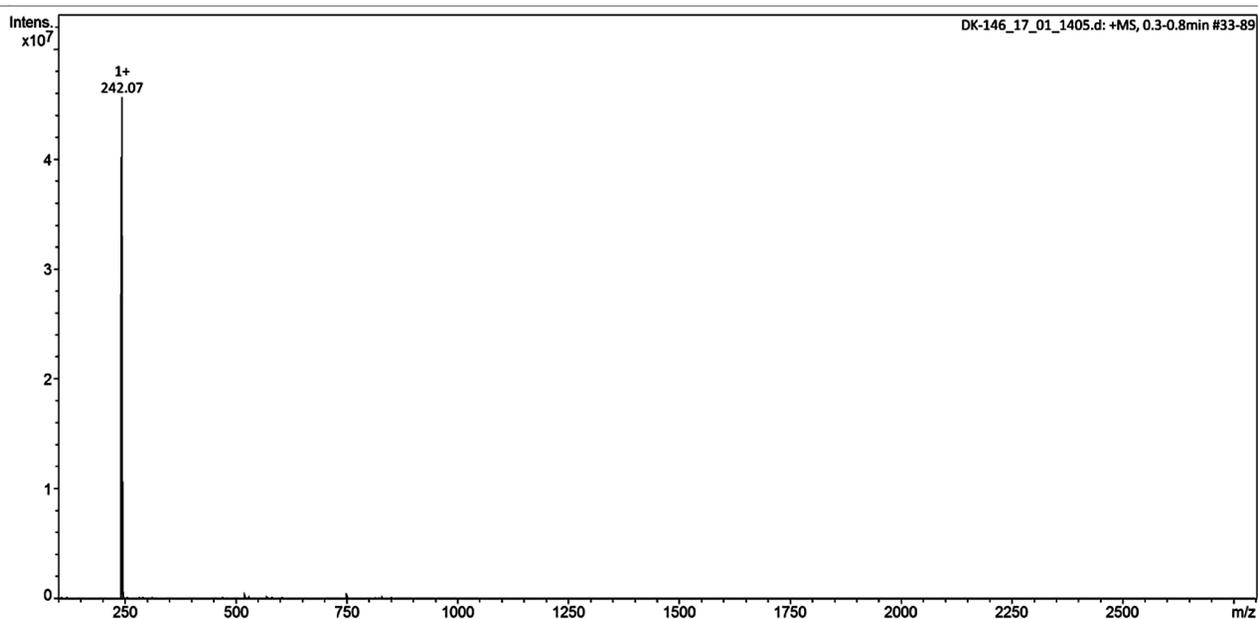


Рис. П14. Масс-спектр ИЭР соединения Мор-10(ДС) (регистрация положительных ионов).

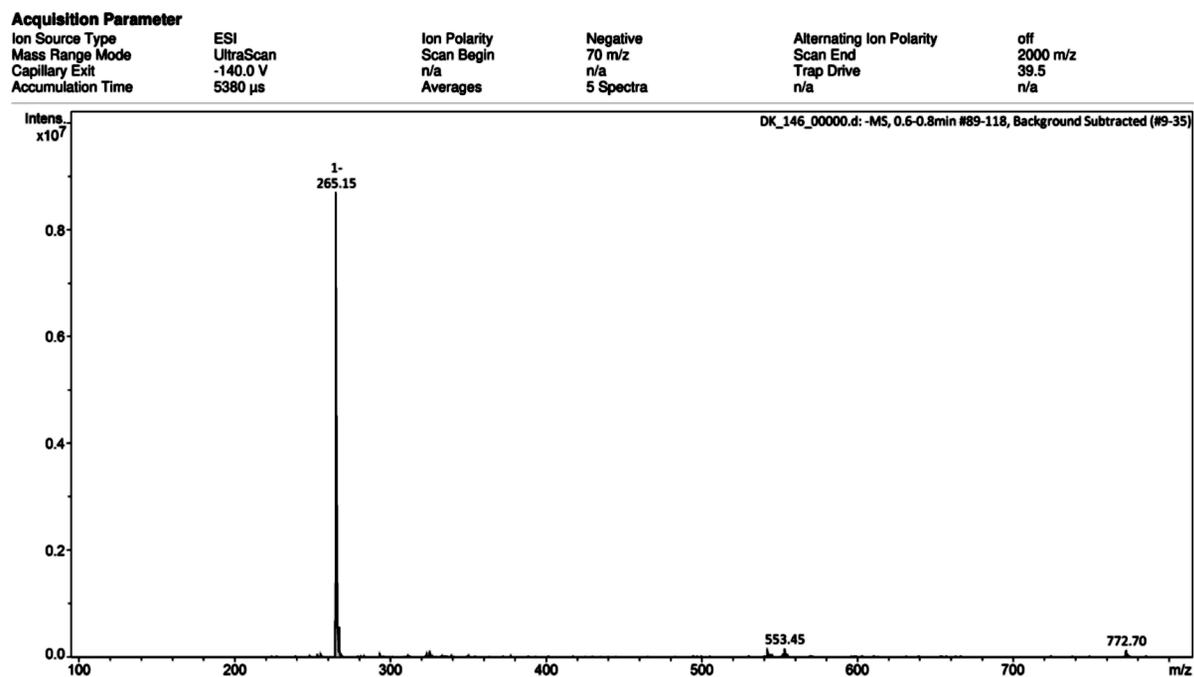


Рис. П15. Масс-спектр ИЭР соединения Мор-10(ДС) (регистрация отрицательных ионов).

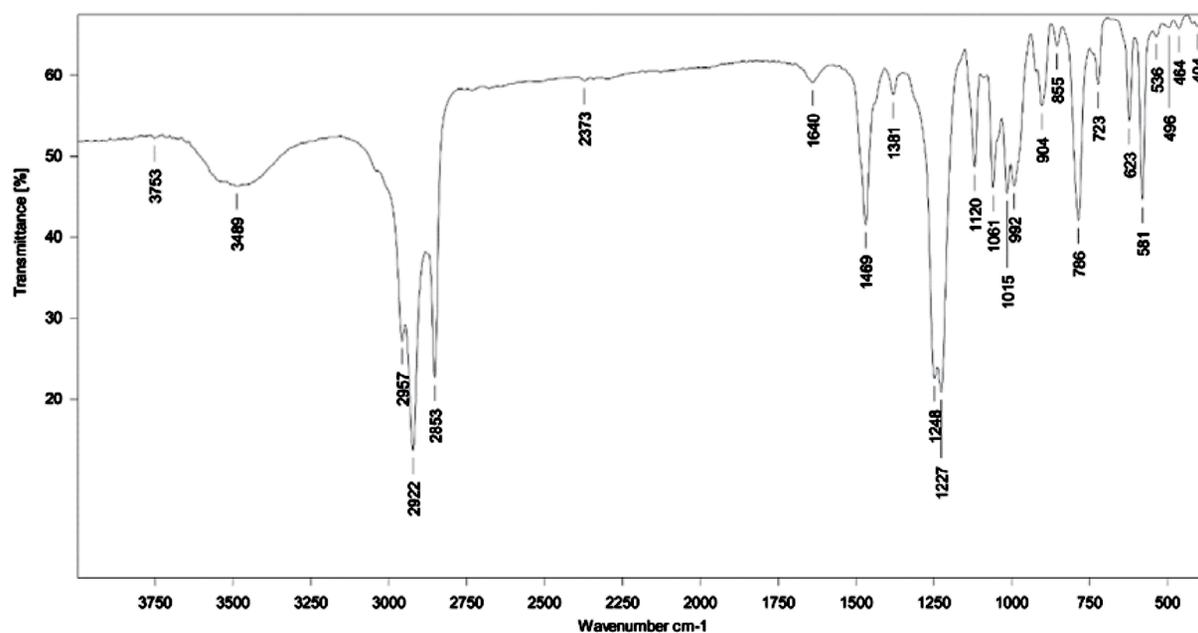


Рис. П16. ИК-спектр соединения Мор-10(ДС).

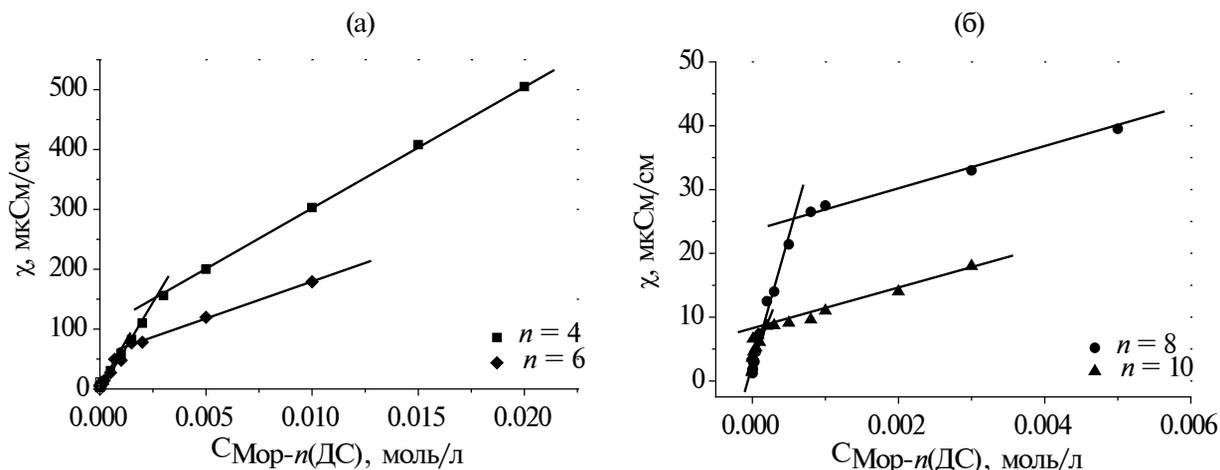


Рис. П17. Зависимость удельной электропроводности от концентрации биаμφифилов: а) для систем Мор-4(ДС) и Мор-6(ДС); б) для систем Мор-8(ДС) и Мор-10(ДС); черный квадрат – Мор-4(ДС), черный ромб – Мор-6(ДС), черный круг – Мор-8(ДС), черный треугольник – Мор-10(ДС); 25°C.

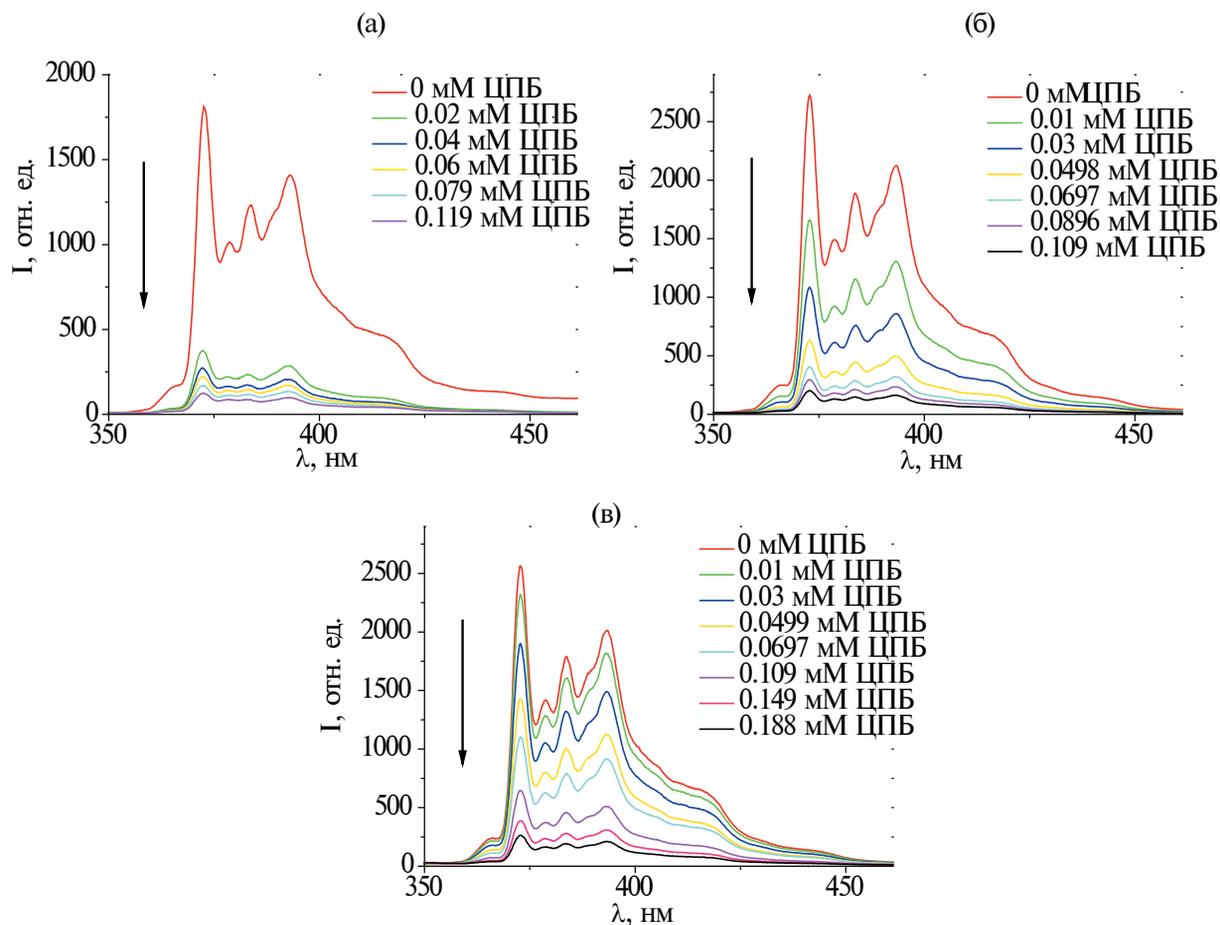
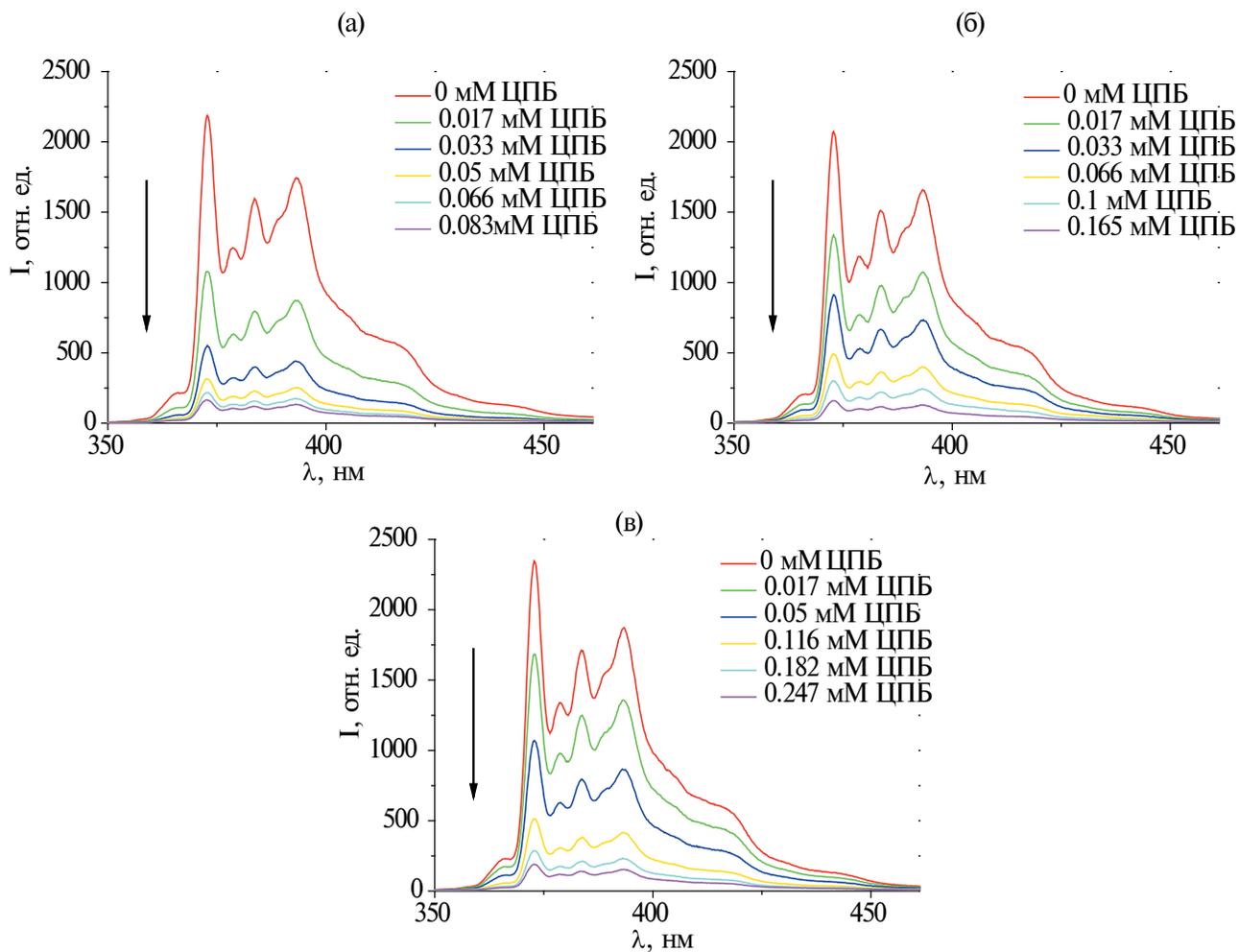
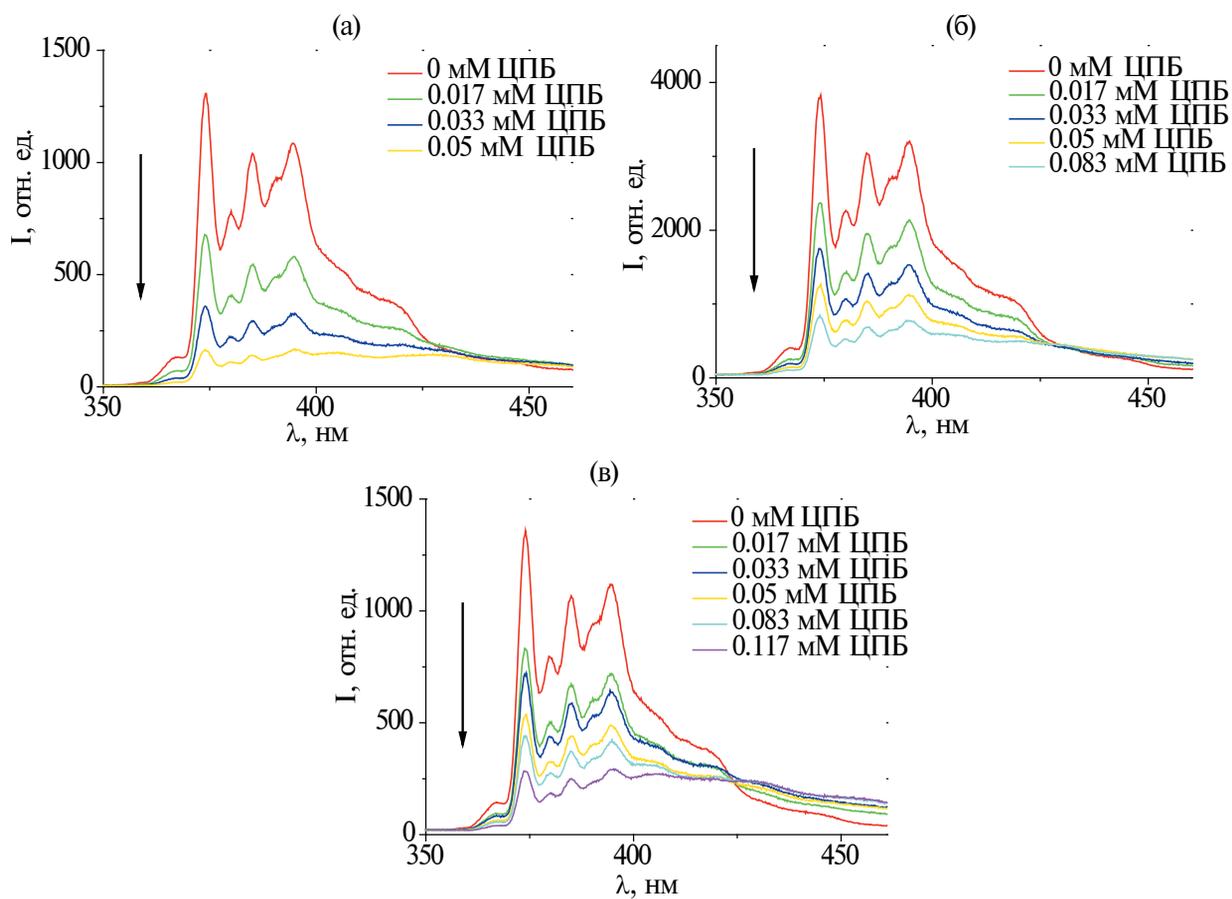


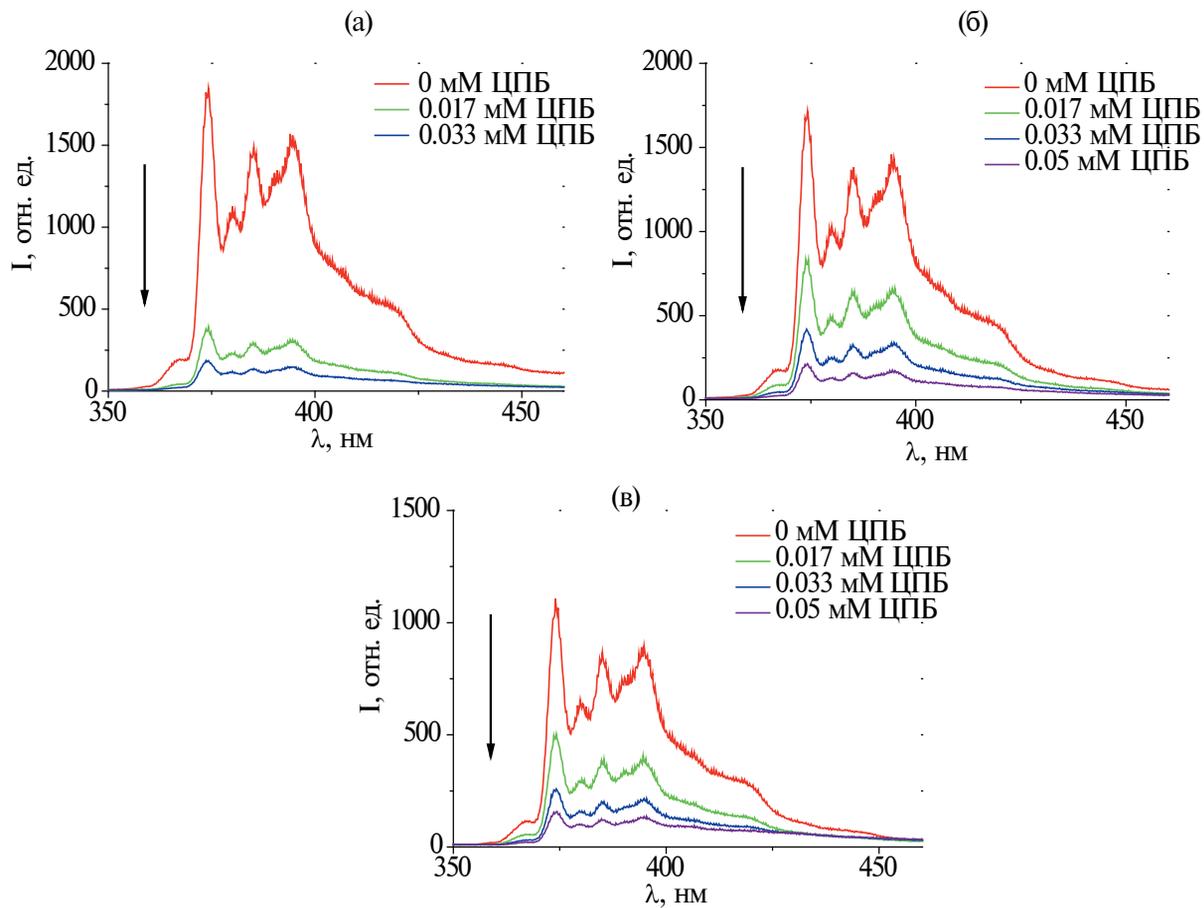
Рис. П18. Спектры флуоресценции пирена в присутствии различных количеств тушителя (ЦПБ) для 3 мМ (а), 5 мМ (б) и 7 мМ (в) Мор-4(ДС); стрелкой показано направление увеличения концентрации тушителя.



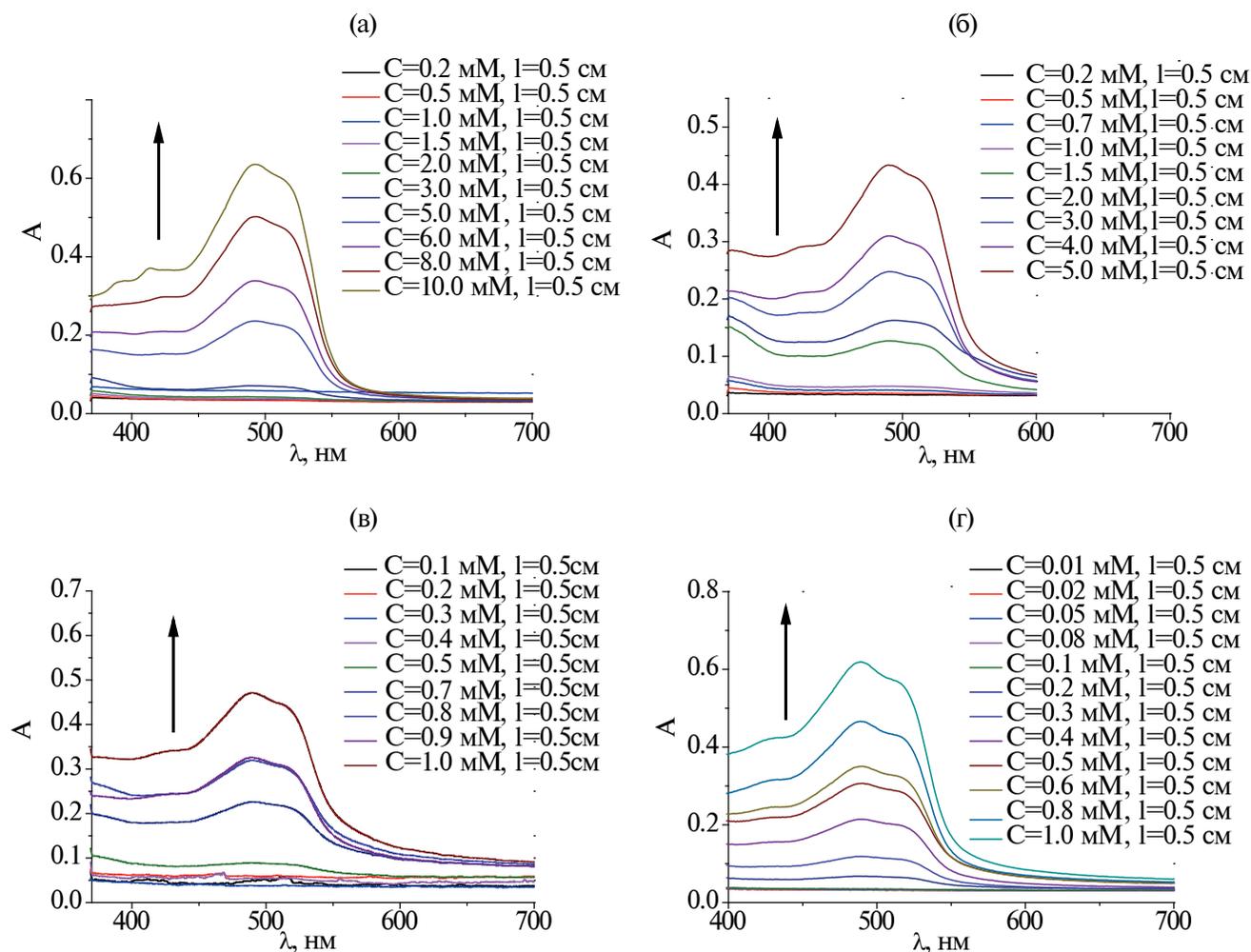
**Рис. П19.** Спектры флуоресценции пирена в присутствии различных количеств тушителя (ЦПБ) для 3 мМ (а), 5 мМ (б) и 7 мМ (в) Мор-6(ДС); стрелкой показано направление увеличения концентрации тушителя.



**Рис. П20.** Спектры флуоресценции пирена в присутствии различных количеств тушителя (ЦПБ) для 1 мМ (а), 3 мМ (б) и 5 мМ (в) Мор-8(ДС); стрелкой показано направление увеличения концентрации тушителя.



**Рис. П21.** Спектры флуоресценции пирена в присутствии различных количеств тушителя (ЦПБ) для 0.5 мМ (а), 0.8 мМ (б) и 1 мМ (в) Мор-10(ДС); стрелкой показано направление увеличения концентрации тушителя.



**Рис. П22.** Спектры поглощения Оранж ОТ для бинарных систем Мор-*n*(ДС)/Оранж ОТ при различных концентрациях ПАВ: а) Мор-4(ДС); б) Мор-6(ДС); в) Мор-8(ДС); г) Мор-10(ДС); стрелкой показано увеличение концентрации ПАВ; 25°C.

УДК 541.64:541.18

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ СУЛЬФОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ МАТРИЦ НА АДСОРБЦИЮ ИОНОВ $\text{Cu}^{2+}$

© 2024 г. С. Г. Лаишевкина, О. Д. Якобсон, Е. М. Иванькова, Б. М. Шабсельс,  
Н. Н. Шевченко\*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
Большой пр. В.О., 31, Санкт-Петербург, 199004 Россия

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

Поступила в редакцию 05.10.2023 г.

После доработки 27.10.2023 г.

Принята к публикации 27.10.2023 г.

Методом обратной суспензионной сополимеризации пара-стиролсульфоната с N, N'-метилен-бис-акриламидом, а также методом криотропного гелеобразования сульфосодержащих акрилатов (3-сульфопропилметакрилат, сульфобетайн метакрилат) получены пористые гидрофильные полиэлектролитные матрицы. Показано, что для полученных полиэлектролитов концентрация сульфонатных групп составляет от 2 до 3 ммоль/г. Морфология, структура поверхностного слоя полиэлектролитных матриц изучены методом растровой электронной микроскопии и ИК-спектроскопии, удельная поверхность и распределение пор по размерам – методом БЭТ. Адсорбцию ионов  $\text{Cu}^{2+}$  исследовали спектрофотометрическим методом. Найдено, что максимальная сорбционная емкость характерна только для полиэлектролитных матриц, содержащих ароматические сульфонатные группы.

*Ключевые слова:* полиэлектролиты, полисульфонаты, сорбция, ионы меди.

**DOI:** 10.31857/S0023291224010092

### ВВЕДЕНИЕ

Полиэлектролиты (ПЭ) занимают особое место среди огромного многообразия высокомолекулярных соединений [1–3]. Варьирование плотности заряда (концентрации ионогенных групп, их природы и т.д.) позволяет исследователям применять ПЭ в различных областях: материаловедении [4], коллоидной химии [5], биофизике [6, 7]. Одними из интереснейших свойств ПЭ являются их комплексобразующие и сорбционные свойства по отношению к ионам тяжелых металлов, что позволяет рассматривать ПЭ в качестве перспективных материалов при разработке эффективных адсорбентов или компонентов мембран для высокоселективной очистки сточных вод [8, 9]. Адсорбция может быть инициирована электростатическими и координационными взаимодействиями, а также образованием водородных связей. Электростатические взаимодействия определяют связывание ПЭ с противоположно заряженными частицами, координационные – адсорбцию на поверхности ПЭ металлов.

Несмотря на большое количество работ, посвященных исследованию процесса синтеза полиэлектролитов, в настоящее время представляет интерес

получение полимеров с улучшенными свойствами, обусловленными целями их практического использования для решения конкретных задач. Катионные ПЭ находят широкое применение в качестве флокулянтов для очистки природных и сточных вод, концентрирования дисперсий и обезвоживания осадков в различных отраслях промышленности. Высокой флокулирующей активностью обладают полимеры и сополимеры на основе 1,2-диметил-5-винилпиридиний метилсульфата, что обеспечивает возможность использования таких флокулянтов в процессах разделения дисперсий и очистки воды [10]. Полиэтиленимин и полиаллиламин также являются одними из наиболее широко используемых и доступных полиаминов, которые применяются для удаления красителей и ионов металлов [11–15] и других загрязнителей природных и сточных вод. Кроме того, полиэлектролитные комплексы на основе полиаллиламина и графена также зарекомендовали себя как эффективные метаматериалы для детектирования ионов тяжелых металлов [16, 17]. Анионные полиэлектролиты нашли свое применение при разработке метаматериалов для разработки мембран, особенно в области наночистот [18]. Известно, что доступные

в настоящее время мембраны для нанофильтрации не способны связывать многовалентные ионы, главным образом из-за диэлектрического эффекта. В этой связи исследователи предпринимают попытки получить мембраны для нанофильтрации с применением технологии послойного нанесения (layer-by-layer) полианионного и поликатионного полиэлектролитов. В свою очередь, модифицированные полисульфоны широко используются в качестве основных полимеров для ультрафильтрации и разделения газов из-за их превосходной технологичности и механической прочности [19–21].

Методы очистки воды от ионов тяжелых металлов на основе наноматериалов привлекли особое внимание в последние десятилетия из-за их высокого соотношения поверхности к объему [22]. Низкоразмерные структуры, такие как наноуглеродные соединения, оксиды металлов и наноглины, чаще всего используются для очистки, дезинфекции и удаления солей различных металлов из воды [23]. Все эти наноструктуры обладают высокой реакционной способностью и большой площадью поверхности, многие из них широко распространены в природе или могут быть получены при использовании недорогих синтетических процессов. Кроме того, для очистки сточных вод используются микросферы с иерархической структурой [24–26]. Однако отсутствие информации о токсичности и влиянии поровой структуры полиэлектролитных микросфер на процессы сорбции ионов тяжелых металлов препятствует их использованию на практике.

В связи с этим мы изучили полиэлектролитные микросферы и пористые криогели на основе полисульфонатов различной природы в качестве перспективных сорбентов для удаления ионов меди. В работе прослежено влияние типа сульфонатных групп (ароматические или алифатические), а также степени сшивки и пористости полиэлектролитных матриц (микросферы на основе полистиролсульфоната натрия (ПССК), криогели на основе полисульфопропилметакрилата калия (ПСПМ) и поли(сульфобетаин метакрилата) (ПСБМА)) на процесс адсорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . Структуру полиэлектролитных микросфер и криогелей исследовали методом ИК-спектроскопии, оптической и растровой электронной микроскопии, методом БЭТ. Показано, что полученные пористые полиэлектролитные микросферы и криогели обладают развитой удельной поверхностью, при этом максимальная пористость наблюдается для криогелей на основе ПСБМА. Однако максимальная степень адсорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  наблюдается для полиэлектролитных микросфер, содержащих ароматические сульфонатные группы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Реактивы:** натриевая соль стиролсульфофосфорной кислоты (ССТ- $\text{Na}$ , “Sigma Aldrich”, Германия), калиевая

соль 3-сульфопропилметакрилата (СПМ-К, “Sigma Aldrich”, Германия), сульфобетаин метакрилат (СБМА, “Sigma Aldrich”, Германия), 2-гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА, “Sigma Aldrich”, Германия), винилацетат (ВА, “Sigma Aldrich”, Германия), N, N'-метилен-бис-акриламид (МБА, “Sigma Aldrich”, Германия), персульфат калия (ЗАО “Вектон”, Россия), N, N, N', N'-тетраметилэтилендиамин (ТМЭД, “Sigma Aldrich”, Германия). Винилацетат очищали двукратной перегонкой при температуре 72°C.  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  очищали двукратной перекристаллизацией из воды с последующей сушкой при 20°C в темноте на воздухе. ГЭМА перед использованием выдерживали над прокаленными при 400°C молекулярными ситами. Остальные исходные реактивы использовали без дополнительной очистки. Эмульгаторы: полиоксиэтилен (20) сорбитан моноолеат (Tween 80, “Ferak”, Германия), сорбитан моноолеат (Span 80, “Sigma Aldrich”, Германия) использовали без дополнительной очистки. Растворители: бидистиллированная вода, циклогексан (ЗАО “Вектон”, Россия) использовали без дополнительной очистки. NaOH (“Sigma Aldrich”, Германия), HCl (ЗАО “Вектон”, Россия),  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (“Sigma Aldrich”, Германия) использовали без дополнительной очистки. Детонационные наноалмазы (НА) (ФГИП СКТБ “Технолог”, Санкт-Петербург, Россия) использовали без дополнительной очистки.

### *Синтез полиэлектролитных микросфер на основе полистиролсульфоната*

Синтез осуществляли в колбе объемом 100 мл, снабженной обратным холодильником и мешалкой. Для синтеза предварительно готовили раствор эмульгаторов в циклогексане (0.7 г, 5 мас.%, массовое соотношение Span 80: Tween 80 составило 40:60). Раствор циклогексана помещали в колбу и нагревали до 90°C в течение 30 мин при перемешивании (500 об./мин). Раствор мономеров, содержащий ССТ- $\text{Na}$  (0.6 г), МБА (0.24 г), инициатор (ТМЭД – 75 мкл,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  0.025 г) добавляли в колбу через шприц. Реакцию проводили в течение 45 мин, после чего смесь охлаждали и удаляли циклогексан путем декантирования. Остаточный циклогексан удаляли при помощи роторного испарителя (Heidolph Laborota 4011, Германия) при температуре 50°C и пониженном давлении. После этого образовавшиеся частицы диспергировали в бидистиллированной воде, высушивали под вакуумом и использовали для дальнейших исследований.

### *Синтез криогелей на основе 3-сульфопропилметакрилата и сульфобетаин метакрилата*

Навеску 0.074 г (0.3 ммоль) СПМ (или 0.084 г (0.3 ммоль) СБМА) растворяли в 1 мл воды, после

чего прибавляли 38 мкл (0.3 ммоль) ГЭМА (или 28 мкл (0.3 ммоль) ВА), 0.001 г (0.6 мкмоль) МБА и иницирующую систему (100 мкл персульфата калия (концентрация 13.6 мг/мл, 5 мкмоль) и 2 мкл (0.013 ммоль) ТМЭД). Реакцию проводили в течение 24 ч при постоянной температуре  $-18^{\circ}\text{C}$ . После полимеризации криогели размораживали при комнатной температуре и оставляли в воде на 48 ч для удаления непрореагировавших мономеров и установления равновесного состояния. Полноту удаления непрореагировавших мономеров определяли по измерению значений электропроводности надосадочной жидкости с использованием кондуктометра SevenMulti (Metler Toledo, Швейцария). Замену бидистиллированной воды проводили от 5 до 7 раз. Электропроводность надосадочной жидкости измеряли после установления равновесия в течение как минимум 2 ч. Образцы криогеля считались отмытыми от продуктов реакции и непрореагировавших мономеров, если значения электропроводности надосадочной жидкости не превышали значения электропроводности чистой бидистиллированной воды больше, чем на 10%.

Синтез криогеля на основе сополимера СПМ и ГЭМА в присутствии детонационных наноалмазов проводили по вышеописанной методике. Концентрация наноалмазов по отношению к мономерам составила 0.1 мас.%. После полимеризации модифицированный криогель размораживали при комнатной температуре и оставляли в воде на 48 ч для удаления непрореагировавших мономеров и установления равновесного состояния.

#### Методы исследования полиэлектролитных матриц

Определение диаметра полиэлектролитных матриц, а также размера пор криогелей проводили методом оптической и растровой электронной микроскопии (РЭМ). Для оптической микроскопии использовали микроскоп МИКМЕД-5 (Россия). РЭМ проводили на микроскопе SUPRA 55 VP (Германия).

Изучение катионообменной емкости полиэлектролитных матриц проводили путем кислотно-основного потенциометрического титрования 0.1 мас.% дисперсии образцов с использованием кондуктометра SevenMulti (Metler Toledo, Швейцария). Предварительно образцы выдерживали в водном растворе HCl (0.5 М) в течение 24 ч, затем отмывали и высушивали под вакуумом. Полноту удаления остатков кислоты определяли по измерению значений электропроводности надосадочной жидкости с использованием кондуктометра SevenMulti (Metler Toledo, Швейцария). Замену бидистиллированной воды проводили от 5 до 7 раз. Электропроводность надосадочной жидкости измеряли после установления равновесия в течение как минимум 2 ч. Образцы полиэлектролитных матриц считались отмытыми от

остатков кислоты, если значения электропроводности надосадочной жидкости не превышали значения электропроводности чистой бидистиллированной воды больше, чем на 10%. После этого проводили титрование 0.1 М водным раствором NaOH. Точку эквивалентности определяли по изменению цвета кислотно-основного индикатора – фенолфталеина. Значение катионообменной емкости ( $E_k$ ) рассчитывали по формуле (1):

$$E_k = C_T \frac{V_T}{m}, \quad (1)$$

где  $C_T$  – концентрация титранта (г/мл);  $V_T$  – объем титранта, мл;  $m$  – масса образца, г.

Насыпную плотность ( $\rho_n$ ) синтезированных криогелей определяли гравиметрическим методом путем взвешивания на аналитических весах 1 см<sup>3</sup> высушенных под вакуумом криогелей.

Истинную плотность ( $\rho_i$ ) исследовали с помощью метода пикнометрии при комнатной температуре, пикнометр заполняли циклогексаном [27]. При исследовании образца полиэлектролитной матрицы пикнометр наполняли циклогексаном сначала ~ 0.5 объема, выдерживали в термостате при  $75^{\circ}\text{C}$  в течение 20 мин для вытеснения воздуха, а далее заполняли до калибровочной метки. Истинную плотность полиэлектролитных матриц рассчитывали по формуле (2):

$$\rho_i = \frac{m_2 - m_1}{V_{пж} - V_{ж}} = \frac{(m_2 - m_1) \cdot \rho_{ж}}{m_4 - m_1 - (m_3 - m_2)}, \quad (2)$$

где  $\rho_{ж}$  – плотность жидкости в пикнометре (плотность циклогексана – 0.779 г/см<sup>3</sup>), г/см<sup>3</sup>;  $V_{пж}$  и  $V_{ж}$  – уточненный объем жидкости в пикнометре и объем измеряемой жидкости, мл;  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_3$  и  $m_4$  – масса пикнометра, масса пикнометра с полиэлектролитной матрицей, масса пикнометра с полиэлектролитной матрицей и жидкостью, масса пикнометра с жидкостью соответственно, г.

Пористость полиэлектролитных матриц ( $P$ ) рассчитывали по формуле (3) [27]:

$$P = 1 - \frac{\rho_n}{\rho_i} \cdot 100\%. \quad (3)$$

Определение степени набухания ( $Q$ ) и общей пористости криогелей ( $P$ ) проводили путем измерения массы сухого и набухшего образцов. В качестве растворителей для определения набухания использовали воду, для определения общей пористости – циклогексан. Набухание образцов определяли по формуле (4) [28], общую пористость по формуле (5) [29].

$$Q = \frac{m_{набух} - m_{сух}}{m_{сух}}, \quad (4)$$

$$P = \frac{m_{\text{набух}} - m_{\text{сух}}}{m_{\text{набух}}} \cdot 100\%, \quad (5)$$

где  $m_{\text{сух}}$  и  $m_{\text{набух}}$  — масса образца в сухом и набухом состоянии, г, соответственно.

Содержание гель-фракции определяли с помощью непрерывной экстракции на аппарате Сокслета. Экстрагирование 1 г полимера проводили в водной среде при температуре 100°C в течение 4 ч. После экстракции оставшийся полимер высушивали под вакуумом.

Химическую структуру порошка полученных полиэлектролитных матриц проводили с помощью ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье с нарушенным полным внутренним отражением (НПВО) с использованием спектрометра IRAffinity-1S (Shimadzu, Япония). Все спектры зарегистрированы в диапазоне 400–2000 см<sup>-1</sup> и представляют собой среднее значение 32 сканирований. Оптические спектры в видимом и ближнем ИК-диапазонах регистрировали на приборе ЛОМО СФ-56 (ЛОМО-Микросистемы, Россия). Измерение спектров проводили в диапазоне длин волн от 400 до 900 нм. Измерение оптического поглощения максимумов ( $\lambda = 800$  нм) спектров пропускания надосадочной жидкости позволило определить количество адсорбированных ионов Cu<sup>2+</sup>, полученных полиэлектролитными матрицами. При этом предварительно была построена калибровочная зависимость концентрации сульфата меди в воде в диапазоне концентраций от 100 до 2500 мг/л.

Сорбцию ионов Cu<sup>2+</sup> проводили по следующей методике. В колбе к 20 мг полиэлектролитного образца (микроферы, криогели) добавляли 20 мл водного раствора соли CuSO<sub>4</sub> с концентрациями в диапазоне 200–2000 мг/л. Адсорбционная емкость в равновесии,  $q_e$  (мг/г), рассчитывалась по уравнению (6):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}, \quad (6)$$

где  $C_0$  — исходная концентрация ионов меди (мг/л),  $C_e$  — концентрация ионов меди в водном растворе в равновесном состоянии (мг/л),  $V$  — объем водного раствора (л), а  $m$  — масса высушенного полиэлектролитного образца (г).

Эффективность удаления ( $RE$ ) ионов меди оценивалась по уравнению (7):

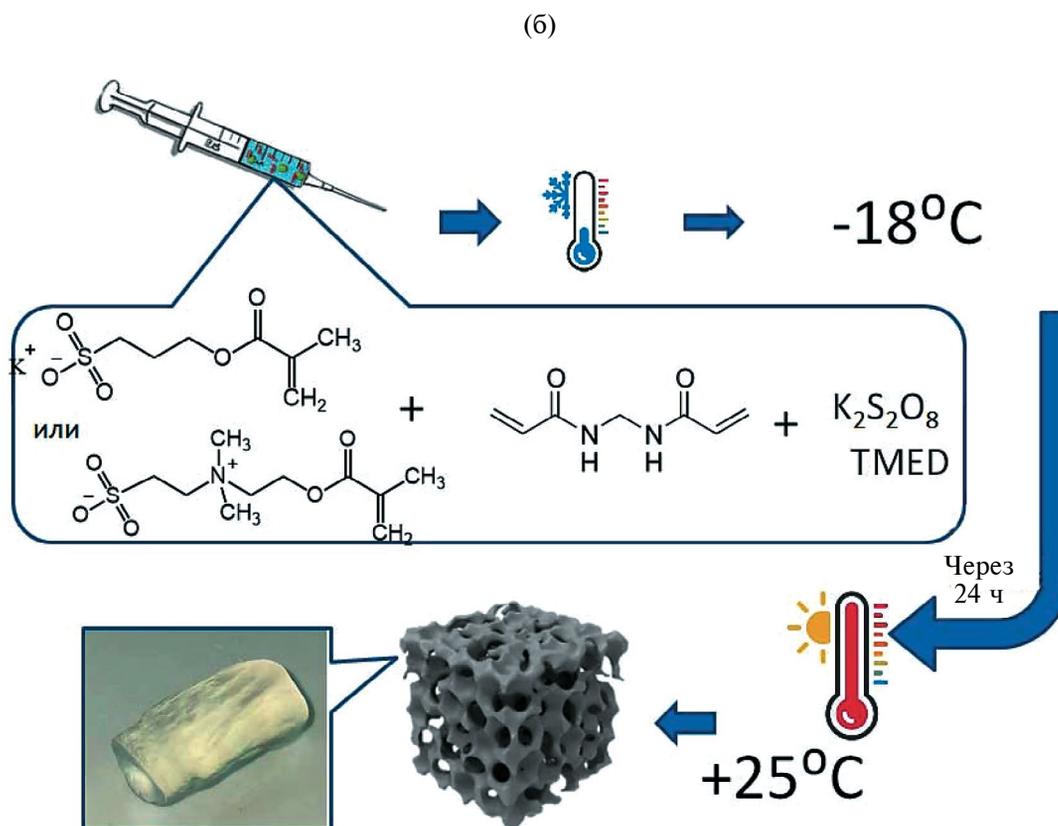
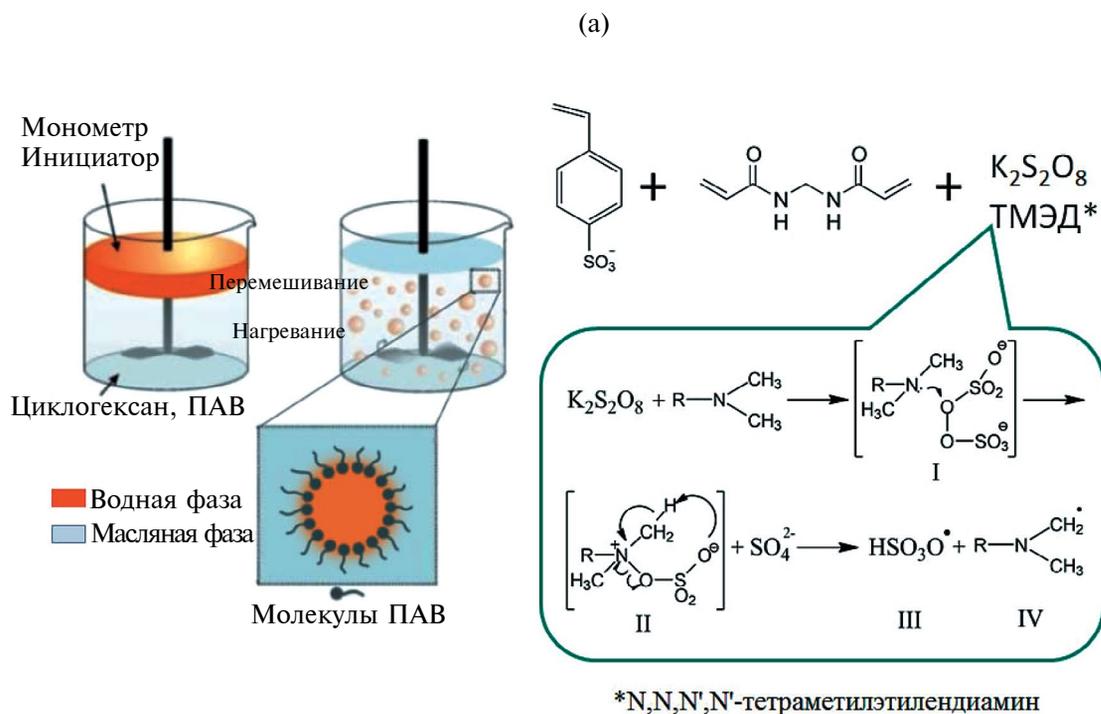
$$RE = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (7)$$

где  $C_0$  и  $C_e$  имеют тот же смысл, что и в уравнении (6). В статье приведены средние значения из трех независимых измерений.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Синтез полиэлектролитных матриц

Как показано на схеме 1, полиэлектролитные матрицы были получены двумя методами. Первый метод заключался в синтезе полиэлектролитных микрофер в процессе обратной суспензионной полимеризации натриевой соли стиролсульфокислоты (ССт-Na<sub>2</sub>) в присутствии сшивающего агента N, N'-метилден-бис-акриламида. В предыдущих работах было показано, что наиболее эффективно образующиеся полимерно-мономерные частицы стабилизируют следующие эмульгаторы: полиоксиэтилен (20) сорбитан моноолеат (Tween 80), полиоксиэтилен (20) сорбитан тристеарат (Tween 65), полиэтиленгликоль (400) дистеарат (ПЭГ 400 ДС), бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия (ДСС) и полиоксиэтилен (20) сорбитан моноолеат (Span 80). Показано, что Span 80 образует устойчивую в течение 60 мин эмульсию (схема 2). Для остальных эмульгаторов в отсутствии перемешивания наблюдается расслоение водной и масляной фаз уже через 30 сек. При этом формирование полиэлектролитных микрофер наблюдали только в случае использования Tween 80, Tween 65 и ДСС, следует отметить, что получаемые микроферы характеризуются довольно высокими значениями размеров — от 50 до 180 мкм [5]. Согласно диаграмме “эмульгатор–масло–вода” (схема 2) для каждой системы существуют условия формирования как стабильных эмульсий, так и биконтинуальной фазы. Мы полагаем, что изученные эмульгаторы в условиях, когда они вводятся в реакцию систему с концентрацией, равной от 1.2 до 2.5 мас.% по отношению к циклогексану (значения гидрофильно-липофильного баланса используемых эмульгаторов <10.5), способствуют стабилизации довольно крупных водных полимерно-мономерных капель. Из литературы известно, что использование смеси эмульгаторов способствует формированию стабильных полимерно-мономерных частиц меньшего размера. В данной работе в качестве основного эмульгатора был выбран Tween 80, поскольку он позволяет формировать микроферы с гладкой структурой поверхностного слоя и хорошо удаляется с поверхности синтезируемых полиэлектролитных микрофер в процессе очистки. Кроме того, в качестве соэмульгатора был выбран Span 80 за счет его способности сохранять в течение длительного времени агрегативную стабильность образующихся капель эмульсии, также Span 80 способствует формированию частиц полимерно-мономерных частиц меньшего размера. В работе синтезированы и исследованы полиэлектролитные микроферы диаметром от 1 до 10 мкм (рис. 1а–1в). Второй способ синтеза полиэлектролитных матриц состоял в криотропном гелеобразовании на основе калиевой соли 3-сульфопропилметакрилата



**Схема 1.** Методы получения полиэлектролитных матриц. Метод обратной суспензионной полимеризации натриевой соли стиролсульфофоскислоты в присутствии сшивающего агента (а) и метод криотропного гелеобразования сульфосодержащих мономеров (б).

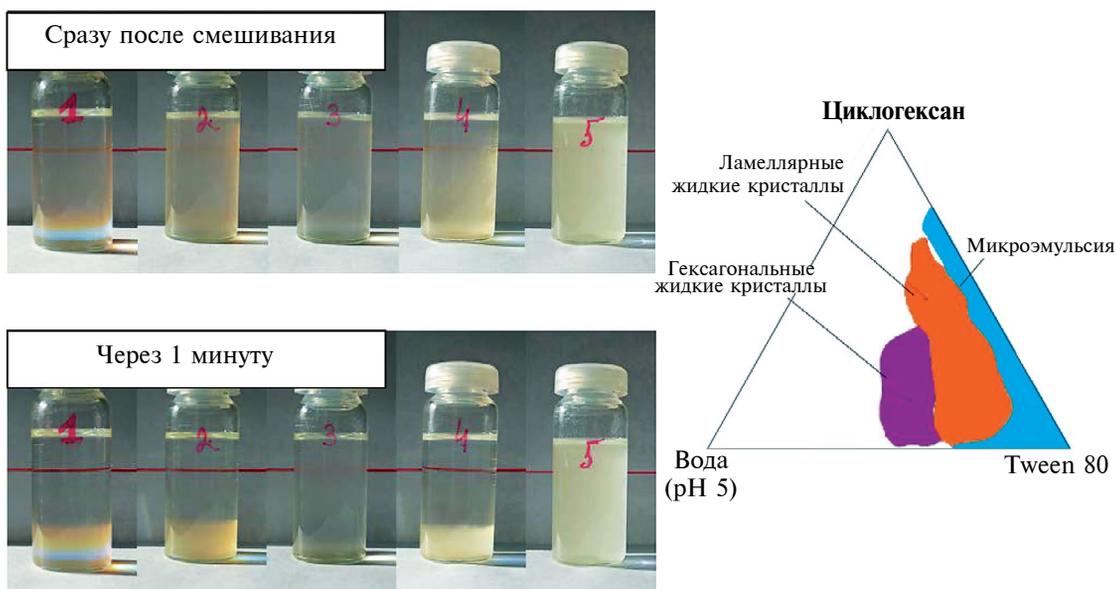


Схема 2. Фотографии эмульсий “водная фаза (мономеры+вода)—циклогексан—эмульгатор”, где в качестве эмульгатора использовали Tween 80 (1), Tween 65 (2), ДСС (3), ПЭГ 400 ДС (4), Span 80 (5) (а); типичная трехкомпонентная диаграмма “эмульгатор—вода—масло” (б).

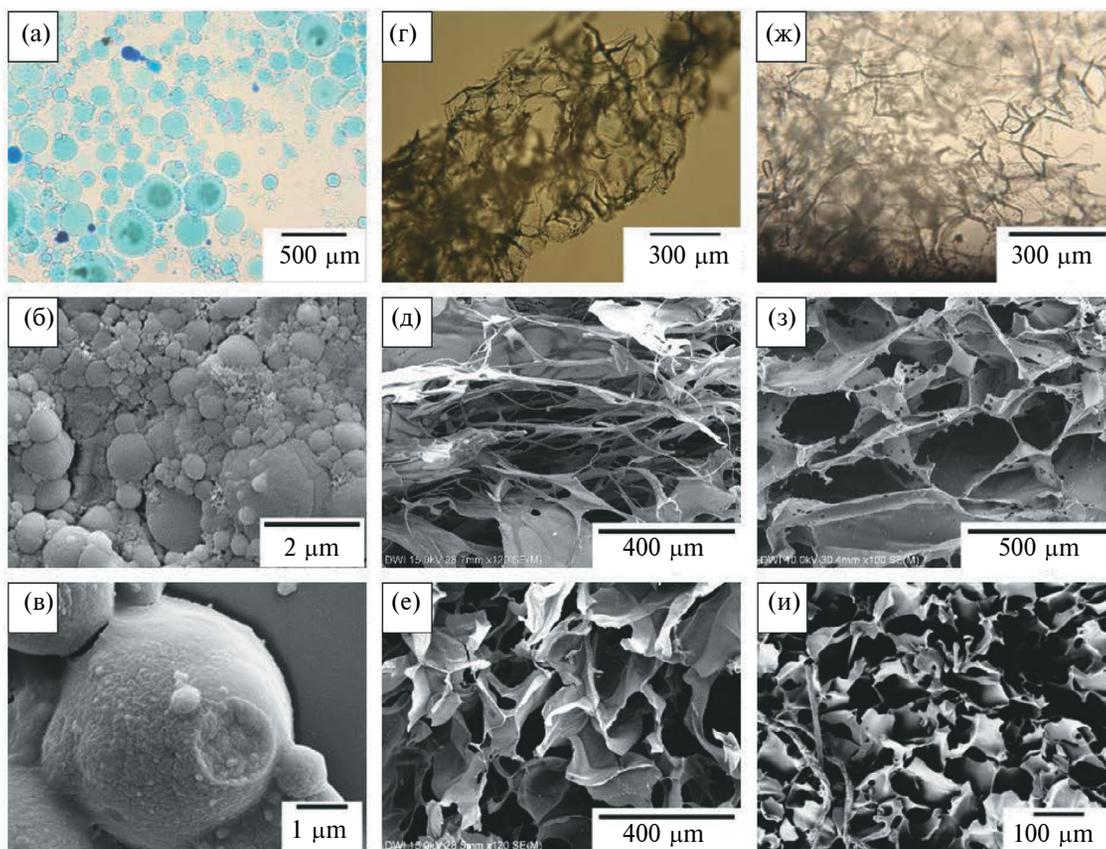


Рис. 1. Фотографии оптической микроскопии полиэлектронитных микросфер (а) и полиэлектронитных криогелей ПСРМ (г), ПСБМА (ж). Фотографии РЭМ полиэлектронитных микросфер (б, в) и полиэлектронитных криогелей ПСРМ (д), П(СРМ-ГЭМА) (е), П(СРМ-ВА) (з), ПСБМА (и).

(СПМ) или сульфобетаин метакрилата (СБМА), а также сополимеров на основе СПМ с 2-гидроксиэтилметакрилатом (ГЭМА) или с винилацетатом (ВА). Кроме того, был получен образец криогеля на основе сополимера СПМ и ГЭМА в присутствии детонационных наноалмазов.

Как и в случае синтеза полиэлектролитных микросфер, синтез полиэлектролитных криогелей вели в присутствии сшивающего агента N, N'-метилен-бис-акриламида (МБА) [30–32]. Введение в реакционную систему сшивающего агента МБА является необходимым условием формирования стабильных полиэлектролитных матриц. Сшивающий агент обеспечивал сшивку полимерных цепей и предотвращал растворимость в водной фазе образующихся полиэлектролитных матриц, а также обеспечивал их стабильность в процессе сорбции ионов меди. Концентрация МБА в случае синтеза полиэлектролитных микросфер составляла 40 мас.%, в случае синтеза криогелей концентрация сшивающего агента МБА составила 1 мольн.%.

Исследование размера и структуры полученных микросфер методом РЭМ и оптической микроскопии показало, что полученные полиэлектролитные микросферы ПСС с размерами от 1 до 10 мкм обладают гладкой структурой поверхностного слоя (рис. 1). На рис. 1г–1ж представлена внутренняя морфология лиофилизированных полиэлектролитных криогелей. Показано, что для гидрогелей характерны взаимопроникающие поры диаметром 150–400 мкм с толщиной стенок 1–5 мкм.

Введение сомономера, как ГЭМА, так и ВА, повлияло на морфологию и размер пор формирующихся гелей. Так, для геля ПСПМ наблюдается образование “листовой” и/или “нитевидной” структуры с толщиной полимерной стенки, не превышающей 1.5 мкм (рис. 1д). В то время как сополимеризация СПМ с ГЭМА привела к увеличению площади полимерных стенок и формированию пор размером 110–170 мкм (рис. 1е). Введение в реакционную смесь более гидрофобного ВА привело к увеличению размера пор, который варьируется от 210 до 360 мкм (рис. 1з). Криогели на основе СБМА характеризуются более равномерным распределением пор по размерам, при этом размер пор варьируется от 80 до 100 мкм (рис. 1и).

#### *Исследование полиэлектролитных матриц*

Химическую структуру полученных полиэлектролитных микросфер и криогелей исследовали методами ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (рис. 2). ИК-спектры (рис. 2а) содержат стандартные для ПСС характеристические полосы, а именно полосы поглощения при 1176–1220  $\text{см}^{-1}$ , характерные для асимметричных валентных колебаний  $-\text{SO}_3$  и 1037  $\text{см}^{-1}$  для валентных колебаний  $-\text{S}=\text{O}$  в  $-\text{SO}_3^-$ ; при 1122  $\text{см}^{-1}$ ,

принадлежащие плоскостным колебаниям 1,4-дизамещенного бензольного кольца; полосы поглощения в области 671, 838 и 1007  $\text{см}^{-1}$ , характерные для валентных колебаний C-S, внеплоскостных и плоскостных деформационных колебаний C-H в сульфозамещенном ароматическом кольце соответственно. Химическую структуру криогеля на основе ПСПМ также подтверждали методом ИК-спектроскопии (рис. 2б). На спектрах наблюдали следующие полосы поглощения: 1714  $\text{см}^{-1}$  ( $\nu$  C=O), 1475  $\text{см}^{-1}$  ( $\delta_s$  CH<sub>2</sub>), 1165 и 1155  $\text{см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}$  C-C(=O)-O +  $\nu_s$  O=S=O), 1032  $\text{см}^{-1}$  ( $\nu_s$  S-O), 791  $\text{см}^{-1}$  ( $\nu$  C-S-O), 726  $\text{см}^{-1}$  ( $\rho$  CH<sub>2</sub>).

На ИК-спектре криогеля на основе ПСБМА наблюдали следующие полосы: 1716  $\text{см}^{-1}$  ( $\nu$  C=O), 1478  $\text{см}^{-1}$  ( $\delta_s$  CH<sub>2</sub>), 1150  $\text{см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}$  C-C(=O)-O) и 1155  $\text{см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}$  O-C-C), 1038  $\text{см}^{-1}$  ( $\nu_s$  S=O), 790  $\text{см}^{-1}$  ( $\nu$  C-S-O), 737  $\text{см}^{-1}$  ( $\rho$  CH<sub>2</sub>) (рис. 2в). На ИК-спектрах для сополимера П(СПМ-ГЭМА) присутствовала полоса на 1078  $\text{см}^{-1}$ , соответствующая C-OH сомономера ГЭМА, а для П(СПМ-ВА) полоса на 1373  $\text{см}^{-1}$ , относящаяся к симметричным деформационным колебаниям CH<sub>3</sub> звена винилацетата, что подтверждало присутствие сомономеров в структуре сополимеров (рис. 3). Стоит также отметить, что на ИК-спектре отсутствовали полосы, характерные для колебаний связей звеньев МБА. Характерными для сшивающего агента являются полосы на 627, 955, 1301 и 1535  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к колебаниям связей O=C-N, N-C, C-N и N-N соответственно. Отсутствие данных колебаний, возможно, было связано с низким содержанием МБА в системе (6 мкмоль/мл).

Однако наличие химической сшивки в гелях подтверждали измерением золь-гель фракции методом экстракции, которое показало, что содержание гель-фракции в криогелях превышает 90%: ПСПМ – 92%, П(СПМ-ГЭМА) – 93%, П(СПМ-ВА) – 93%.

Кроме того, были исследованы ИК-спектры наноалмазов. Наиболее интенсивные полосы пропускания, характерные для кислород- и азотсодержащих групп, отмеченные на ИК-спектрах, отнесены следующим образом: полосы поглощения при 1730 и 1380  $\text{см}^{-1}$  относят к C=O и C-N валентным колебаниям альдегидной группы соответственно (рис. 4). Полоса при 1630  $\text{см}^{-1}$  связана с колебаниями O-H связи адсорбированных молекул воды или деформационными колебаниями связи C=O амидной группы [33], в то время как полоса при 1530  $\text{см}^{-1}$  обусловлена взаимодействиями между деформационными колебаниями N-H и валентными колебаниями C-N амидной группы [34].

Степень набухания полиэлектролитных микросфер составила  $\text{SR}_{\text{H}_2\text{O}} = 15$  г/г, что существенно ниже степени набухания полиэлектролитных гелей на основе ПСПМ, П(СПМ-ГЭМА) и П(СПМ-ВА)

( $SR_{H_2O} = 190, 140$  и  $70$  г/г соответственно). В то же время степень набухания полиэлектrolитных криогелей на основе ПСБМА составила  $10$  г/г. Таким образом, полученные полиэлектrolитные матрицы различаются по степени подвижности полиэлектrolитных цепей.

Концентрацию сульфонатных групп измеряли в процессе исследования ионообменной емкости. Вследствие проницаемой для растворителей структуры, в ионном обмене могут участвовать сульфонатные группы, локализованные как в поверхностном слое, так и в объеме полиэлектrolитных матриц. Максимальное значение ионообменной емкости ( $3 \cdot 10^{-3}$  моль/г) наблюдалось для сшитого криогеля ПСПМ и полиэлектrolитных микросфер ПСС. Использование ГЭМА в качестве функционального сомономера при синтезе криогелей привело к снижению значений ионообменной емкости –  $2.2 \cdot 10^{-3}$  моль/г. При использовании ВА в качестве сомономера содержание сульфонатных групп составило  $2.6 \cdot 10^{-3}$  моль/г. При этом оценить концентрацию сульфонатных групп в цвиттерционном криогеле ПСБМА путем измерения их катионообменной емкости не удалось, так как в ионном обмене участвуют как катионы, так и анионы, содержащиеся в каждом мономерном звене. Измеренная пористость полиэлектrolитных гелей соотносится с данными, полученными при исследовании их степени набухания. Так, минимальная пористость наблюдается для криогелей ПСБМА и составляет  $84\%$ . Пористость криогелей на основе ПСПМ составляет  $98\%$ , П(СПМ–ГЭМА) и П(СПМ–ВА)  $97\%$  соответственно.

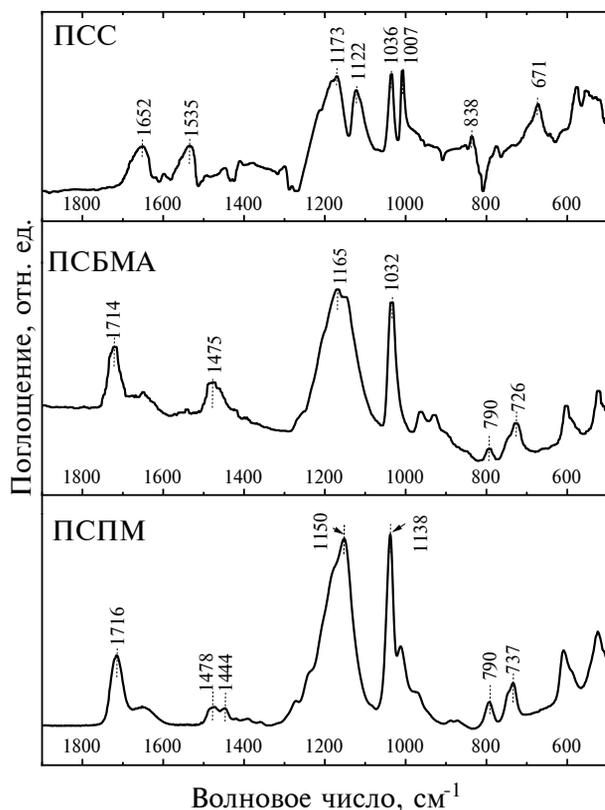


Рис. 2. ИК-спектры порошков полиэлектrolитных матриц.

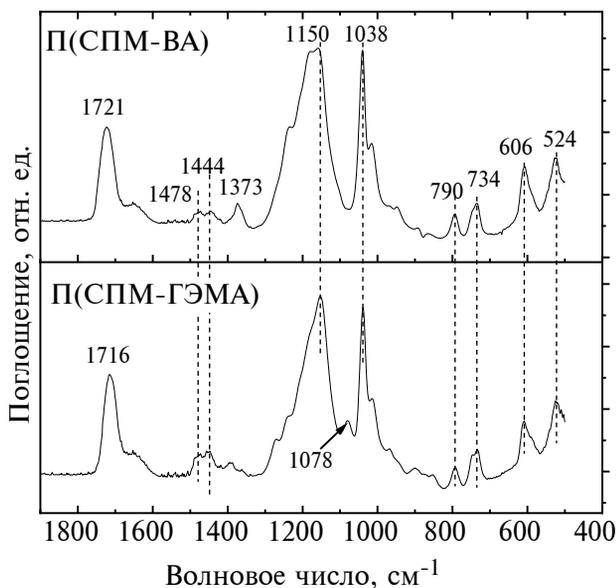


Рис. 3. ИК-спектры порошков полиэлектrolитных криогелей.

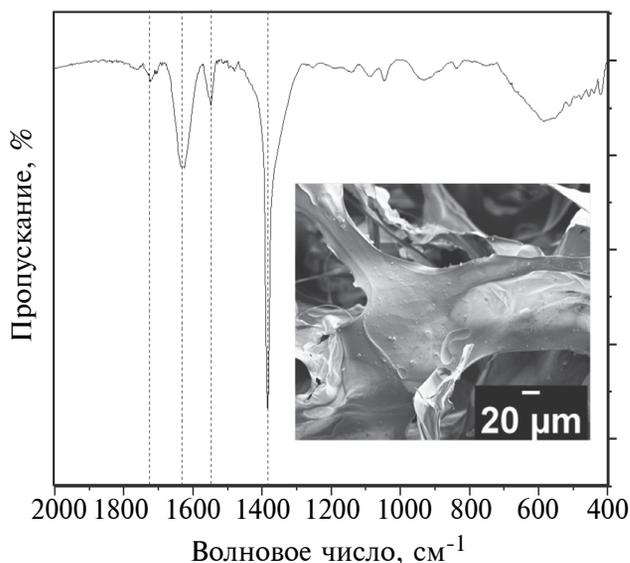
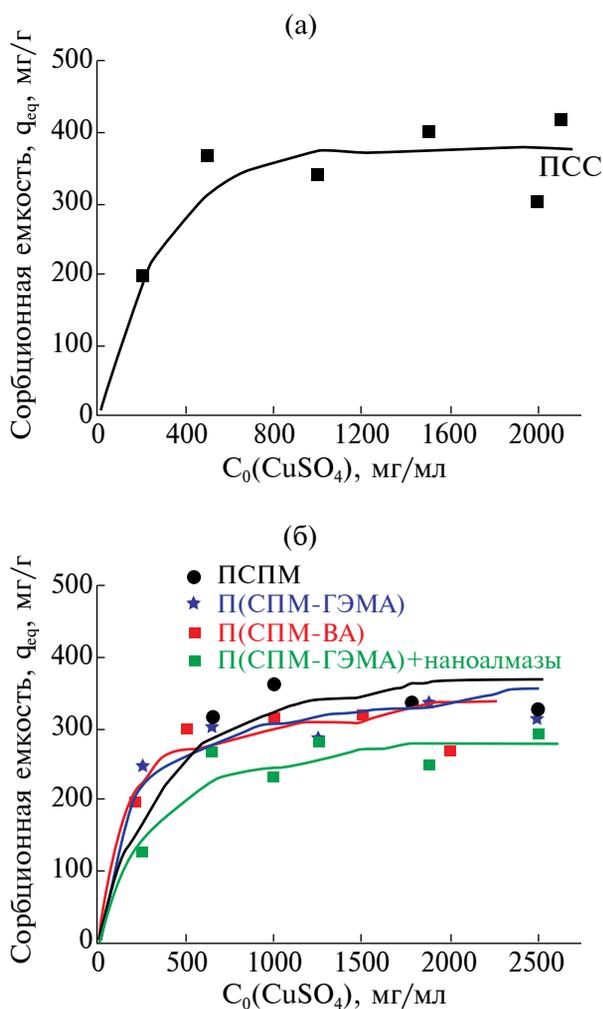


Рис. 4. ИК-спектр порошка нанодIAMONDS и фотография РЭМ геля П(СПМ–ГЭМА) с нанодIAMONDS (на вставке).



**Рис. 5.** Сорбция из водных растворов ионов  $\text{Cu}^{2+}$  на синтезированные полиэлектrolитные микросферы (а) и криогели (б).

Сорбцию ионов  $\text{Cu}^{2+}$  исследовали на полиэлектrolитных микросферах и криогелях. Оказалось, что только для полиэлектrolитных микросфер наблюдается максимальная сорбционная емкость, которая составляет 400 мг/г (рис. 5). Сорбция ионов меди на криогели на основе ПСПМ, П(СПМ-ГЭМА) и П(СПМ-ВА) не превышает значений 360 мг/г. Следует отметить, что введение функциональных сомономеров, таких как ГЭМА и ВА, снижает сорбционную емкость (рис. 5б). Кроме того, на полученных криогелях, модифицированных детонационными наноалмазами, сорбционная емкость ионов меди также существенно ниже по сравнению с полиэлектrolитными микросферами. Также следует отметить, что сорбция ионов меди совсем не наблюдали для криогелей ПСБМА. Таким образом, было сделано предположение, что сорбция ионов меди на полиэлектrolиты, содержащие сульфонатные группы, зависит

как от природы сульфонатных групп (сульфонатные группы, связанные с ароматическим кольцом или связанные с алифатической полимерной цепью), так и от степени пористости и степени набухания полученных криогелей. Следует также отметить, что сорбция ионов меди зависит от формы полиэлектrolитной матрицы, т.к. в криогелях часть внутреннего объема может быть недоступна для диффузии ионов меди. Оказалось, что максимальная сорбционная емкость характерна для полиэлектrolитных микросфер, содержащих ароматические сульфонатные группы, что согласуется с литературными данными [35]. Отсутствие сорбции ионов меди на криогели на основе ПСБМА, в структуру которого входят алифатические сульфонатные группы, по-видимому, связано не столько с природой сульфонатной группы, как с очень низкой степенью набухания данных полиэлектrolитов в водной среде. Кроме того, следует также отметить и отрицательный вклад четвертичного атома азота (в составе молекулы мономера СБМА), который несет положительный заряд, что приводит к дополнительному ион-ионному отталкиванию между атомом азота и ионами  $\text{Cu}^{2+}$ . По-видимому, аналогичные ион-ионные взаимодействия также присутствуют и в системе полиэлектrolитного геля П(СПМ-ГЭМА), модифицированного детонационными наноалмазами. Как показали ИК-спектры (рис. 4), в поверхностном слое детонационных наноалмазов присутствует азот в составе амино- и амидных групп. Несмотря на то, что в литературе приводятся данные по увеличению сорбционной емкости полиэлектrolитов в присутствии наночастиц углерода [18], наш эксперимент показал, что модификация детонационными наноалмазами полиэлектrolитных криогелей П(СПМ-ГЭМА) приводит к снижению сорбционной емкости на 25% (рис. 5).

Анализ экспериментальных данных осуществлялся с помощью теоретической модели Ленгмюра [36]. Модель Ленгмюра подразумевает сорбцию молекул на гомогенной сорбционной поверхности с образованием монослоя и описывается следующим уравнением:

$$q_{eq} = \frac{q_{max} \times K_L \times C_{eq}}{1 + K_L \times C_{eq}}, \quad (8)$$

где  $q_{max}$  – максимальная сорбционная емкость (ммоль/г),  $K_L$  – коэффициент распределения (л/ммоль), константа сорбционного равновесия образования монослоя (параметр Ленгмюра).

Для оценки применимости теоретической модели изотерм сорбции к полученным экспериментальным данным оценивали функцию статистической погрешности (рассчитанную в Origin 9.0). В качестве критерия сходимости экспериментальных и теоретических данных в табл. 1 приведены

**Таблица 1.** Параметры изотерм адсорбции ионов меди на полиэлектролитные матрицы

Образец	Модель Ленгмюра – линейная			Модель Ленгмюра – нелинейная		
	$q_{\max}$ , мг/г	$K_L$ , л/мг	$R^2$	$q_{\max}$ , мг/г	$K_L$ , л/мг	$R^2$
ПСС	370	1.14	0.968	375	1.127	0.979
ПСПМ	340	1.38	0.894	336	1.44	0.835
П(СПМ–ГЭМА)	310	4.0	0.678	312	3.91	0.572
П(СПМ–ВА)	303	1.94	0.858	314	1.71	0.967
П(СПМ–ГЭМА) +наноалмазы	227	0.77	0.616	245	0.619	0.417

данные скорректированного коэффициента детерминации ( $\text{adj. } R^2$ ). Как видно из данных, представленных в таблице, только для полиэлектролитных матриц на основе ПСС и П(СПМ–ВА) модель Ленгмюра (как линейная, так и нелинейная) может рассматриваться для объяснения механизма сорбции. Для всех остальных полиэлектролитных матриц, которые исследованы в работе, рассчитанные параметры изотерм сорбции с использованием модели Ленгмюра не являются достоверными. Очевидно, что для данных образцов характерен другой механизм сорбции. Безусловно, исследования в этой области будут продолжены для более полного понимания механизма сорбции.

Были также рассчитаны значения эффективности удаления ионов меди полученными полиэлектролитными матрицами. С увеличением концентрации сульфата меди в воде эффективность удаления ионов меди полученными полиэлектролитными матрицами снижается со 100 до 10%. При этом только для полиэлектролитных микросфер ПСС при максимальной концентрации сульфата меди, равной 2000 мг/л, эффективность удаления ионов меди равна 16%. Полученные значения по сорбционной емкости ионов меди на полиэлектролитные матрицы достаточно высокие и превосходят литературные данные для аналогичных полиэлектролитных матриц [17].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе синтезированы полиэлектролитные микросферы на основе пара-стиролсульфоната методом обратной суспензионной полимеризации. Установлено, что сорбционная емкость полиэлектролитных микросфер на основе полистиролсульфоната по отношению к ионам меди составляет 400 мг/г. Кроме того, в работе получены полиэлектролитные криогели на основе ПСПМ. Показано, что несмотря на то, что пористость и степень набухания криогелей выше, чем у полиэлектролитных микросфер, сорбционная емкость данных криогелей по отношению к ионам меди не превышает 360 мг/г.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Макарова И. А. (ФГИП СКТБ “Технолог”, Санкт-Петербург, Россия) за предоставление детонационных наноалмазов и к.х.н., с.н.с. Еремина А. В. (ИВС РАН) за регистрацию и помощь в интерпретации ИК-спектра наноалмазов.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках гос. задания (№ 122012000450-5).

### СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Malakhova I., Privar Y., Parotkina Y., Mironenko A., Eliseikina M., Balatskiy D., Golikov A., Bratskaya S. Rational design of polyamine-based cryogels for metal ion sorption // *Molecules*. 2020. V. 25. № 20. P. 4801. <https://doi.org/10.3390/molecules25204801>
2. Qi X., Liu R., Chen M., Li Z., Qin T., Qian Y., Zhao S., Liu M., Zeng Q., Shen J., Shen J. Removal of copper ions from water using polysaccharide-constructed hydrogels // *Carbohydrate Polymers*. 2019. V. 209. P. 101–110. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.01.015>
3. Изумрудов В.А. Растворимые полиэлектролитные комплексы биополимеров // *Высокомолекулярные соединения*. Сер. А. 2012. Т. 54. № 7. С. 1086–1095.
4. Зорин И.М., Щербинина Т.М., Мельников А.Б., Молчанов В.С., Билибин А.Ю. Исследование ассоциации в водных растворах 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната *n*-додециламмония // *Коллоидный журнал*. 2014. Т. 76. № 3. С. 342–346. <https://doi.org/10.7868/S0023291214030161>

5. *Laishevskina S., Iakobson O., Saprykina N., Dobrodumov A., Chelibanov V., Tomšik E., Shevchenko N.* Hydrophilic polyelectrolyte microspheres as a template for poly(3,4-ethylenedioxythiophene) synthesis // *Soft Matter*. 2023. V. 19. № 22. P. 4144–4154. <https://doi.org/10.1039/D3SM00372H>
6. *Laishevskina S., Skurkis Y., Shevchenko N.* Preparation and properties of cryogels based on poly(sulfopropyl methacrylate) or poly(sulfobetaine methacrylate) with controlled swelling // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2022. V. 102. № 2. P. 343–356. <https://doi.org/10.1007/s10971-022-05770-8>
7. *Jahn P., Zelner M., Freger V., Ulbricht M.* Polystyrene sulfonate particles as building blocks for nanofiltration membranes // *Membranes*. 2022. V. 12. № 11. P. 1138. <https://doi.org/10.3390/membranes12111138>
8. *Cai L., Ying D., Liang X., Zhu M., Lin X., Xu Q., Cai Z., Xu X., Zhang L.* A novel cationic polyelectrolyte microsphere for ultrafast and ultra-efficient removal of heavy metal ions and dyes // *Chemical Engineering Journal*. 2021. V. 410. P. 128404. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128404>
9. *Bucatariu F., Schwarz D., Zaharia M., Steinbach C., Ghiorghita C.-A., Schwarz S., Mihai M.* Nanostructured polymer composites for selective heavy metal ion sorption // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2020. V. 603. P. 125211. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125211>
10. *Гандурина Л.В.* Очистка сточных вод с применением синтетических полиэлектролитов. Москва: ЗАО “Дар/Водгео”, 2007. 198 с.
11. *Akperov O.H., Maharramov A.M., Akperov E.O., Shirinova E.A.* Ammonium salt of the cross-linked maleic acid-allylpropionate-styrene terpolymer as effective sorbent for removal of Cu<sup>2+</sup> ions from water solutions (sorption of the copper ions) // *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2018. V. 39. № 9. P. 1244–1251. <https://doi.org/10.1080/01932691.2017.1391703>
12. *Zamariotto D., Lakard B., Fievet P., Fatin-Rouge N.* Retention of Cu(II)- and Ni(II)-polyaminocarboxylate complexes by ultrafiltration assisted with polyamines // *Desalination*. 2010. V. 258. № 1–3. P. 87–92. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.03.040>
13. *Saad D.M., Cukrowska E.M., Tutu H.* Development and application of cross-linked polyethylenimine for trace metal and metalloid removal from mining and industrial wastewaters // *Toxicol. Environ. Chem.* 2011. V. 93. № 5. P. 914–924. <https://doi.org/10.1080/02772248.2011.575785>
14. *Shevchenko N., Tomsik E., Laishevskina S., Iakobson O., Pankova G.* Cross-linked polyelectrolyte microspheres: Preparation and new insights into electro-surface properties // *Soft Matter*. 2021. V. 17. № 8. P. 2290–2301. <https://doi.org/10.1039/D0SM02147D>
15. *Privar Y.O., Pestov A.V., Azarova Y.A., Bratskaya S.Y.* Thiocarbamoyl derivatives of polyallylamine for gold and silver recovery from ammonia-thiosulfate leachates // *Non-Ferrous Met.* 2018. V. 1. P. 12–17. <https://doi.org/10.17580/nfm.2018.01.03>
16. *Malakhova I., Privar Y., Eliseikina M., Golikov A., Skatova A., Bratskaya S.* Supermacroporous monoliths based on polyethyleneimine: Fabrication and sorption properties under static and dynamic conditions // *J. Environ. Chem. Eng.* 2020. V. 8. № 6. P. 104395. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104395>
17. *Dragan E.S., Loghini D.F.A.* Fabrication and characterization of composite cryobeads based on chitosan and starches-g-PAN as efficient and reusable biosorbents for removal of Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, and Co<sup>2+</sup> ions // *Int. J. Biol. Macromol.* 2018. V. 120. P. 1872–1883. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.007>
18. *Han Y., Jiang Y., Gao C.* High-flux graphene oxide nanofiltration membrane intercalated by carbon nanotubes // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2015 V. 7. № 15. P. 8147–8155. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b00986>
19. *Шевченко Н.Н., Панкова Г.А., Лаишевкина С.Г.* Влияние структуры поверхностного слоя катионных частиц на основе метилметакрилата на адсорбцию биомолекул // *Коллоидный журнал*. 2020. Т. 82. № 6. С. 761–770. <https://doi.org/10.31857/S0023291220060154>
20. *Шевченко Н.Н., Панкова Г.А., Шабельс Б.М., Лаишевкина С.Г., Байгильдин В.А.* Безэмульгаторная эмульсионная сополимеризация метилметакрилата как метод получения катионных частиц для диагностики вируса клещевого энцефалита // *Коллоидный журнал*. 2020. Т. 82. № 2. С. 252–260. <https://doi.org/10.31857/S0023291220020111>
21. *Nunes S.P., Culfaz-Emecen P.Z., Ramon G.Z., Visser T., Koops G.H., Jin W., Ulbricht M.* Thinking the future of membranes: Perspectives for advanced and new membrane materials and manufacturing processes // *J. Membr. Sci.* 2020. V. 598. P. 117761. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117761>
22. *Syed Ibrahim G.P., Isloor A.M., Bavarian M., Nejati S.* Integration of zwitterionic polymer nanoparticles in interfacial polymerization for ion separation // *ACS Appl. Polym. Mater.* 2020. V. 2. № 4. P. 1508–1517. <https://doi.org/10.1021/acsapm.9b01192>
23. *Shevchenko N., Steinhart M., Tomsik E.* Single-step preparation of mono-dispersed sulfur nanoparticles for detection of copper // *Journal of Nanoparticle Research*. 2019. V. 21. № 246. P. 1–12. <https://doi.org/10.1007/S11051-019-4673-4>
24. *Iakobson O.D., Dobrodumov A.V., Saprykina N.N., Shevchenko N.N.* Dextran nanoparticles cross-linked in aqueous and aqueous/alcoholic media // *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2017. V. 218. № 10. P. 1600523. <https://doi.org/10.1002/MACP.201600523>

25. *Пергушов Д.В., Ремизова Е.В., Зезин А.Б., Кабанов В.А.* Интерполиэлектролитное комплексообразование возможно и в малополярных органических средах // Докл. РАН. 2006. Т. 406. № 5. С. 642–646.
26. *Hamzah Y.B., Hashim S., Rahman W.A.* Synthesis of polymeric nano/microgels: A review // *J. Polym. Res.* 2017. V. 24. № 134. P. 1–19. <https://doi.org/10.1007/s10965-017-1281-9>
27. *Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л.* Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208 с.
28. *Gulrez H.S.K., Saphwan A.-A., Glyn O.P.* Hydrogels: Methods of preparation, characterisation and applications // *Progress in Molecular and Environmental Bioengineering—From Analysis and Modeling to Technology Applications.* InTech. Pisa. 2011. <https://doi.org/10.5772/24553>
29. *Plieva F.M., Karlsson M., Aguilar M.R., Gomez D., Mikhalovsky S., Galaev' I. Yu.* Pore structure in supermacroporous polyacrylamide based cryogels // *Soft Matter.* 2005. V. 1. № 4. P. 303–309. <https://doi.org/10.1039/B510010K>
30. *Кабанов В.А.* Полиэлектролитные комплексы в растворе и в конденсированной фазе // *Успехи химии.* 2005. Т. 74. № 1. С. 5–23.
31. *Polyelectrolytes with defined molecular architecture II: advances in chemical physics.* Ed. by M. Schmidt. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2004.
32. *Koetz J., Kosmella S.* Polyelectrolytes and Nanoparticles. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2007.
33. *Chernysheva M.G., Popov A.G., Tashlitsky V.N., Badun G.A.* Cationic surfactant coating nanodiamonds: Adsorption and peculiarities // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2019. V. 565. P. 25–29. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.12.057>
34. *Silverstein R.M., Morrill T.C., Bassler G.C.* Spectrometric Identification of Organic Compounds, 3rd Ed. Wiley. New-York, 1974.
35. *Gospodinova N., Tomšik E., Omelchenko O.* How strong are strong poly(sulfonic acids)? An example of the poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid) // *European Polymer Journal.* 2016. V. 74. P. 130–135. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.11.025>
36. *Kirillov A., Gorshkov N., Shevchenko N., Saprykina N., Krasikov V.* Tuning the porosity of hypercrosslinked styrene-divinylbenzene copolymers for efficient adsorption of rifampicin from aqueous media // *Journal of Polymer Research.* 2023. V. 30. № 11. P. 405. <https://doi.org/10.1007/s10965-023-03802-7>

УДК 544.77

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ОБРАТНЫХ МИКРОЭМУЛЬСИЙ ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФАТА НАТРИЯ И ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ МИКРОЭМУЛЬСИОННОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МЕДИ

© 2024 г. Н. М. Мурашова\*, А. С. Полякова

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,  
Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

\*e-mail: namur\_home@mail.ru

Поступила в редакцию 09.10.2023 г.

После доработки 07.11.2023 г.

Принята к публикации 08.11.2023 г.

Показана связь между структурой микроэмульсий на основе додецилсульфата натрия (SDS) и ди-(2-этилгексил)фосфата натрия (Д2ЭГФNa) и эффективностью микроэмульсионного выщелачивания меди. Изучены зависимости удельной электропроводности от объемной доли воды для микроэмульсий, содержащих Д2ЭГФNa или смесь SDS и бутанола, декан, воду и ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту как экстрагент для извлечения меди. С возрастанием объемной доли воды в системе происходит постепенный переход от обратных микроэмульсий с преобладанием изолированных капель к микроэмульсиям с преобладанием динамических кластеров капель (перколированных). Порог перколяции электропроводности составляет примерно 0.18 для микроэмульсий на основе Д2ЭГФNa и 0.20 для микроэмульсий на основе SDS. Зависимость логарифма электропроводности от температуры имеет линейный характер в интервале от 20 до 80°C для микроэмульсий с объемной долей воды ниже (0.13 и 0.07 соответственно) и выше (0.30 и 0.23) порога перколяции; в этом интервале температур рассматриваемые микроэмульсии не меняют своей структуры. При проведении микроэмульсионного выщелачивания на модельной системе с CuO при  $T = 80^\circ\text{C}$  показано, что для микроэмульсий с перколированной структурой (с объемной долей воды 0.30 для микроэмульсий Д2ЭГФNa и 0.23 для микроэмульсий SDS) извлечение меди было выше, чем для микроэмульсий с преобладанием изолированных капель (объемная доля воды 0.13 и 0.07 соответственно).

*Ключевые слова:* обратные микроэмульсии, ди-(2-этилгексил)фосфат натрия, додецилсульфат натрия, перколяция электропроводности, структура микроэмульсий, микроэмульсионное выщелачивание, медь.

DOI: 10.31857/S0023291224010108

### ВВЕДЕНИЕ

Микроэмульсии (МЭ) являются перспективными средами для химической технологии. Они образуются самопроизвольно при смешивании необходимых компонентов, что существенно облегчает их промышленное получение. МЭ содержат водную и масляную фазы в сравнимых количествах, они могут одновременно включать полярные и неполярные вещества, выступая как “универсальный растворитель”. Список областей, где уже применяются или могут применяться МЭ, включает повышение нефтеотдачи скважин, очистку поверхностей от загрязнений, разработку косметических композиций, направленный транспорт лекарственных веществ, получение

неорганических наночастиц, процессы полимеризации, жидкостную экстракцию органических и неорганических веществ [1–4]. В качестве примера можно привести недавно опубликованные работы по применению МЭ для жидкостной экстракции ванадия [5], палладия [6] и рения [7]. Твердые частицы, пропитанные МЭ в системе октаноат натрия – бутанол – керосин – вода, были использованы для извлечения ионов меди из водных растворов [8].

Для извлечения металлов был разработан метод микроэмульсионного выщелачивания [9], при котором происходит извлечение ионов цветных металлов из рудного сырья или промышленных отходов при его обработке экстрагент-содержащей

микроэмульсией. После выщелачивания происходит отделение непрореагировавших твердых частиц от МЭ, а целевые компоненты извлекаются из МЭ за счет введения минеральной кислоты. Таким образом, микроэмульсионное выщелачивание позволяет совместить стадии селективного извлечения целевых компонентов и их включения в состав МЭ (экстракции) со стадией обработки твердой фазы (выщелачивания) [9]. Метод был успешно опробован на примере выщелачивания меди, кобальта и никеля и их отделения от железа при обработке кобальто-медного концентрата обратной МЭ ди-(2-этилгексил)фосфата натрия (Д2ЭГФNa), содержащей известный экстрагент ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту (Д2ЭГФК) [10]. Описано микроэмульсионное выщелачивание ванадия из ванадиевого шлака с помощью микроэмульсии в системе Д2ЭГФК – гептан – водный раствор NaOH; в оптимальных условиях степень извлечения ванадия составляла 79.85% [11]. Для микроэмульсионного выщелачивания перспективно применять МЭ на основе широко известных промышленных поверхностно-активных веществ, таких как додецилсульфат натрия (SDS). На модельной системе с CuO была показана возможность применения обратной МЭ в системе SDS – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода, содержащей экстрагенты: капроновую кислоту и Д2ЭГФК, для выщелачивания цветных металлов из оксидного сырья [12].

Состав МЭ Д2ЭГФNa, в том числе содержание воды и экстрагента, влияют на ее свойства и структуру. Для системы, содержащей Д2ЭГФNa, гептан и воду, показано следующее изменение структуры при увеличении концентрации воды: обратные мицеллы – бинепрерывная МЭ – прямая МЭ [13]. Методом кондуктометрии для системы Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода показан структурный переход от обратной к бинепрерывной и прямой МЭ с ростом концентрации воды при  $T = 80^\circ\text{C}$ ; при температуре  $20^\circ\text{C}$  наблюдалось существование только обратной МЭ [14]. Сначала расширение, затем сужение и в итоге исчезновение области существования МЭ было показано для системы, содержащей Д2ЭГФК, Д2ЭГФNa, толуол и воду, при увеличении содержания Д2ЭГФК в смеси Д2ЭГФNa и Д2ЭГФК [15]. В системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода присутствие Д2ЭГФК в малых количествах (до 6 мольных% в смеси Д2ЭГФNa и Д2ЭГФК) приводит к расширению области существования МЭ по воде и к снижению углового коэффициента линейной зависимости гидродинамического диаметра капель от  $W$  (мольного соотношения воды и ПАВ). При более высоких концентрациях Д2ЭГФК наблюдается сужение области существования МЭ, уменьшение удельной электропроводности, увеличение гидродинамического диаметра капель и рост углового коэффициента зависимости гидродинамического диаметра от

$W$  [16]. Аналогичные результаты по влиянию концентрации экстрагента на удельную электропроводность и размер капель показаны для МЭ в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода, при этом увеличение концентрации экстрагента повышает скорость извлечения меди при ее микроэмульсионном выщелачивании [14].

Для МЭ на основе SDS также изучена связь между составом, структурой и физико-химическими свойствами. Для системы SDS – бутанол-1 – гептан – вода при массовом соотношении бутанол: SDS = 2 при  $T = 25^\circ\text{C}$  показана широкая область существования МЭ типа Винзор IV; с ростом содержания воды происходит структурный переход от обратной к бинепрерывной и к прямой МЭ [17]. Наличие структурного перехода в микроэмульсии SDS – бутанол-1 – гептан – вода было затем подтверждено при изучении коэффициентов диффузии методом циклической вольтамперометрии в сочетании с кондуктометрией. Показано, что при содержании воды до 45 мас.% МЭ является обратной, в интервале 45–65 мас.% – бинепрерывной, более 65 мас.% – прямой [18]. Широкая область существования МЭ и изменение структуры от обратной к бинепрерывной и затем к прямой были показаны для системы SDS – бутанол-1 – керосин – вода при массовом соотношении бутанол: SDS, равном 1, 2 и 4 [19]. При введении в систему SDS – бутанол-1 – керосин – вода таких экстрагентов, как Д2ЭГФК, смесь трибутилфосфата с уксусной кислотой, капроновая кислота (0.25 моль/л в органической фазе), наблюдается сужение области существования МЭ по сравнению с системой, не содержащей экстрагент, при этом форма области существования МЭ не меняется, а гидродинамический диаметр капель увеличивается [12].

Состав и структура МЭ влияют на скорость физико-химических процессов в них. Например, при использовании обратных МЭ в системе АОТ (бис-(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия) – вода – декан в качестве жидкой мембраны была показана связь между концентрацией воды в МЭ, электропроводностью и скоростью переноса ионов пикрата через нее [20]. Показано увеличение скорости растворения  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  в обратной МЭ Тритон X-100 (*p*-(1,1,3,3-тетраметилбутил)фениловый эфир полиэтиленгликоля) – гексанол – циклогексан – вода более чем в 20 раз при возрастании  $W$  от 3.4 до 15 и гидродинамического радиуса капель от 2.9 до 4.9 нм [21]. Продемонстрирована корреляция между электропроводностью обратных МЭ на основе АОТ и Pluronic L62 (триблоксополимер полиэтиленоксид – полипропиленоксид – полиэтиленоксид), содержащих раствор  $\text{KCl} + \text{CuCl}_2$  и скорости травления меди. Показано, что повышение температуры от  $50$  до  $60^\circ\text{C}$  приводит к резкому росту электропроводности МЭ АОТ (температурная перколяция электропроводности) и увеличению

скорости травления в 2.3 раза [22]. Показана корреляция между содержанием водной фазы, электропроводностью, изменениями структуры МЭ в системе SDS – пентанол-1 – додекан – цитратный буферный раствор и активностью пероксидазы хрена, солюбилизированного в этой микроэмульсии. Наиболее высокая скорость ферментативной реакции отмечается для перколированной обратной МЭ [23]. Для микроэмульсии в системе SDS – бутанол-1 – циклогексан – вода продемонстрирована корреляция между объемной долей воды, изменением электропроводности, вязкости, мутности, структурными переходами и константой скорости гидролиза красителя кристаллического фиолетового, солюбилизированного в этой МЭ [24].

Поскольку состав, структура и свойства МЭ взаимосвязаны, было бы интересно проследить связь между концентрацией воды в экстрагент-содержащих МЭ, их электропроводностью, структурой и эффективностью выщелачивания металлов. Целью работы является изучение влияния объемной доли воды на удельную электропроводность и структуру экстрагент-содержащих МЭ в системах Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода и SDS – бутанол – Д2ЭГФК – декан – вода и на эффективность микроэмульсионного выщелачивания меди на примере модельной системы с CuO.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота (не менее 95% “Merck”, Германия), додецилсульфат натрия (не менее 95%, “Химмед”, Россия), бутанол-1 (ч., не менее 98%, “Химмед”, Россия), гидроксид натрия (ч., не менее 98%, “Химмед”, Россия) и декан (ч., не менее 98%, “Химмед”, Россия). Д2ЭГФNa образовывался *in situ* из Д2ЭГФК и NaOH в ходе получения МЭ. Бидистиллированную воду получали при помощи бидистиллятора GFL 2104 (GFL, Германия). CuO (ч., не менее 98%, “Химмед”, Россия) использовался в виде порошка с размером частиц 5–75 мкм, средний размер частиц 23 мкм.

Органическую фазу МЭ Д2ЭГФNa получали растворением рассчитанного количества ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты в декане. Водную фазу получали растворением навески NaOH в воде. Количество щелочи рассчитывали так, чтобы нейтрализовать часть Д2ЭГФК с образованием Д2ЭГФNa, другая часть Д2ЭГФК оставалась не нейтрализованной. Не нейтрализованная Д2ЭГФК играла роль экстрагента для извлечения меди в ходе выщелачивания. Для получения МЭ перемешивали водную и органическую фазы, что сопровождалось разогревом смеси за счет нейтрализации Д2ЭГФК и NaOH, в итоге наблюдалось образование оптически прозрачной МЭ.

Для получения МЭ SDS смешивали рассчитанные количества додецилсульфата натрия, воды, бутанола-1, Д2ЭГФК и декана. Компоненты перемешивали до полного растворения SDS и образования оптически прозрачной МЭ.

Измерения электропроводности проводили с помощью многодиапазонного кондуктометра HI8733 (Hanna Instruments, Германия) с четырехкольцевым зондом из нержавеющей стали, обеспечивающим четыре диапазона измерений (0.0–199.9 мкСм/см; 0–1999 мкСм/см; 0.00–19.99 мСм/см; 0.0–199.9 мСм/см) с точностью  $\pm 1\%$ . Измерения проводили в диапазоне температуры от 20 до 80°C, температура контролировалась с точностью  $\pm 0.2^\circ\text{C}$ . Перед каждым измерением МЭ термостатировали в течение 30 мин.

Измерения гидродинамического диаметра капель МЭ проводили методом динамического светорассеяния, использовался анализатор размера Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания), оснащенный He-Ne лазером, работающим при длине волны 532 нм. Чтобы удалить пыль, образец перед измерением центрифугировали 10 мин на центрифуге ОПН-8 (Россия) при 8000 об/мин. Перед измерением МЭ выдерживали при заданной температуре 20 мин; каждое измерение проводили не менее 5 раз.

Выщелачивание меди проводили в закрытом сосуде при 80°C при одновременном ультразвуковом воздействии мощностью 10 Вт (ультразвуковой диспергатор УЗД 1-0,1/22 (Россия)) и перемешивании со скоростью 1000 об./мин (магнитная мешалка с подогревом IKA RCT Basic). Соотношение массы CuO (г) к объему МЭ (мл) было 1:50; объем МЭ составлял 80 мл. Условия механического перемешивания соответствовали режиму, при котором скорость выщелачивания не зависела от скорости перемешивания. В ходе процесса выщелачивания МЭ оставалась стабильной и прозрачной.

Для определения концентрации меди в МЭ в ходе выщелачивания отбирали пробы объемом 2 мл. Чтобы удалить взвешенные частицы CuO, пробы МЭ центрифугировали 15 мин со скоростью 8000 об/мин (центрифуга ОПН-8). Для реэкстракции ионов меди МЭ смешивали с трехкратным объемом водного раствора HNO<sub>3</sub> с концентрацией 10 мас.%. Чтобы полностью завершить реэкстракцию меди и разделение жидких фаз, образцы выдерживали не менее 1 суток при комнатной температуре. Количественный анализ меди в полученном водном растворе проводили спектрофотометрическим методом, по окрашиванию с купризмом при длине волны 590 нм (фотоколориметр КФК-2 (Россия)). Погрешность экспериментов по извлечению меди с помощью экстрагент-содержащих микроэмульсий с последующим фотометрическим определением меди в реэкстракте не превышала 3.5%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

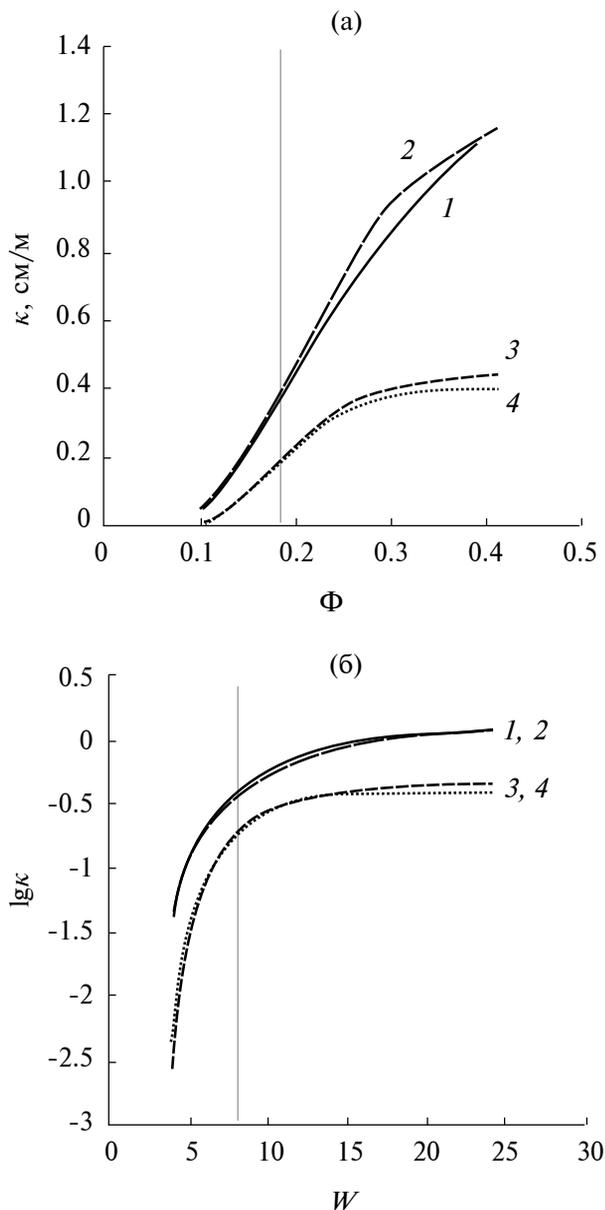
*Микроэмульсии в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода*

Для системы, содержащей Д2ЭГФNa, Д2ЭГФК, воду и декан, была определена удельная электропроводность ( $\kappa$ ) для образцов с различной объемной долей воды ( $\Phi$ ) при  $T = 20^\circ\text{C}$ . Значения  $\Phi$  варьировались в диапазоне от 0.10 до значения, при котором происходило помутнение и расслаивание МЭ. На рис. 1а представлены зависимости  $\kappa$  от объемной доли воды для МЭ с одинаковой концентрацией Д2ЭГФNa в органической фазе  $C_{\text{Д2ЭГФNa}}^{\text{о.ф.}} = 1.6$  моль/л, концентрация Д2ЭГФК в органической фазе  $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}}$  была в диапазоне 0.0–0.3 моль/л. Для удобства сравнения с литературными данными [25–27] на рис. 1б представлена зависимость десятичного логарифма  $\kappa$  от мольного соотношения воды и ПАВ ( $W$ ). Электропроводность МЭ уменьшается при введении относительно высоких концентраций Д2ЭГФК (при  $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф.}} 0.2$  и  $0.3$  моль/л), что согласуется с результатами, показанными ранее для системы Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода [14]. Для всех изученных МЭ зависимость  $\kappa$  от  $\Phi$  имеет сходный вид, близкий к сигмоидной кривой; наиболее четко сигмоидная кривая видна для МЭ с высокой концентрацией Д2ЭГФК.

При малых значениях  $\Phi$  наблюдаются величины электропроводности, характерные для обратных МЭ. При повышении  $\Phi$  до 0.15 электропроводность возрастает на 1–2 порядка, а при  $\Phi > 0.2$  рост  $\kappa$  замедляется (рис. 1). Подобная зависимость наблюдается при явлении объемной перколяции электропроводности. Обратные МЭ являются динамическими системами, для них характерно постоянное движение капель и их столкновения. Капли, содержащие ионы ПАВ, могут сближаться на расстояние, достаточное для эффективного переноса заряда между ними. Для МЭ ионных ПАВ предложены два механизма переноса ионов между каплями: перенос путем перескакивания ПАВ из одной капли в другую и по механизму слияния, раскрытия межфазного слоя и переноса ионов. При низких значениях  $\Phi$  в МЭ преобладают изолированные (т.е. одиночные, не объединенные в динамический кластер) капли, перенос заряда между ними затруднен, электропроводность микроэмульсии низкая. При изменении структуры МЭ от обратной с изолированными каплями к перколированной облегчается перенос заряда между каплями по всему объему, что сопровождается резким увеличением электропроводности. В МЭ с перколированной структурой из капель воды формируются “бесконечные” динамические кластеры по всему объему обратной МЭ; при дальнейшем увеличении  $\Phi$  в перколированной МЭ  $\kappa$  изменяется незначительно [28].

Зависимости электропроводности от  $\Phi$  или  $W$  могут различаться для микроэмульсий с различным соотношением водной и масляной фаз, или для разных температур. Например, для МЭ АОТ в изооктане показано большое разнообразие кривых зависимости десятичного логарифма электропроводности от  $W$ : с резким ростом электропроводности на 4 порядка при изменении  $W$  на 15 единиц; с относительно плавным увеличением электропроводности; со снижением и последующим увеличением электропроводности; с увеличением, уменьшением и последующим ростом электропроводности [25]. Для МЭ, в которых величина электропроводности увеличивается не на 5–6 порядков, а на 1–2 порядка, порог перколяции можно определить по точке перегиба на сигмоидной кривой зависимости  $\kappa$  от  $\Phi$ , где наблюдается максимальная скорость роста электропроводности [29]. Для изученных МЭ порог объемной перколяции соответствует значению  $\Phi \approx 0.18$  (рис. 1а), это соответствует  $W \approx 8$  (рис. 1б). Это согласуется с результатами, показанными для МЭ в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода: порог перколяции электропроводности был примерно равен 0.18; при этой же величине наблюдался максимум на зависимости вязкости от  $\Phi$  и излом на линейной зависимости гидродинамического диаметра капль от концентрации воды [14]. Для МЭ в трехкомпонентной системе Д2ЭГФNa – гептан – вода порог объемной перколяции электропроводности был показан при  $W = 6$  [26], что близко к установленному нами. Для МЭ, содержащей АОТ + Д2ЭГФК в мольном соотношении 60:40, гептан и водный раствор NaCl с концентрацией  $10^{-3}$ – $10^{-2}$  М, порог перколяции находился при  $W \approx 10$  [27]. Для микроэмульсии в системе АОТ – декан – вода было получено похожее значение порога перколяции  $\Phi = 0.161 \pm 0.03$  при  $T = 50^\circ\text{C}$  [29].

Полученные зависимости электропроводности от  $\Phi$  также можно объяснить переходом к бинепрерывной МЭ, но такой переход представляется маловероятным при величинах  $\Phi$  менее 0.40. Область существования микроэмульсии, показанная на фазовой диаграмме системы Д2ЭГФNa – декан – вода [4], сравнительно узкая; при  $T = 20^\circ\text{C}$  максимальное содержание воды в МЭ  $W_{\text{max}} = 23$  ( $\Phi \approx 0.39$ , соответствует примерно 43 мас.% воды) наблюдалось при  $C_{\text{Д2ЭГФNa}}^{\text{о.ф.}} = 1.6$  моль/л. Для аналогичной системы Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода расширение области существования и постепенный переход к бинепрерывной, а затем и к прямой микроэмульсии были показаны только при температуре  $80^\circ\text{C}$ , значение  $W_{\text{max}}$  составило 140 ( $\Phi \approx 0.80$ ); но при  $20^\circ\text{C}$  область существования МЭ оставалась относительно узкой и наблюдалось только существование обратной МЭ [14]. Ранее было показано, что в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода при  $C_{\text{Д2ЭГФNa}}^{\text{о.ф.}} = 1.6$  моль/л



**Рис. 1.** Удельная электропроводность ( $\kappa$ ) МЭ в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода: а) зависимость  $\kappa$  от объемной доли воды ( $\Phi$ ); б) зависимость  $\lg \kappa$  от мольного соотношения воды и ПАВ ( $W$ ). Концентрации компонентов в органической фазе, моль/л:  $C_{\text{Д2ЭГФNa}} = 1.6$ ;  $C_{\text{Д2ЭГФК}}$ : 1 – 0.0; 2 – 0.1; 3 – 0.2; 4 – 0.3.  $T = 20^\circ\text{C}$ . Вертикальная линия обозначает порог перколяции.

и  $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф}} = 0.2$  моль/л существует обратная МЭ с капельной структурой; размер капель находился в диапазоне 6–23 нм, он линейно увеличивался с ростом  $W$  от 7 до 25 [16].

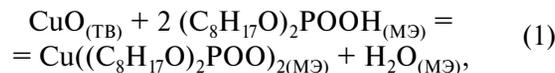
Таким образом, можно полагать, что в исследованных обратных МЭ происходит постепенное изменение структуры при повышении концентрации

воды. В области  $\Phi \ll 0.18$  МЭ имеет структуру в виде изолированных водных капель, которые обмениваются содержимым (в том числе ионами  $\text{Na}^+$ ) в ходе столкновений друг с другом. В области  $\Phi \gg 0.18$  обратная МЭ имеет структуру в виде “бесконечных” динамических кластеров из капель по всему объему МЭ, обмен содержимым капель происходит внутри этих динамических кластеров.

Процесс микроэмульсионного выщелачивания проводится обычно при  $T = 80^\circ\text{C}$  [9, 10]. При повышении температуры возможно изменение структуры МЭ. Например, для МЭ в похожей системе АОТ – Д2ЭГФК – гептан – вода был показан рост электропроводности на несколько порядков в интервале температур 30–40 $^\circ\text{C}$ , что соответствует температурной перколяции электропроводности [27]. Поэтому была изучена электропроводность в интервале температур от 20 до 80 $^\circ\text{C}$  для МЭ с  $C_{\text{Д2ЭГФNa}}^{\text{о.ф}} = 1.6$  моль/л и  $C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{о.ф}} = 0.2$  моль/л, содержащих количество воды, которое существенно ниже ( $\Phi = 0.13$ ) и выше ( $\Phi = 0.30$ ) порога объемной перколяции электропроводности.

Зависимость логарифма электропроводности от температуры имеет линейный характер в интервале от 20 до 80 $^\circ\text{C}$  (рис. 2). Роста  $\kappa$  на несколько порядков в узком интервале температуры (температурной перколяции) не происходит, структура МЭ, вероятно, не меняется. Можно полагать, что при  $T = 80^\circ\text{C}$  так же, как и при  $T = 20^\circ\text{C}$ , в МЭ с  $\Phi = 0.13$  ( $W = 5$ ) структура в основном представлена изолированными каплями, а в МЭ с  $\Phi = 0.30$  ( $W = 15$ ) – преимущественно динамическими кластерами из капель. Наличие перколированной структуры может облегчить перенос вещества между каплями, в том числе и перенос экстрагента и экстрагируемых веществ (катионов металлов) при микроэмульсионном выщелачивании.

Ранее при использовании модельной системы (порошка  $\text{CuO}$ ) было показано [10], что процесс извлечения меди в МЭ Д2ЭГФNa, содержащую Д2ЭГФК, протекает с образованием двузамещенного ди-(2-этилгексил)фосфата меди, согласно обобщенному уравнению (1):



где индексы ТВ и МЭ обозначают твердую фазу и микроэмульсию соответственно.

Было установлено, что процесс микроэмульсионного выщелачивания меди протекает в смешанном режиме, в интервале температур 50–80 $^\circ\text{C}$  величина эффективной энергии активации составляла примерно 38 кДж/моль [30]. Общая скорость микроэмульсионного выщелачивания зависит как от скорости диффузии реагентов и продуктов реакции через неподвижный слой МЭ у границы

твердых частиц, так и от скорости химической реакции. Можно предположить, что повышение концентрации воды и связанное с этим изменение структуры МЭ будут влиять на общую скорость процесса микроэмульсионного выщелачивания за счет увеличения скорости диффузии экстрагента и продукта реакции.

На модельной системе с  $\text{CuO}$  были получены зависимости концентрации меди в МЭ от времени выщелачивания для МЭ с одинаковыми концентрациями Д2ЭГФNa и Д2ЭГФК, но с разной объемной долей водной фазы, которая ниже ( $\Phi = 0.13$ ) и выше ( $\Phi = 0.30$ ) порога перколяции электропроводности. Составы МЭ и их свойства приведены в табл. 1. Были рассмотрены составы с одинаковой концентрацией экстрагента Д2ЭГФК как в органической фазе (составы 1 и 2), так и в пересчете на весь объем МЭ (составы 1 и 3). Зависимости концентрации меди в МЭ от времени выщелачивания для составов 1–3 представлены на рис. 3.

Для составов 2 и 3 (МЭ с высокой электропроводностью и перколированной структурой) концентрации меди в МЭ  $C(\text{Cu}^{2+})^{\text{МЭ}}$  и скорости ее выщелачивания отличаются незначительно (рис. 3, кривые 2 и 3); несколько более высокие концентрации меди при выщелачивании МЭ состава 3 объясняются более высокой концентрацией Д2ЭГФК в органической фазе (0.24 моль/л, а не 0.20). Это соответствует ранее полученным данным о влиянии концентрации экстрагента на скорость извлечения меди [10, 14].

Зависимость концентрации меди в МЭ от времени для состава 1 (МЭ с низкой электропроводностью и с преобладанием изолированных капель) существенно отличается от кривых для составов 2 и 3: после первого часа выщелачивания наблюдается замедление процесса. Различие полученных кривых объясняется влиянием структуры МЭ. Скорость диффузии Д2ЭГФК и ди-(2-этилгексил)фосфата меди в перколированной МЭ, обладающей более высокой электропроводностью, но близким размером капель (табл. 1), должна быть выше, чем в МЭ с преобладанием изолированных капель. Для МЭ с изолированными каплями (рис. 3, кривая 1) после 1 ч выщелачивания наблюдается близкая к линейной зависимость концентрации меди от времени (псевдо-нулевой порядок реакции), что может объясняться переходом к режиму протекания процесса, при котором лимитирующей стадией является диффузия реагентов и продуктов реакции.

Чтобы подтвердить полученные результаты, было проведено аналогичное исследование влияния структуры обратной МЭ на кинетику выщелачивания меди для системы SDS – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода.

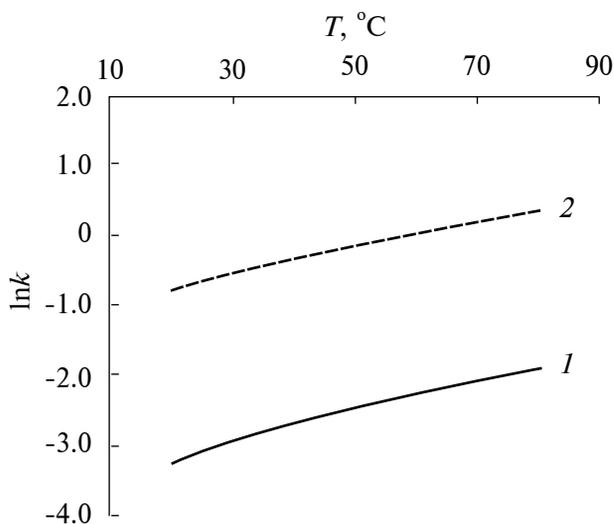


Рис. 2. Зависимость логарифма удельной электропроводности МЭ в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода от температуры. Концентрации компонентов в органической фазе, моль/л:  $C_{\text{Д2ЭГФNa}} = 1.6$ ;  $C_{\text{Д2ЭГФК}} = 0.2$ . 1 –  $\Phi = 0.13$ ; 2 –  $\Phi = 0.30$ .

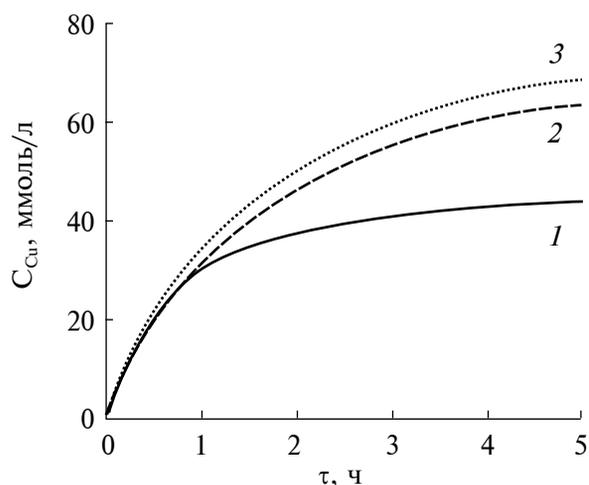


Рис. 3. Выщелачивание меди МЭ в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода. Номера кривых соответствуют составам микроэмульсий в табл. 1.

#### Микроэмульсии в системе SDS – бутанол – Д2ЭГФК – декан – вода

Была изучена зависимость  $\kappa$  от концентрации воды для МЭ, содержащей SDS, бутанол-1, декан и воду, в присутствии и отсутствии экстрагента Д2ЭГФК. Концентрация SDS в органической фазе МЭ была  $C_{\text{SDS}} = 0.40$  моль/л; мольное соотношение соПАВ: ПАВ равнялось 10. При такой

**Таблица 1.** Составы и свойства микроэмульсий Д2ЭГФNa, использованных для выщелачивания меди.

Микроэмульсия		1	2	3
Содержание воды в МЭ		$\Phi = 0.13$ ( $W=5$ )	$\Phi = 0.30$ ( $W=15$ )	$\Phi = 0.30$ ( $W=15$ )
Концентрации в органической фазе МЭ, моль/л	$C_{\text{Д2ЭГФNa}}$	1.6	1.6	1.6
	$C_{\text{Д2ЭГФК}}$	0.20	0.20	0.24
Общий состав МЭ, моль/л	$C_{\text{Д2ЭГФNa}}^{\text{МЭ}}$	1.40	1.12	1.12
	$C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{МЭ}}$	0.17	0.14	0.17
	$C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{МЭ}}$	7.0	16.8	16.8
Удельная электропроводность МЭ при 80°C, См/м		0.15	1.38	1.38
Гидродинамический диаметр капель МЭ при 20°C, нм		$6.1 \pm 0.5$	$13.8 \pm 0.8$	-
Гидродинамический диаметр капель МЭ при 60°C, нм*		$4.1 \pm 0.3$	$6.5 \pm 0.3$	-

\*Максимальная температура измерений для прибора Zetasizer Nano ZS составляет 60°C.

концентрации SDS и бутанола МЭ имеет широкую область существования в алифатических углеводородах [17–19]. Для МЭ с экстрагентом часть бутанола-1 была заменена на Д2ЭГФК, их концентрации в органической фазе МЭ были 3.75 и 0.25 моль/л соответственно. Величина  $\Phi$  варьировалась от 0.07 до значения, при котором происходило помутнение и расслаивание МЭ ( $\Phi \approx 0.27$ ). Зависимости  $\kappa$  от  $\Phi$  и  $\lg \kappa$  от  $W$  для МЭ при  $T = 20^\circ\text{C}$  представлены на рис. 4а и 4б.

Величина удельной электропроводности МЭ SDS возрастает с ростом  $\Phi$  в десятки раз, величины  $\Phi$  и форма кривых зависимости  $\kappa(\Phi)$  соответствуют описанному ранее для системы SDS – бутанол-1 – гептан – вода [17, 18, 31]. Для изученной МЭ перколяционный переход выражен не резко, электропроводность возрастает на 1–2 порядка, а не на 4–5. Похожее возрастание электропроводности с ростом концентрации воды показано для МЭ в системе SDS – пропанол-2 – гептан – вода в присутствии и в отсутствии NaCl [32]. В отличие от МЭ на основе Д2ЭГФNa (рис. 1), для МЭ на основе SDS (рис. 4) не удалось получить полную сигмоидную кривую  $\kappa(\Phi)$ ; микроэмульсия расслаивалась раньше, чем достигался участок с небольшими изменениями электропроводности.

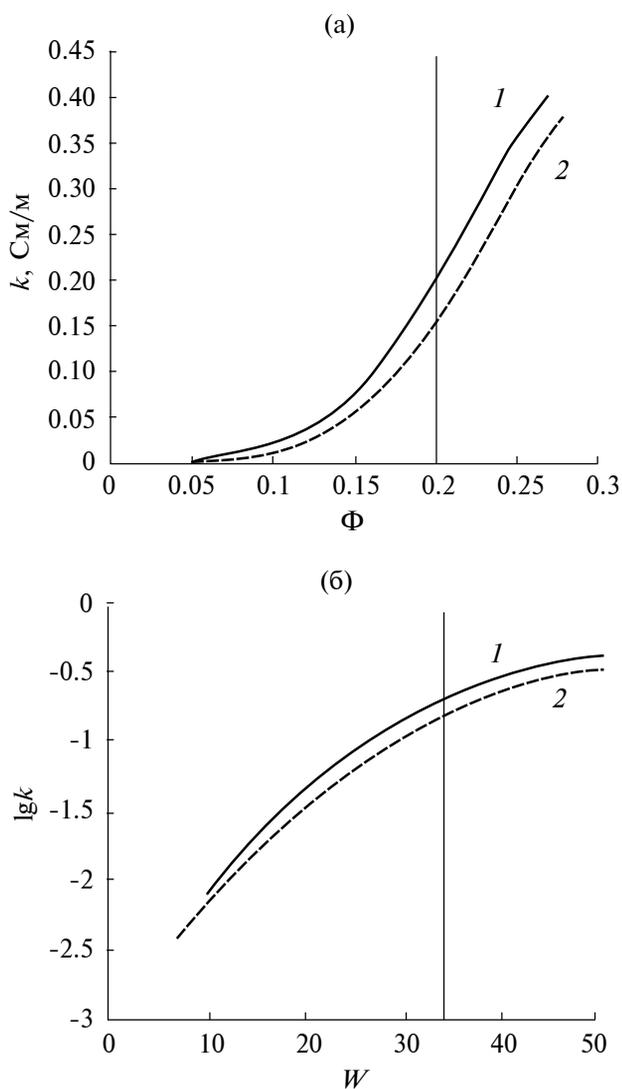
По аналогии с рассмотренной ранее системой Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода, по предполагаемому перегибу на сигмоидных кривых (рис. 4) можно определить значение порога перколяции электропроводности, оно составляет  $\Phi \approx 0.20$  ( $W \approx 34$ ). Полученное значение близко к  $\Phi \approx 0.18$ , найденному для МЭ Д2ЭГФNa (рис. 1). В аналогичной системе SDS – бутанол-1 – гептан – вода, при содержании 26.3 мас.% SDS и 52.6 мас.% бутанола-1 в органической фазе, был обнаружен порог объемной перколяции электропроводности

при  $\Phi = 0.16$  [20]. Для системы SDS + Мурj45 (моностеарат полиоксиэтилена) (1: 1 по массе) – бутанол-1 – циклогексан – вода величина порога перколяции была 0.208 при  $T = 30^\circ\text{C}$  [33].

Таким образом, можно полагать, что при  $\Phi \ll 0.20$  водная фаза в МЭ на основе SDS представляет из себя изолированные капли, они обмениваются содержимым при столкновениях друг с другом. При  $\Phi \gg 0.20$  МЭ обладает перколяционной структурой, обмен содержимым капель происходит постоянно внутри динамических кластеров.

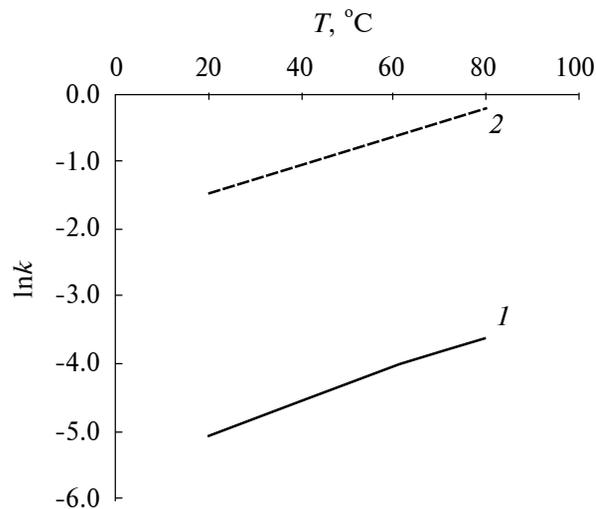
Была изучена зависимость  $\kappa$  от температуры на МЭ в системе SDS – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода с объемной долей воды  $\Phi = 0.07$  и 0.23 ( $W = 10$  и 40), результаты показаны на рис. 5. Логарифм  $\kappa$  для МЭ линейно возрастает с повышением  $T$ . Резкого роста  $\kappa$  на несколько порядков в небольшом диапазоне температуры не происходит, температурная перколяция электропроводности отсутствует. Можно полагать, что в диапазоне температур от 20 до 80°C изученные МЭ не меняют свою структуру; при  $\Phi = 0.07$  ( $W = 10$ ) существует обратная МЭ с низкой электропроводностью, с преобладанием изолированных капель, а при  $\Phi = 0.23$  ( $W = 40$ ) – МЭ с высокой электропроводностью, с преобладанием динамических кластеров из капель.

Можно предположить, что выщелачивание меди в МЭ в системе SDS – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода будет происходить согласно уравнению (1), аналогично выщелачиванию в МЭ на основе Д2ЭГФNa. На модельной системе с CuO при  $T = 80^\circ\text{C}$  были получены зависимости концентрации меди в МЭ от времени выщелачивания для МЭ с одинаковой концентрацией экстрагента

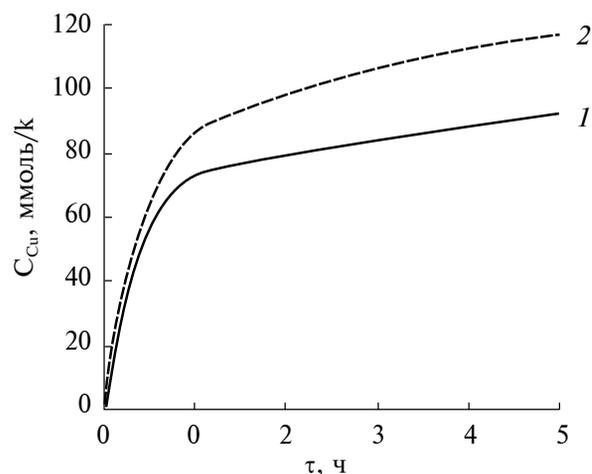


**Рис. 4.** Удельная электропроводность ( $k$ ) МЭ в системе SDS – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода: а) зависимость  $k$  от объемной доли воды ( $\Phi$ ); б) зависимость  $\lg k$  от мольного соотношения воды и ПАВ ( $W$ ). Концентрации компонентов в органической фазе, моль/л:  $C_{\text{SDS}} = 0.4$ ; 1 –  $C_{\text{бут}} = 4.0$ ,  $C_{\text{Д2ЭГФК}} = 0.0$ ; 2 –  $C_{\text{бут}} = 3.75$ ,  $C_{\text{Д2ЭГФК}} = 0.25$ .  $T = 20^\circ\text{C}$ . Вертикальная линия обозначает порог перколяции.

Д2ЭГФК, но с разной объемной долей водной фазы. Первая соответствует обратной МЭ с преобладанием изолированных капель (неперколированной) при  $\Phi = 0.07$ , вторая – обратной МЭ с преобладанием динамических кластеров из капель (перколированной) при  $\Phi = 0.23$ . МЭ с большим содержанием воды не исследовали, чтобы не брать составы, близкие к границе области существования (при  $\Phi \approx 0.27$ ), при которых возможно разрушение МЭ в ходе выщелачивания. Составы



**Рис. 5.** Зависимость логарифма удельной электропроводности МЭ в системе SDS – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода от температуры. Концентрации компонентов в органической фазе, моль/л:  $C_{\text{SDS}} = 0.4$ ;  $C_{\text{бут}} = 3.75$ ;  $C_{\text{Д2ЭГФК}} = 0.25$ . 1 –  $\Phi = 0.07$ ; 2 –  $\Phi = 0.23$



**Рис. 6.** Выщелачивание меди МЭ в системе SDS – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода. Номера кривых соответствуют составам микроэмульсий в табл. 2.

МЭ и их свойства приведены в табл. 2, концентрации меди в МЭ в зависимости от времени выщелачивания показаны на рис. 6.

Результаты выщелачивания для МЭ SDS с разной структурой существенно отличаются:  $C(\text{Cu}^{2+})^{\text{МЭ}}$  при выщелачивании с помощью перколированной обратной МЭ с  $\Phi = 0.23$  выше, чем с помощью неперколированной обратной МЭ с  $\Phi = 0.07$  (рис. 6). Это согласуется с полученными

**Таблица 2.** Составы и свойства микроэмульсий SDS, использованных для выщелачивания меди.

Микроэмульсия		1	2
Содержание воды в МЭ		$\Phi = 0.07$ ( $W = 10$ )	$\Phi = 0.23$ ( $W = 40$ )
Концентрация SDS в органической фазе МЭ, моль/л		0.4	0.4
Общий состав МЭ, моль/л	$C_{\text{SDS}}^{\text{МЭ}}$	0.37	0.32
	$C_{\text{бут}}^{\text{МЭ}}$	3.47	2.87
	$C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{МЭ}}$	0.23	0.23
	$C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{МЭ}}$	3.70	12.40
Удельная электропроводность МЭ при 80°C, См/м		0.03	0.79
Гидродинамический диаметр капель МЭ при 20°C, нм		$4.0 \pm 0.3$	$9.8 \pm 0.6$
Гидродинамический диаметр капель МЭ при 60°C, нм*		$2.5 \pm 0.4$	$9.3 \pm 0.9$

\*Максимальная температура измерений для прибора Zetasizer Nano ZS составляет 60°C.

**Таблица 3.** Связь структуры и свойств микроэмульсий Д2ЭГФNa и SDS с эффективностью выщелачивания меди.

Микроэмульсионная система	Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода		SDS – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода	
	Преобладание динамических кластеров из капель	Преобладание изолированных капель	Преобладание динамических кластеров из капель	Преобладание изолированных капель
$C_{\text{Д2ЭГФК}}^{\text{МЭ}}$ , моль/л	0.17	0.17	0.23	0.23
$\Phi$	0.30	0.13	0.23	0.07
$W$	15	5	40	10
$\kappa$ при 80°C, См/м	1.38	0.15	0.79	0.03
$C(\text{Cu}^{2+})^{\text{МЭ}}$ после 5 ч выщелачивания, ммоль/л	69	44	116	92
Степень извлечения меди после 5 ч выщелачивания, %	27.6	17.6	46.5	36.7

ранее данными для МЭ на основе Д2ЭГФNa. Известно, что коэффициенты диффузии воды и растворенных в ней веществ для МЭ на основе SDS увеличиваются с ростом содержания воды [18]. Можно полагать, что скорость диффузии реагента и продукта реакции будет выше в МЭ с большим содержанием воды и более высокой электропроводностью, в которой преобладают динамические кластеры из капель.

Полученные данные о связи структуры и свойств МЭ с эффективностью выщелачивания меди обобщены в табл. 3. Для обеих рассмотренных МЭ наблюдается один и тот же результат – степень извлечения меди выше для МЭ с преобладанием динамических кластеров капель (концентрация воды

выше порога перколяции). Для МЭ Д2ЭГФNa наблюдаются более низкие степени извлечения, чем для МЭ SDS. Это согласуется с полученными ранее результатами [12], что при одинаковой концентрации экстрагента извлечение меди из CuO для МЭ на основе SDS выше, чем для МЭ на основе Д2ЭГФNa. Отметим, что электропроводность рассматриваемых МЭ на основе Д2ЭГФNa выше, чем на основе SDS (табл. 3), что объясняется более высокой концентрацией анионного поверхностно-активного вещества (в 3.5–4 раза). Поэтому нельзя предлагать состав МЭ для выщелачивания только на основании высокого значения удельной электропроводности, необходимо учитывать их структуру, желательно использовать перколированные МЭ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для двух видов экстрагент-содержащих обратных МЭ, полученных на основе Д2ЭГФNa и SDS, была показана связь между концентрацией воды, удельной электропроводностью, структурой и эффективностью микроэмульсионного выщелачивания меди.

На основе анализа зависимостей удельной электропроводности от объемной доли воды показано, что в микроэмульсиях в системах Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода и SDS – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода при повышении концентрации воды происходит постепенное изменение структуры от обратной МЭ с преобладанием изолированных капель к МЭ с преобладанием динамических кластеров из капель (перколированной). Величина порога объемной перколяции электропроводности составляет  $\Phi \approx 0.18$  для МЭ на основе Д2ЭГФNa и  $\Phi \approx 0.20$  для МЭ на основе SDS.

Логарифм удельной электропроводности линейно повышается с ростом температуры как для МЭ Д2ЭГФNa с содержанием воды  $\Phi = 0.13$  и  $\Phi = 0.30$ , так и для МЭ SDS с  $\Phi = 0.07$  и  $\Phi = 0.23$ . Можно полагать, что в диапазоне температур от 20 до 80°C изученные МЭ не меняют свою структуру.

На модельной системе с порошком CuO было показано, что в обеих рассмотренных системах Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода и SDS – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода при  $T = 80^\circ\text{C}$  при использовании обратных перколированных МЭ (с  $\Phi = 0.30$  и  $0.23$  соответственно) степень извлечения меди в МЭ выше, чем в случае обратных МЭ с изолированными каплями (с  $\Phi = 0.13$  и  $0.07$ ). Поэтому для разработки процессов выщелачивания металлов рекомендуется использовать перколированные обратные МЭ с высоким содержанием воды и с высокой электропроводностью.

Полученные данные по связи структуры МЭ и эффективности микроэмульсионного выщелачивания могут быть полезны для разработки и усовершенствования других процессов с участием обратных МЭ. Можно предположить, что для тех процессов химической технологии с участием МЭ, которые контролируются диффузией или протекают в смешанном режиме, предпочтительно использовать обратные МЭ с перколированной структурой или бинепрерывные МЭ, у которых будут более высокие коэффициенты диффузии реагентов и продуктов реакции. В качестве примеров процессов, где предпочтительно использовать МЭ с перколированной структурой, можно рассматривать процессы травления металлов с помощью обратных МЭ [22], процессы растворения неорганических веществ в обратных МЭ [21] и процессы переноса веществ через жидкую мембрану, представляющую собой обратную МЭ [20]. С другой стороны, обратные МЭ с изолированными каплями будут полезны в тех процессах, где нужно

замедлить скорость переноса веществ, например, чтобы контролировать рост наночастиц.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета университета. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rakshir A.K., Naskar B., Moulik S.P.* Commemorating 75 years of microemulsion // *Current Science*. 2019. V. 116. № 6. P. 898–912. <https://doi.org/10.18520/cs/v116/i6/898-912>
2. *Jalali-Jivan M., Garavand F., Jafari S.M.* Microemulsions as nano-reactors for the solubilization, separation, purification and encapsulation of bioactive compounds // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2020. V. 283. P. 102227. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102227>
3. *Zhu T., Kang W., Yang H., Li Z. et al.* Advances of microemulsion and its applications for improved oil recovery // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2022. V. 299. P. 102527. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102527>
4. *Мурашова Н.М., Юртов Е.В.* Современное состояние и перспективы исследований структурообразования в экстракционных системах с соединениями металлов // *Теоретические основы химической технологии*. 2022. Т. 56. № 1. С. 56–71. <https://doi.org/10.1134/S0040579521060075>
5. *Guo Y., Li H.-Y., Shen S. et al.* Recovery of vanadium from vanadium slag with high phosphorus content via recyclable microemulsion extraction // *Hydrometallurgy*. 2020. V. 198. P. 105509. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105509>
6. *Shao M., Chen M., Fan M. et al.* Microemulsion system constructed with a new cyano-functionalized ionic liquid for the extraction of Pd(II) and preparation of palladium nanoparticles // *Separation and Purification Technology*. 2021. V. 275. P. 119198. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119198>
7. *Qi W., He J., Li M. et al.* Efficient extraction of rhodium through demulsification of imidazolium ionic liquid-based microemulsions from aqueous solution // *Separation and Purification Technology*. 2022. V. 297. P. 121574. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121574>
8. *Pinheiro Nascimento P.F., Barros Neto E.L., Fernandes Bezerra D.V., Ferreira da Silva A.J.* Anionic surfactant

- impregnation in solid waste for Cu<sup>2+</sup> adsorption: Study of kinetics, equilibrium isotherms, and thermodynamic parameters // *Journal of Surfactants and Detergents*. 2020. V. 23. № 4. P. 781–795. <https://doi.org/10.1002/jsde.12388>
9. Юртов Е.В., Мурашова Н.М. Выщелачивание металлов экстрагент-содержащими микроэмульсиями // *Химическая технология*. 2010. Т. 11. № 8. С. 479–483.
  10. Murashova N.M., Levchishin S.Y., Yurtov E.V. Leaching of metals with microemulsions containing bis-(2-ethylhexyl)phosphoric acid or tributylphosphate // *Hydrometallurgy*. 2018. V. 175. P. 278–284. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.12.012>
  11. Guo Y., Li H., Yuan Y. et al. Microemulsion leaching of vanadium from sodium-roasted vanadium slag by of leaching and extraction processes // *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. 2021. V. 28. № 6. P. 974–980. <https://doi.org/10.1007/s12613-020-2105-1>
  12. Полякова А.С., Мурашова Н.М., Юртов Е.В. Микроэмульсии в системах додецилсульфат натрия – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода для извлечения цветных металлов из оксидного сырья // *Журнал прикладной химии*. 2020. Т. 93. № 2. С. 249–256. <https://doi.org/10.1134/S1070427220020135>
  13. Yu Z.-J., Neuman R.D. Reversed micellar solution-to-bicontinuous microemulsion transition in sodium bis(2-ethylhexyl)phosphate/n-heptane/water system // *Langmuir*. 1995. V. 11. № 4. P. 1981–1986. <https://doi.org/10.1021/la00004a010>
  14. Murashova N.M., Levchishin S.Y., Yurtov E.V. Effect of bis-(2-ethylhexyl)phosphoric acid on sodium bis-(2-ethylhexyl)phosphate microemulsion for selective extraction of non-ferrous metals // *Journal of Surfactants and Detergents*. 2014. V. 17. № 6. P. 1249–1258. <https://doi.org/10.1007/s11743-014-1598-x>
  15. Lopian T., Dourdain S., Kunz W., Zemb T. A formulator's cut of the phase prism for optimizing selective metal extraction // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2018. V. 557. № 1. P. 2–8. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.08.022>
  16. Мурашова Н.М., Полякова А.С., Юртов Е.В. Влияние ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты на свойства микроэмульсии в системе ди-(2-этилгексил)фосфат натрия – ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота – декан – вода // *Коллоид. журн.* 2018. Т. 80. № 5. С. 541–550. <https://doi.org/10.1134/S1061933X18050101>
  17. Van Nieuwkoop J., Snoei G. Conductivity measurements in single-phase microemulsions of the system sodium dodecyl sulfate/1-butanol/water/heptane // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1985. V. 103. № 2. P. 417–435. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(85\)90119-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(85)90119-5)
  18. Mo C., Zhong M., Zhong Q. Investigation of structure and structural transition in microemulsion systems of sodium dodecyl sulfonate + n-heptane + n-butanol + water by cyclic voltammetric and electrical conductivity measurements // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2000. V. 493. № 1–2. P. 100–107. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(00\)00350-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(00)00350-8)
  19. Silva V.L., Ribeiro L.S., Oliveira Freitas J.C. et al. Application of SDS surfactant microemulsion for removal of filter cake of oil-based drilling fluid: Influence of cosurfactant // *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*. 2020. V. 10. № 7. P. 2845–2856. <https://doi.org/10.1007/s13202-020-00952-y>
  20. Derouiche A., Tondre C. Metal ion transport through microemulsions liquid membranes // *Colloids and Surfaces*. 1990. V. 48. P. 243–258. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(90\)80232-S](https://doi.org/10.1016/0166-6622(90)80232-S)
  21. Baxamusa S., Ehrmann P., Ong J. Acoustic activation of water-in-oil microemulsions for controlled salt dissolution // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2018. V. 529. P. 366–374. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.06.032>
  22. Huang Y.-J., Yates M.Z. Copper etching by water-in-oil microemulsions // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2006. V. 281. P. 215–220. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.02.041>
  23. Bauduin P., Touraud D., Kunz W. et al. The influence of structure and composition of a reverse SDS microemulsion on enzymatic activities and electrical conductivities // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005. V. 292. P. 244–254. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.05.043>
  24. Begum F., Mollah M.Y.A., Rahman M.M., Susan M.A.B.H. Microstructural impact of sodium dodecyl sulfate/1-butanol/cyclohexane/ water microemulsions on hydrolysis of crystal violet // *Materials Today: Proceedings*. 2020. V. 29. P. 1077–1084. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.021>
  25. Alexandridis P., Holzwarth J.F., Hatton T.A. Thermodynamics of droplet clustering in percolating AOT water-in-oil microemulsions // *Journal of Physical Chemistry*. 1995. V. 99. № 20. P. 8222–8232. <https://doi.org/10.1021/j100020a054>
  26. Li Q., Li T., Wu J. Comparative study on the structure of reverse micelles. 2. FT-IR, <sup>1</sup>H NMR, and electrical conductance of H<sub>2</sub>O/AOT/NaDEHP/n-heptane systems // *Journal of Physical Chemistry B*. 2000. V. 104. № 38. P. 9011–9016. <https://doi.org/10.1021/jp000336v>
  27. Li Q., Li T., Wu J. Water solubilization capacity and conductance behaviors of AOT and NaDEHP systems in the presence of additives // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2002. V. 197. № 1–3. P. 101–109. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)00861-5](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)00861-5)
  28. Paul B.K., Mitra R.K., Moulik S.P. Microemulsions: Percolation of conductance and thermodynamics of

- droplet clustering // Somasundaran P., Deo N., Farinato R. et al., editors. Encyclopedia of Surface and Colloid Science, Third Edition. Boca Raton: CRC Press, 2015. P. 3927–3956.  
<https://doi.org/10.1081/E-ESCS-120029893>.
29. *Chakraborty I., Moulik S.P.* Physicochemical studies on microemulsions: 9. Conductance percolation of AOT-derived W/O microemulsion with aliphatic and aromatic hydrocarbon oils // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005. V. 289. P. 530–541.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.03.080>
30. *Yurtov E.V., Murashova N.M.* Microemulsion leaching of metals, in *Solvent Extraction: Fundamentals to Industrial Applications*. Proceedings of ISEC 2008 International Solvent Extraction Conference, September 15–19, 2008, Moyer, B.A., Ed., Tucson, Arizona, USA: The Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 2008, pp. 1597–1602.
31. *Miyata I., Miyamoto H., Yonese M.* Effect of chain lengths of *n*-alcohol on the formation of the single-phase microemulsions in *n*-heptane/*n*-alcohol/sodium dodecyl sulfate/water systems // *Chemical Pharmaceutical Bulletin*. 1996. V. 44. № 5. P. 1049–1055.  
<https://doi.org/10.1248/cpb.44.1049>
32. *Bera A., Mandal A., Ojha K., Kumar T.* Water solubilization capacity and conductance behaviors of anionic and cationic microemulsion systems // *Journal of Chemical and Engineering Data*. 2011. V. 56. № 12. P. 4422–4429.  
<https://doi.org/10.1021/jc200291v>
33. *Dogra A., Rakshit A.K.* Phase behavior and percolation studies on microemulsion system water/SDS + Myrj45/cyclohexane in the presence of various alcohols as cosurfactants // *Journal of Physical Chemistry B*. 2004. V. 108. № 28. P. 10053–1006.  
<https://doi.org/10.1021/jp049928u>

УДК 539.19: 536.912

## К ПРОБЛЕМЕ СТАБИЛЬНОСТИ МАЛЫХ ОБЪЕКТОВ НА ПРИМЕРЕ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ И НАНОСИСТЕМ

© 2024 г. В. М. Самсонов\*, Н. Ю. Сдобняков, А. Ю. Колосов, С. С. Богданов, И. В. Талызин,  
С. А. Васильев, К. Г. Савина, В. В. Пуйтов, А. Н. Базулев

*Тверской государственный университет, ул. Желябова, 33, Тверь, 170100 Россия*

*\*e-mail: samsonoff@inbox.ru*

Поступила в редакцию 25.10.2023 г.

После доработки 25.11.2023 г.

Принята к публикации 25.11.2023 г.

После краткого обсуждения проблемы стабильности и нестабильности дисперсных систем в коллоидной химии, включая идеи и концепции, восходящие к П. А. Ребиндеру, предложена следующая классификация нестабильностей отдельных (свободных) наночастиц: 1) нестабильность по отношению к спонтанному распаду на отдельные молекулы (атомы) или нанокластеры меньшего размера; 2) нестабильность формы; 3) нестабильность интегральной структуры наночастиц; 4) нестабильность мезоскопической структуры; 5) нестабильность физико-химических характеристик наночастиц; 6) нестабильность по отношению к воздействию внешней среды, в том числе химическая нестабильность, включая нестабильность к окислению. В качестве примеров рассмотрены проблемы стабильности изомеров металлических нанокластеров и стабильности биметаллических наноструктур ядро-оболочка. Теоретические концепции, связанные со стабильностью и нестабильностью наночастиц, проиллюстрированы нашими молекулярно-динамическими результатами для изомеров нанокластеров Au и для взаимно инверсных (альтернативных) биметаллических наноструктур ядро-оболочка Co@Au и Au@Co (первый элемент (перед символом @) отвечает центральной области (ядру) частицы, а второй – ее оболочке).

*Ключевые слова:* металлические наночастицы и наносистемы, стабильность, классическая молекулярная динамика, метод погруженного атома, потенциал сильной связи.

**DOI:** 10.31857/S0023291224010114

### ВВЕДЕНИЕ

Проблема устойчивости дисперсных систем занимает одно из центральных мест в коллоидной химии. В частности, П. А. Ребиндер [1] и его ученики [2] приняли предложенное Н. П. Песковым [3] подразделение устойчивости коллоидов на седиментационную и агрегативную. Первый термин отвечает устойчивости по отношению к оседанию под действием силы тяжести. Очевидно, для дисперсных систем с наноразмерными частицами диспергированной фазы такой тип неустойчивости не характерен. Агрегативная устойчивость по Пескову отвечает устойчивости частиц по отношению к слипанию. Последователи Пескова [2] подразделяют неустойчивости, не связанные с седиментацией, на изотермическую перегонку вещества от малых частиц к более крупным, коалесценцию (слияние частиц) и коагуляцию (агрегирование частиц при их слипании). Очевидно, такое подразделение является условным. Для наночастиц

условным является и подразделение на коалесценцию и спекание [4], хотя в [5] мы предприняли попытку дифференцировать коалесценцию наночастиц и спекание твердых наночастиц.

Помимо устойчивости дисперсных систем с диспергированной фазой в виде глобулярных микро- или наночастиц, еще одно важное направление коллоидной науки связано с устойчивостью тонких пленок и покрытий [6–8]. В данном сообщении мы остановимся, прежде всего, на стабильности и нестабильности отдельных (свободных) наночастиц на примере модельных металлических частиц, объектов классического молекулярно-динамического (МД) моделирования. Однако стабильность изолированных наночастиц имеет непосредственное отношение и к стабильности дисперсных систем. С одной стороны, с нестабильностью частиц диспергированной фазы может быть связана нестабильность дисперсной системы в целом. С другой стороны, нестабильность структуры

частиц диспергированной фазы может повлиять на величину межфазного натяжения на границе раздела между частицей и дисперсионной средой, что, в свою очередь, может привести к агрегативной неустойчивости.

Верхняя граница размера, отвечающая переходу от наночастиц к соответствующей массивной фазе, условна и зависит от свойства, по которому она определяется. Оценки удельной поверхностной энергии  $\epsilon$  икосаэдрических (ИК) наночастиц, проведенные нами в работе [9], показали, что в некоторой степени размерный эффект проявляется вплоть до наночастиц, содержащих порядка миллиона атомов. Однако заметное отличие  $\epsilon(N)$  от макроскопического значения поверхностной энергии  $\epsilon_\infty$  имело место при  $N < 5000$ , где  $N$  – число атомов, содержащихся в ИК-наночастице. Еще более сложной является дифференциация между понятиями наночастицы и нанокластера. В [10] эти термины рассматриваются как синонимы. Согласно [11], положение верхней границы кластера также неоднозначно, но обычно считается, что этой границе отвечает  $N = 1000$ – $2000$ . Для наночастиц ГЦК-металлов числу атомов  $N = 2000$  отвечает диаметр наночастиц  $D$ , приблизительно равный 4 нм. Примечательно также, что в соответствии с экспериментальными данными [12], диаметр  $D = 4$  нм отвечает границе стабильности ИК нанокластеров: при  $D > 4$  нм более стабильными являются субооктаэдрические (КО) нанокластеры, имеющие ГЦК структуру.

В большинстве случаев стабильность микро- и наночастиц, а также дисперсных систем является желательной с практической точки зрения. Однако в некоторых случаях нестабильность микро- и наносистем может находить практическое применение. Например, металлические пленки микронной толщины использовались для получения монодисперсных (в некотором приближении) микрочастиц Cu [13]. Для медицинских применений может оказаться необходимым вполне определенное сочетание стабильности и нестабильности наночастиц [14]. Лазерная генерация коллоидных наночастиц Au и Ag основывается на индуцированной нестабильности объемной фазы и микрочастиц [15]. Вместе с тем в той же работе отмечается важность решения проблемы долговременной устойчивости золь из наночастиц Au и Ag.

Таким образом, как проблема стабильности дисперсных систем, так и проблема стабильности отдельных наночастиц и наносистем являются сложными и многогранными. Даже вопрос о том, что именно означает стабильность наночастиц, остается в значительной степени открытым. Согласно [16], для наночастиц определение стабильности зависит от выбора свойства, которое зависит от их размера. Вместе с тем в [16] отмечается, что стабильное состояние наночастицы может

существовать только на протяжении конечного промежутка времени. Аналогичные соображения высказывались гораздо раньше П. А. Ребиндером применительно к традиционным для коллоидной химии дисперсным системам. В частности, П. А. Ребиндер отмечал [1], что коагуляцию или коалесценцию следует рассматривать как проявление агрегативной неустойчивости, обусловленной тем, что дисперсные системы являются термодинамически неравновесными. В [1] также отмечается, что “устойчивость таких лиофильных систем следует понимать в чисто кинетическом смысле”.

Интересный, хотя и спорный в некоторых отношениях взгляд на проблему стабильности/нестабильности наночастиц представлен в работе [17]. Согласно этой работе, наночастицы существуют далеко от равновесного состояния из-за их высокой поверхностной энергии. При этом термин “нестабильность” интерпретируется в [17] как способность легко изменяться, включая высокую реакционную способность. В связи с этим они реагируют с активными веществами, достигая в некоторых случаях относительно стабильного состояния. Неравновесную природу большинства дисперсных систем, которую часто не замечают, отмечал также Ю. К. Товбин [18, 19]. Это в полной мере относится к металлическим наночастицам. Действительно, за бесконечный промежуток времени металлическая наночастица, находящаяся в вакууме, должна испариться даже при низких температурах. Однако при температурах много ниже критической твердые металлические наночастицы и наноклапты являются вполне стабильными по отношению к испарению и характеризуются хорошо дифференцированной граничной поверхностью. В частности, при атомистическом моделировании металлических наночастиц мы, как правило, не наблюдаем испарившихся атомов в ячейке моделирования, что согласуется с оценками по данным для давления насыщенных паров металлов. Напротив, как отмечалось в нашей недавней работе [9], для лэннард-джонсовских наночастиц характерно большое число испарившихся молекул и отсутствие четко дифференцированного наружного атомного монослоя. Соответственно, даже само понятие частицы становится менее адекватным.

В работе [20] нами было предложено различать термодинамическую и кинетическую стабильность биметаллических наноструктур ядро–оболочка. Под термодинамической стабильностью мы понимаем термодинамически устойчивое состояние системы, предсказываемое равновесной термодинамикой, а под кинетической стабильностью – стабильное, хотя и неравновесное состояние наночастицы или наносистемы, не изменяющиеся на протяжении целевого промежутка времени, достаточного для практического применения рассматриваемой системы.

В следующем разделе статьи будет предложен проект классификации проявлений неустойчивости наночастиц, а в третьем разделе на примере молекулярно-динамических (МД) моделей рассмотрены некоторые проявления неустойчивости однокомпонентных и бинарных наночастиц, а также наносистемы из двух металлических наночастиц. Выбор металлических наночастиц в качестве паттерна стабильности и неустойчивости обуславливается их практическим применением, а также уже отмеченной выше малой летучестью атомов, что позволяет, как правило, четко идентифицировать их граничную поверхность как в прямых, так и в компьютерных экспериментах.

### ПОПЫТКА КЛАССИФИКАЦИИ ПРОЯВЛЕНИЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ НАНОЧАСТИЦ

К настоящему времени классификации стабильности/неустойчивости наночастиц и наносистем отсутствуют. Вместе с тем попытки таких классификаций представляются целесообразными, поскольку они способствуют систематизации разрозненных экспериментальных данных, а также теоретическим интерпретациям различных проявлений стабильности и неустойчивости наноразмерных объектов и наносистем. Прежде всего, стабильность целесообразно подразделять на спонтанную, отвечающую наночастицам в вакууме или в химически инертной среде, и стабильность по отношению к внешним воздействиям. Соответствующую неустойчивость можно назвать индуцированной. В качестве индуцирующих неустойчивость внешних факторов могут выступать потоки частиц, например электронов [10, 21], и ионизирующие излучения. При этом ионизирующие излучения могут целенаправленно использоваться и для синтеза наночастиц [22]. Однако в большинстве публикаций рассматривается термическая стабильность наночастиц [23–28] и наноструктурированных материалов [29, 30], т.е. стабильность по отношению к их нагреванию. Иными словами, речь идет о неустойчивости, обусловленной повышением температуры. Очевидно, что в данном случае подразделение неустойчивости на спонтанную и индуцированную становится условным.

По-видимому, несколько проще классифицировать не стабильности, а проявления неустойчивости, поскольку неустойчивость отвечает некоторому конкретному качественному изменению рассматриваемой системы. Мы предлагаем следующую классификацию неустойчивостей отдельных (свободных) наночастиц:

1. Неустойчивость по отношению к спонтанному распаду на отдельные молекулы (атомы) или нанокластеры меньшего размера.
2. Неустойчивость формы.

3. Неустойчивость интегральной структуры наночастиц.

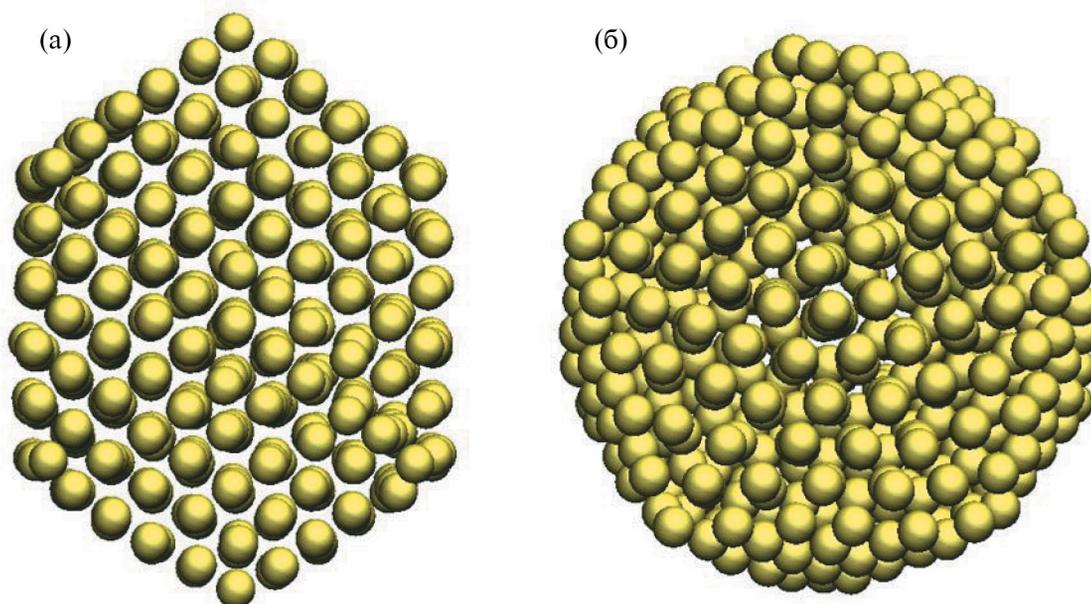
4. Неустойчивость мезоскопической структуры.

5. Неустойчивость физико-химических характеристик наночастиц.

6. Неустойчивость по отношению к воздействию внешней среды, в том числе химическая неустойчивость, включая неустойчивость к окислению.

Ниже представлены комментарии и примеры, отвечающие приведенной выше классификации. К первому типу неустойчивости можно отнести испарение наночастиц. Вместе с тем наночастицы металлов, полупроводников и оксидов являются достаточно стабильными по отношению к испарению. Неустойчивость малолетучих частиц по отношению к спонтанному распаду на отдельные молекулы (атомы) или нанокластеры меньшего размера в литературе практически не рассматривались. В [31, 32] нами был развит подход к прогнозированию стабильности наночастиц по отношению к спонтанному распаду, обусловленному флуктуациями их объема. Следует также отметить, что пункты 2–6 в данной классификации тесно взаимосвязаны. В наибольшей степени это касается пунктов 2–4. Размер, форму и пространственную организацию наноразмерного объекта объединяют термином “морфология” [33]. В частности, наночастицы могут иметь форму куба и стержня [34, 35], а также пластины (диска) [36]. В наших МД экспериментах [35] было показано, что с повышением температуры нанопроволока становится неустойчивой и переходит в наночастицу глобулярной формы. Вместе с тем, как отмечается в [37], форма и структура металлических нанокластеров в виде многогранников тесно взаимосвязаны.

Пункты 3 и 4 предложенной классификации можно объединить термином “структурная неустойчивость”. При этом под интегральной структурой мы понимаем тип однокомпонентной, бинарной или многокомпонентной наночастицы. Например, однокомпонентные нанокластеры могут образовываться и стабильно существовать в виде различных изомеров: ИК, декаэдрических (ДК), а также наночастиц с ГЦК–структурой. В свою очередь, ГЦК–наночастицы могут иметь как сферическую форму, так и форму кубооктаэдров. Как уже отмечалось во введении, при диаметрах наночастиц  $\text{Cu}$  меньше 4 нм более стабильными являются икосаэдры, при  $D > 4$  нм – кубооктаэдры (ГЦК–наночастицы) [12]. Стабильность/неустойчивость изомеров металлических наночастиц существенно зависит не только от их размера, но и от температуры. Согласно экспериментальной работе [38], ИК–изомеры нанокластеров  $\text{Au}_{561}$  стабильны только при низких температурах (ниже



**Рис. 1.** МД конфигурации, отвечающие трансформации кубооктаэдрического нанокластера  $Au_{561}$  в икосаэдрическую наночастицу: а – 140 пс после начала нагрева (температура 440 К); б – 160 пс после начала нагрева (температура 460 К). Скорость нагрева 1 К/пс.

комнатной), а при более высоких температурах наиболее стабильными являются ДК– и ГЦК–изомеры.

Бинарные наночастицы А–В могут характеризоваться однородным распределением компонентов А и В, а также той или иной сегрегацией компонентов. Например, один из компонентов может присутствовать в виде регулярных или хаотических включений. Особый интерес проявляется к наноструктурам ядро–оболочка А@В и В@А, где первый компонент (перед символом @) отвечает ядру наночастицы, а второй ее оболочке [20, 39–42]. К интегральным типам бинарных металлических наноструктур следует также отнести Янус-структуры [43]. Применительно к наноструктурам ядро–оболочка наибольший интерес представляет, какая из двух взаимно инверсных (альтернативных) наноструктур А@В или В@А является более стабильной. В работе [44] было показано, что отжиг наноструктур  $Co@Au$ , содержащих 30000 атомов, при температуре  $T = 800$  К не приводит к их нестабильности, тогда как отжиг наноструктур  $Au@Co$  в течение часа при той же температуре приводит к их превращению в Янус–структуры. Более высокая стабильность наночастиц  $Co@Au$  согласуется с нашими результатами атомистического моделирования [41, 42].

Под мезоскопической (промежуточной по масштабам) структурой мы понимаем вариативность в пределах одного типа интегральной структуры. Прежде всего, имеется в виду вариативность

кристаллической структуры и особенностей сегрегации компонентов. В частности, наноструктуры ядро–оболочка А@В могут различаться толщиной оболочки и степенью сегрегации компонентов между ядром и оболочкой. В [40] соответствующие варианты наноструктур ядро–оболочка различаются терминологически.

Стабильность физико-химических характеристик наночастиц тесно связана со стабильностью их структуры. Например, согласно [45], допирование наночастиц Ni хромом позволяет снизить температуру Кюри вплоть до комнатной, что представляет интерес с точки зрения применений в медицине. Однако сегрегация атомов Cr к поверхности наночастиц Ni–Cr препятствует управлению температурой Кюри. В качестве еще одного примера нестабильности физико-химических характеристик можно привести нестабильность каталитической активности металлических наночастиц [27]. В частности, такой эффект может быть вызван их укрупнением вследствие спекания [46]. Правда, последний пример относится к наносистемам и выходит за рамки приведенной выше классификации.

Взаимодействие между наночастицами и окружающей средой рассматривается многими авторами как одна из ключевых экологических проблем [47]. В частности, имеется в виду растворение металлических наночастиц в водной среде [48]. Одним из основных проявлений химической нестабильности металлических наночастиц является нестабильность к окислению [49]. Для

предотвращения химической нестабильности наночастицы стабилизируют лигандами, полимерами [11], неорганическими покрытиями [50].

При переходе от отдельных (изолированных) наночастиц к наносистемам, начиная с системы, представленной двумя наночастицами, проявляются новые сценарии нестабильности. Прежде всего, как уже отмечалось, это касается тенденции к укрупнению (коалесценции) наночастиц. В [51] отсутствие фракции мелких наночастиц в металлических нанопорошках, синтезированных восстановлением оксидов, объяснено коалесценцией. Примечательно также, что для первой стадии спекания наночастиц, включая спекание частиц, находящихся в конденсированной среде, некоторые авторы используют позаимствованный из коллоидной химии термин “коагуляция” [52]. Однако наиболее широко в литературе обсуждается проблема укрупнения зерен наноструктурированных материалов, которое рассматривается как нежелательное с практической точки зрения явление [29, 30, 53].

#### НАШИ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ, ИЛЛЮСТРИРУЮЩИЕ СТАБИЛЬНОСТЬ/ НЕСТАБИЛЬНОСТЬ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ И НАНОСИСТЕМ

Применительно к однокомпонентным металлическим наночастицам нестабильность интегральной структуры отвечает нестабильности тех или иных структурных изомеров, например, — изомеров наночастиц подгруппы меди [9, 12, 38]. В экспериментальной работе [38] было установлено, что при температурах выше 50°C среди наночастиц Au<sub>561</sub>, полученных методом магнетронного распыления, присутствуют почти исключительно только ДК—изомеры и ГЦК—нанокластеры. И только при комнатной температуре доля ИК—изомеров возрастает до 5%. В соответствии с нашими МД результатами, представленными в работе [9], при  $T = 10$  К ДК—изомеры и ГЦК—наночастицы очень быстро (примерно за 1 нс) трансформируются в ИК—нанокластеры. Вместе с тем перед плавлением кубооктаэдрические (КО) наночастицы Au<sub>561</sub> (ГЦК—структура) также переходят в ИК—изомеры (рис. 1). Конфигурации, показанные на этом рисунке, отвечают магическому числу атомов  $N = 561$  и получены с использованием программы LAMMPS [54] и параметризации [55] потенциала погруженного атома (EAM). МД моделирование осуществлялось с временным шагом 1 фс, а термостатирование — с использованием термостата Нозе—Гувера. С дальнейшим ростом  $N$  переход КО→ИК уже не наблюдается. Исходные конфигурации КО—нанокластеров генерировались с помощью специально разработанной для этого программы [56], а алгоритмы генерирования магических нанокластеров,

включая ИК—наночастицы, рассмотрены в нашей работе [57]. Ранее в наших МД экспериментах [58] мы наблюдали переход сферических нанокластеров Ni с ГЦК—структурой, содержащих не более 300 атомов, в ИК—нанокластеры при высоких температурах, т.е. в некоторой окрестности температуры плавления наночастиц данного размера. В работе [58] начальные конфигурации сферических наночастиц отвечали отрелаксированным сферическим фрагментам, вырезанным из соответствующей объемной фазы. Аналогичный переход имел место в леннард-джонсовских наночастицах, но с некоторой вероятностью [58].

Таким образом, имеющиеся экспериментальные результаты и результаты атомистического моделирования свидетельствуют о том, что изомерия характерна в основном для наночастиц малого размера. Вместе с тем авторы работ [59, 60] полагают, что независимо от размера именно ИК—изомеры отвечают наиболее стабильной (равновесной) морфологии наночастиц. В некоторой степени мнение авторов этих работ подтверждается тем, что пентагональная симметрия (наличие осей симметрии пятого порядка) может наблюдаться не только в наночастицах меди [12], серебра [61] и золота [38], но даже в микронных частицах Cu [62]. Однако, так или иначе, размер наночастиц является важным фактором их стабильности [63], хотя многие вопросы, связанные с размерной зависимостью стабильности изомеров, остаются открытыми.

Проблема температурной зависимости стабильности изомеров металлических нанокластеров также является сложной и дискуссионной. С одной стороны, в соответствии с экспериментальной работой [38] и нашими МД результатами, представленными на рис. 1 и в работе [9], ИК—нанокластеры должны быть наиболее стабильными при низких температурах. С другой стороны, при приближении к температуре плавления, т.е. при высоких температурах, ГЦК—нанокластеры переходят в ИК—изомеры [9, 58, 61]. Соответственно, в работе [61] ИК—изомеры нанокластеров Ag названы “структурами, предшествующими плавлению” (“melting precursor structures”). Таким образом, можно сделать вывод о существовании некоторого “температурного окна” нестабильности ИК—изомеров металлических наночастиц, и этот вывод требует дополнительного экспериментального подтверждения и теоретической интерпретации.

Для бинарных и многокомпонентных наночастиц сегрегация, т.е. пространственное разделение компонентов, является как основным фактором (причиной), так и следствием структурной нестабильности наночастиц. При этом структурная нестабильность может отвечать нестабильности как интегральной, так и мезоскопической структуры. В качестве примера нестабильности интегральной структуры можно отметить разрушение

биметаллической наноструктуры ядро—оболочка, а в качестве примера нестабильности мезоскопической структуры — перераспределение мезоскопических областей внутри однокомпонентных и многокомпонентных наночастиц, отвечающих, в частности, различным кристаллическим структурам [64, 65]. Например, возможен переход от хаотического распределения таких областей к полосовым структурам, что отвечает росту степени упорядоченности наноструктуры.

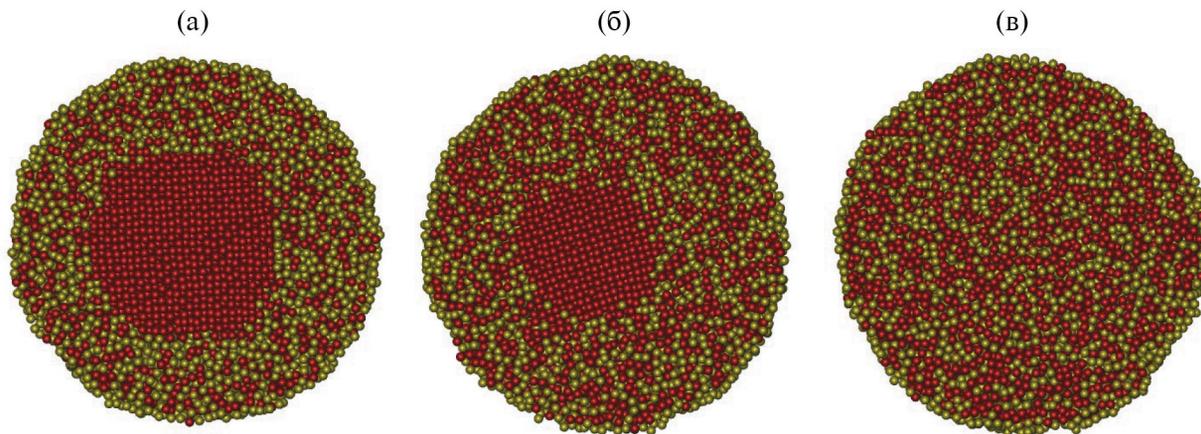
В работах [41, 66] нами была выдвинута гипотеза о том, что стабильность одной из двух инверсных (альтернативных) наноструктур  $A@B$  и  $B@A$  определяется тем, какой именно компонент ( $A$  или  $B$ ) сегрегирует к поверхности наночастиц  $A-B$  с исходным однородным распределением компонентов: стабильной должна быть та из двух возможных взаимно инверсных структур, оболочка которой соответствует компоненту, спонтанно сегрегирующему к поверхности наночастиц  $A-B$ . В работе [41] эта гипотеза была подтверждена в наших МД экспериментах на металлических наноструктурах  $Co@Au$  и  $Au@Co$ :  $Au$  сегрегирует к поверхности бинарных наночастиц  $Au-Co$ , и, соответственно, более стабильными оказались наноструктуры  $Co@Au$ , что согласуется с экспериментом [44]. Однако позднее, в работе [20], был сделан вывод о том, что сформулированная ранее гипотеза требует уточнения. С учетом наших МД результатов для наноструктур  $Ni@Cu$  и  $Cu@Ni$  было предложено различать термодинамическую и кинетическую стабильности. Термодинамическая стабильность, предсказываемая равновесной термодинамикой, отвечает равновесному или, точнее, метастабильному состоянию системы, и именно к термодинамической стабильности относится сформулированная нами гипотеза. Метастабильность в данном случае понимается в том смысле, что подход, использованный нами в работе [41], отвечает нахождению равновесного распределения компонентов между ядром и оболочкой только в допущении, что наночастица является нелетучей. Для твердых металлических наночастиц и нанокпель при температурах, много меньших критической, такое допущение является вполне адекватным. В наших предыдущих работах [20, 41] был сделан вывод, что в окрестности температуры плавления равновесная поверхностная сегрегация уменьшается, но кинетика процесса существенно ускоряется. Напротив, при низких температурах равновесная сегрегация возрастает, а кинетика существенно замедляется. Соответственно, при низких температурах на конечных временных интервалах определяющую роль начинают играть кинетические факторы стабильности. В частности, в [20] на примере наноструктур  $Ni@Cu$  и  $Cu@Ni$  было показано, что вблизи температуры плавления  $Ni$  термодинамическая тенденция к поверхностной сегрегации  $Cu$  обеспечивает более высокую

стабильность наноструктур  $Ni@Cu$ . Однако при более низких температурах, например при комнатной, оболочка из атомов  $Ni$  ведет себя как твердая корка, препятствующая предсказываемой термодинамикой поверхностной сегрегации  $Cu$ . Соответственно, более стабильными становятся наноструктуры  $Cu@Ni$ . В [20] мы предложили считать более стабильной ту из двух альтернативных наноструктур ядро—оболочка, которая характеризуется большим временем стабильности, а в [66] — наноструктуру, сохраняющую стабильность при более высокой температуре.

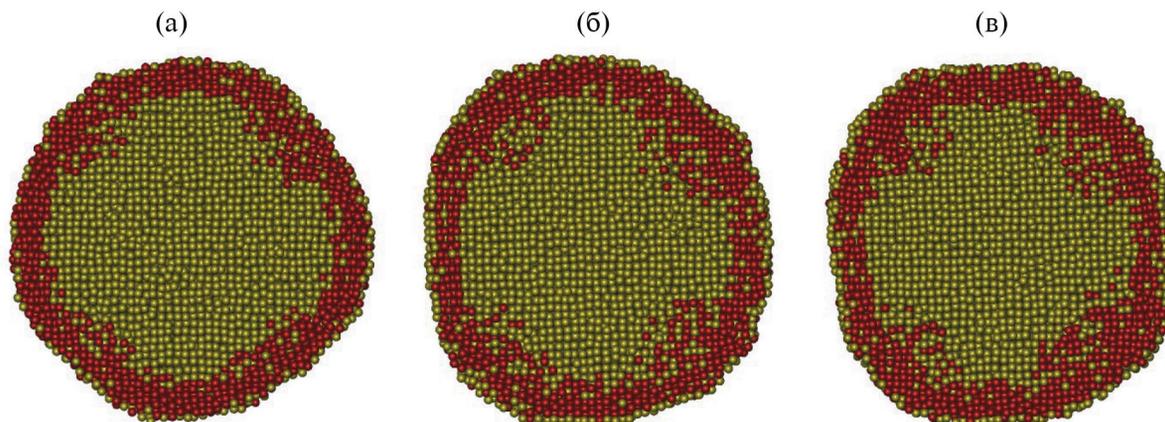
В работах [41, 42, 66] на основании результатов МД экспериментов нами был сделан вывод о более высокой стабильности наноструктур  $Co@Au$  по сравнению с наноструктурами  $Au@Co$ , что обусловлено тенденцией к поверхностной сегрегации  $Au$ . Разумеется, при низких температурах (по сравнению с температурой плавления  $Co$ ) на протяжении времен эволюции, доступных для воспроизведения в МД экспериментах (до 1 мкс по порядку величины), стабильность будут демонстрировать и наноструктуры  $Au@Co$ .

На рис. 2 и 3 представлены новые и интересные, на наш взгляд, результаты моделирования наноструктур  $Co_{15000}@Au_{15000}$  и  $Au_{15000}@Co_{15000}$ . Эти МД эксперименты отвечают температуре  $T = 1100$  К, при которой оболочка из атомов  $Au$  является, как видно из рис. 2а, жидкоподобной, тогда как ядро из атомов  $Co$  демонстрирует кристаллическую ГЦК-структуру, что вполне резонно, поскольку при  $T = 700$  К для объемной фазы  $Co$  характерен переход от ГПУ-структуры к ГЦК. Начальная конфигурация отвечала наночастице  $Co_{15000}@Au_{15000}$  с полностью сегрегированными компонентами. Атомистическое моделирование также осуществлялось с использованием программы LAMMPS [54] и EAM. Межатомные взаимодействия  $Au-Au$ ,  $Co-Co$ ,  $Au-Co$  воспроизводились с использованием параметризации  $Au-Au$  и  $Co-Co$ , предложенных в работе [67]. С использованием алгоритма, разработанного теми же авторами, параметризация для перекрестного взаимодействия  $A-B$  рассчитывалась по параметризациям для взаимодействий  $Au-Au$  и  $Co-Co$ . Другие детали моделирования наноструктур ядро—оболочка см. в наших работах [20] и [41].

Наиболее интересный результат, демонстрируемый на рис. 2а, связан с тем, что уже через 10 нс после начала МД эволюции исходной конфигурации в оболочку диффундировало большое число атомов  $Co$ , хотя наружный монослой почти полностью представлен атомами  $Au$ , что согласуется с предсказываемой термодинамикой поверхностной сегрегацией  $Au$  в данном наносплаве. Таким образом, рис. 2а отвечает сложной наноструктуре  $Co@AuCo@Au$ . Спустя 20 нс (рис. 2б) ядро из атомов  $Co$  уменьшается в размере примерно вдвое, а бинарная промежуточная оболочка из атомов  $Au$



**Рис. 2.** Эволюция наночастицы  $\text{Co}_{15000}@\text{Au}_{15000}$  в процессе ее релаксации при 1100 К в течение: а – 10 нс, б – 40 нс, в – 43.2 нс. Атомы Au отмечены желтым цветом, атомы Co – красным.



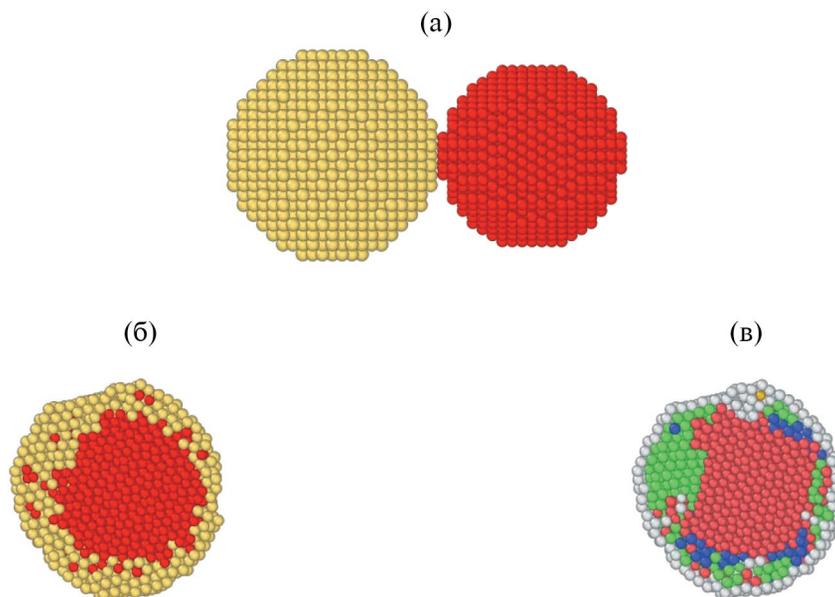
**Рис. 3.** Эволюция наночастицы  $\text{Au}_{15000}@\text{Co}_{15000}$  в процессе ее релаксации при 1100 К в течение: а – 10 нс, б – 40 нс, в – 50 нс.

и Co увеличивается по толщине. При этом наружный монослой по-прежнему представлен атомами Au. Наконец, времени  $t = 43.2$  нс отвечает полное исчезновение кристаллического ядра наночастицы, состоящего из атомов Co, и формирование наноструктуры  $\text{AuCo}@\text{Au}$  с наружным монослоем из атомов Au (рис. 2в).

В инверсной наноструктуре  $\text{Au}_{15000}@\text{Co}_{15000}$  (рис. 3) кристаллическое ядро из атомов Au сохраняется на протяжении всего времени МД моделирования (50 нс), хотя имеет место заметное отклонение формы ядра от сферической. В оболочке из атомов Co присутствуют атомы Au, но их доля мала, а наружный атомный монослой представлен атомами Au. Таким образом, в данном случае формируется сложная наноструктура  $\text{Au}@\text{Co}@\text{Au}$  с наружной оболочкой в виде атомного монослоя Au. Таким образом, более стабильной оказалась исходная

наноструктура  $\text{Au}@\text{Co}$ , хотя в обоих случаях, отвечающих рис. 2 и 3, биметаллическая структура интегрального типа  $\text{A}@\text{B}$  – переходит в сложную (“onion-like”) структуру с двумя оболочками, т.е. меняется интегральный тип наноструктуры.

На рис. 4 представлен интересный, на наш взгляд, пример проявления термической неустойчивости системы из двух наночастиц, т.е. тенденции к укрупнению наночастиц, которая отмечалась в разделе 2, хотя и не входит в представленную там классификацию. Вместе с тем рис. 4б можно рассматривать и как иллюстрацию более высокой стабильности наноструктуры ядро–оболочка  $\text{Co}@\text{Au}$  по сравнению с инверсной наноструктурой  $\text{Au}@\text{Co}$ , поскольку именно биметаллическая наноструктура с оболочкой из атомов Au формируется в результате коалесценции исходных наночастиц. В отличие от предыдущих рисунков, представленные здесь МД



**Рис. 4.** Формирование наноструктуры  $\text{Co}_{2500}@\text{Au}_{2500}$  в результате коалесценции наночастиц  $\text{Au}_{2500}$  и  $\text{Co}_{2500}$ : а – экваториальное сечение исходной конфигурации, б – экваториальное сечение конечной конфигурации. Здесь атомы Au отмечены желтым цветом, атомы Co – красным. На панели “в” представлено экваториальное сечение конечной конфигурации с распределением по локальным кристаллическим структурам: зеленые сферы, отвечают ГЦК структуре, красные – ГПУ, синие – ОЦК, желтые – ИК ядрам. Белые сферы отвечают атомам, не распознанным программой Ovito [69].

результаты получены с использованием альтернативного силового поля – потенциала сильной связи [68]. При моделировании данной системы также применялся алгоритм термостатирования Нозе–Гувера. Коалесценция была индуцирована нагревом исходной системы (рис. 4а) от 300 до 1200 К. Эта конечная температура превышает температуру плавления наночастиц Au данного размера, тогда как частицы Co остаются в кристаллическом состоянии. Шаг интегрирования выбирался равным 1 фс, а скорость изменения температуры в процессе коалесценции составляла 0.5 К/пс.

Отметим также, что наночастицы, показанные на рис. 4б и 4в, получены коалесценцией исходных наночастиц Au с ГЦК–структурой и Co с ГПУ–структурой, содержащих каждая по 2500 атомов (мы учли, что при  $T < 700$  К Co характеризуется ГПУ–структурой). В ходе МД эволюции наночастица Au обволакивает частицу Co, в результате чего и формируется наноструктура ядро–оболочка  $\text{Co}_{2500}@\text{Au}_{2500}$ . Формирование такой интегральной структуры согласуется с обсуждавшейся выше гипотезой о взаимосвязи между стабильностью структуры А@В и спонтанной поверхностной сегрегацией компонента В в бинарных наночастицах А–В. Сама же коалесценция является следствием неустойчивости исходной неравновесной системы из двух контактирующих сферических

наночастиц  $\text{Au}_{2500}$  и  $\text{Co}_{2500}$ . В отличие от рис. 4б, рис. 4 в демонстрирует не пространственное распределение по компонентам, а сегрегацию по кристаллическим структурам. Центральная область (ядро) частицы сохраняет в целом ГПУ–структуру, отвечающую исходной наночастице Co, тогда как в оболочке преобладают атомы, идентифицированные программой Ovito [69] как имеющие локальное ГЦК–окружение. Вместе с тем присутствуют небольшие по числу атомов области, отвечающие ОЦК–структуре, и отдельные атомы, идентифицированные как ИК–ядра. Атомы, не распознанные программой Ovito, присутствуют в основном в наружном монослое. Эти атомы не окружены завершённой первой координационной сферой и, соответственно, не могут идентифицироваться данной программой. Анализ наноструктур с использованием программы Ovito основывался на методе полиэдральных шаблонов (polyhedral template matching) с параметром RMSD, равным 0.155 [69]). По-видимому, структурная сегрегация является одним из факторов стабильности наночастиц.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В разделе 3 с использованием результатов классической МД мы проиллюстрировали различные проявления неустойчивости однокомпонентных

и бинарных наночастиц, которые были классифицированы и обсуждены в предыдущем разделе. В качестве паттернов рассмотрены изомеры нанокластеров  $Au_{561}$  и взаимно инверсные биметаллические наноструктуры ядро–оболочка  $Co_{15000}@Au_{15000}$  и  $Au_{15000}@Co_{15000}$ . Кроме того, в разделе 3 представлены МД результаты для системы из двух металлических наночастиц:  $Au_{2500}$  и  $Co_{2500}$ . В последнем случае в результате коалесценции образуется наноструктура ядро–оболочка  $Co_{2500}@Au_{2500}$ . Разумеется, укрупнение наночастиц в результате коалесценции выходит за рамки предложенной в разделе 2 классификации, относящейся только к отдельным (изолированным) наночастицам.

Ранее [41, 42] нами был сделан вывод о том, что наноструктуры  $A@B$  будут характеризоваться более высокой стабильностью по сравнению с инверсными наночастицами  $B@A$ , если компонент  $B$  спонтанно сегрегирует к поверхности бинарных наночастиц  $A-B$ . Позднее [20] было предложено различать термодинамическую стабильность, предсказываемую равновесной термодинамикой, и кинетическую стабильность на конечных промежутках времени. В данной работе было показано, что при низких температурах твердая оболочка из атомов  $Co$  может препятствовать термодинамической тенденции к поверхностной сегрегации атомов  $Au$  в бинарных наночастицах  $Co-Au$ . В результате реализуются более сложные сценарии проявления неустойчивости наноструктур ядро–оболочка.

В частности, было установлено, что при температуре 1100 К оболочка из атомов  $Au$  в наноструктурах  $Co_{15000}@Au_{15000}$  является жидкоподобной, и в результате МД эволюции такой наночастицы атомы  $Au$  диффундируют в ядро из атомов  $Co$ . Это приводит к формированию наноструктуры  $CoAu@Au$  с оболочкой в виде монослоя из атомов  $Au$  и ядром в виде твердого раствора  $Au$  в  $Co$ . В свою очередь, релаксация (отжиг) наночастиц  $Au_{15000}@Co_{15000}$  приводит к формированию сложной наноструктуры  $Co@AuCo@Au$  с сохраняющимся ядром из атомов  $Co$ , наружной оболочкой в виде монослоя из атомов  $Au$  и промежуточной оболочки, отвечающей твердому раствору  $AuCo$ . Таким образом, вариативность проявлений термической стабильности/нестабильности в биметаллических наноструктурах ядро–оболочка оказалась гораздо более широкой, чем мы полагали ранее.

Очевидно, рассмотренные нами паттерны стабильности/нестабильности отдельных наночастиц и наносистем, относящиеся к металлическим наночастицам и наносистемам, в той или иной степени касаются наносистем с другими типами химической связи. Несомненно, факторы стабильности/нестабильности необходимо учитывать при разработке технологий синтеза наночастиц и получения наноматериалов, а также при их последующем применении.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817–2023–0006).

## СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рибиндер П.А.* Избранные труды. М.: Наука, 1978. С. 36–40.
2. *Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 2004. С. 292–302.
3. *Песков Н.П.* Физико-химические основы коллоидной науки. Л.: Гос. хим.-техн. изд-во, 1932.
4. *Пуйтов В.В., Романов А.А., Талызин И.В., Самсонов В.М.* Закономерности и механизмы коалесценции нанокнопель и спекания металлических наночастиц: молекулярно-динамическое моделирование // Известия Академии наук. Серия химическая. 2022. № 4. С. 686–693.
5. *Samsonov V.M., Talyzin I.V., Puytov V.V., Vasilyev S.A., Romanov A.A., Alymov M.I.* When mechanisms of coalescence and sintering at the nanoscale fundamentally differ: Molecular dynamics study // The Journal of Chemical Physics. 2022. V. 156. № 21. P. 214302. <https://doi.org/10.1063/5.0075748>
6. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М.* Поверхностные силы. М: Наука, 1985. 398 с.
7. *Бойнович Л.Б.* Дальнедействующие поверхностные силы и их роль в развитии нанотехнологии // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 5. С. 510–528.
8. *Voinovich L.B., Emelyanenko A.M., Pashinin A.S., Lee C.H., Drelich J., Yap Y.K.* Origins of thermodynamically stable superhydrophobicity of boron nitride nanotubes coatings // Langmuir. 2012. V. 28. № 2. P. 1206–1216. <https://doi.org/10.1021/la204429z>
9. *Самсонов В.М., Васильев С.А., Талызин И.В., Невывалова К.К., Пуйтов В.В.* Нанотермодинамика на примере металлических наночастиц // Журнал физической химии. 2023. Т. 97. № 8. С. 1167–1177. <https://doi.org/10.31857/S004445372308023X>
10. *Ляхно В.Д.* Кластеры в физике, химии и биологии. Москва–Ижевск: Регулярная и хаотическая динамика, 2001.

11. *Лусев А.И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005.
12. *Reinhard D., Hall B.D., Berthoud P., Valkealahti S., Monot R.* Size-dependent icosahedral-to-fcc structure change confirmed in unsupported nanometer-sized copper clusters // *Physical Review Letters*. 1997. V. 79. № 8. P. 1459–1462. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.79.1459>
13. *Missiaen J.M., Voytovich R., Jilles B., Eustathopoulos N.* Solid state spreading in the Cu/Cu system // *Journal of Materials Science*. 2005. V. 40. № 9–10. P. 2377–2381. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-1962-3>
14. *Li C., Li Y., Li G., Wu S.* Functional nanoparticles for enhanced cancer therapy // *Pharmaceutics*. 2022. V. 14. № 8. P. 1682. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics14081682>
15. *Настулявичус А.А., Кудряшов С.И., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б.* Лазерная генерация коллоидных наночастиц в жидкостях: ключевые процессы лазерного диспергирования и основные характеристики наночастиц // *Коллоидный журнал*. 2023. Т. 85. № 2. С. 200–218. <https://doi.org/10.31857/S0023291223600037>
16. *Phan H.T., Haes A.J.* What does nanoparticle stability mean? // *Journal of Physical Chemistry C: Nanomaterials and interfaces*. 2019. V. 123. № 27. P. 16495–16507. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b00913>
17. *Xu L., Liang H.-W., Yang Y., Yu S.-H.* Stability and reactivity: Positive and negative aspects for nanoparticle processing // *Chemical Reviews*. 2018. V. 118. № 7. P. 3209–3250. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00208>
18. *Товбин Ю.К.* Второе начало термодинамики, термодинамика Гиббса и времена релаксации термодинамических параметров // *Журнал физической химии*. 2021. Т. 95. № 4. С. 483–507. <https://doi.org/10.31857/S0044453721020266>
19. *Товбин Ю.К.* Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018.
20. *Samsonov V.M., Talyzin I.V., Kartoshkin, A.Y., Vasiliev S.A., Alymov M.I.* On the problem of stability/instability of bimetallic core-shell nanostructures: Molecular dynamics and thermodynamic simulations // *Computational Materials Science*. 2021. V. 199. P. 110710. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110710>
21. *Albrecht W., van de Glind A., Yoshida H., Isozaki Y., Imhof A., van Blaaderen A., de Jongh P.E., de Jong K.P., Zečević J., Takeda S.* Impact of the electron beam on the thermal stability of gold nanorods studied by environmental transmission electron microscopy // *Ultramicroscopy*. 2018. V. 193. P. 97–103. <https://doi.org/10.1016/j.ultramicro.2018.05.006>
22. *Čubová K., Čuba V.* Synthesis of inorganic nanoparticles by ionizing radiation – a review // *Radiation Physics and Chemistry*. 2020. V. 169. P. 108774. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2020.108774>
23. *Shim J.H., Lee B.J., Cho Y.W.* Thermal stability of unsupported gold nanoparticle: A molecular dynamics study // *Surface Science*. 2002. V. 512. № 2. P. 262–268. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(02\)01692-8](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(02)01692-8)
24. *Полухин В.А., Курбанова Э.Д., Ригмант Л.К., Галащев А.Е., Ватолин Н.А.* Исследование размерных эффектов, термостабильности нанокластеров d-металлов (Ni, Pd) и кремния на основе молекулярно-динамического моделирования // *Перспективные материалы*. 2009. № 4. С. 13–21.
25. *Головенько Ж.В., Гафнер Ю.Я., Гафнер С.Л., Редель Л.В.* Термическая стабильность структуры в малых кластерах золота // *Физика металлов и металловедение*. 2013. Т. 114. № 12. С. 1121–1127. <https://doi.org/10.7868/S0015323013120024>
26. *Замулин И.С., Старостенков М.Д.* Особенности термостабильности в нанокластерах металлов платиновой группы // *Наноматериалы и наноструктуры – XXI век*. 2015. Т. 6. № 4. С. 7–11.
27. *Cao X., Zhou J., Wang H., Li S., Wang W., Qin G.* Abnormal thermal stability of sub-10 nm Au nanoparticles and their high catalytic activity // *Journal of Materials Chemistry A*. 2019. V. 7. № 18. P. 10980–10987. <https://doi.org/10.1039/C8TA10515D>
28. *Sadovnikov S.I., Vovkotrub E.G.* Thermal stability of nanoparticle size and phase composition of nanostructured Ag<sub>2</sub>S silver sulfide // *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. V. 766. P. 140–148. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.351>
29. *Andrievski R.A.* Review of thermal stability of nanomaterials // *Journal of Materials Science*. 2014. V. 49. № 4. P. 1449–1460. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7836-1>
30. *Андриевский П.А.* Термическая стабильность наноматериалов // *Успехи химии*. 2002. Т. 71. № 10. С. 967–981.
31. *Samsonov V.M., Sdobnyakov N. Yu., Bazulev A.N.* On thermodynamic stability conditions for nanosized particles // *Surface Science*. 2003. V. 532. P. 526–530. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(03\)00090-6](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(03)00090-6)
32. *Samsonov V.M., Sdobnyakov N. Yu.* A Thermodynamic approach to mechanical stability of nanosized particles // *Central European Journal of Physics*. 2003. V. 1. № 2. P. 344–354. <https://doi.org/10.2478/BF02476301>
33. *Bochicchio D., Ferrando R.* Morphological instability of core-shell metallic nanoparticles // *Physical Review B: Condensed Matter*. 2013. V. 87. № 16. P. 165435. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.165435>
34. *Pu Z., Cao M., Yang J., Huang K., Hu C.* Controlled synthesis and growth mechanism of hematite nanorhombhedra, nanorods and nanocubes //

- Nanotechnology. 2006. V. 17. № 3. P. 799–804.  
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/3/031>
35. *Васильев С.А., Дьякова Е.В., Картошкин А.Ю., Самсонов М.В., Самсонов В.М.* Поверхностная сегрегация как фактор стабильности/нестабильности бинарной металлической нанопроволоки // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2020. Т. 84. № 9. С. 1310–1312.  
<https://doi.org/10.31857/S0367676520090380>
  36. *Chen X., Huang R., Shih T.-M., Wen Y.-H.* Shape stability of metallic nanoplates: A molecular dynamics study // Nanoscale Research Letters. 2019. V. 14. P. 357.  
<https://doi.org/10.1186/s11671-019-3192-7>
  37. *Rodríguez-López J.L., Montejano-Carrizales J.M., Palomares-Báez J.P., Barrón-Escobar H., Velázquez-Salazar H., Cabrera-Trujillo J.M., José-Yacamán M.* Size effect and shape stability of nanoparticles // Key Engineering Materials. 2010. V. 444. P. 47–68.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.444.47>
  38. *Foster D.M., Ferrando R., Palmer R.E.* Experimental determination of the energy difference between competing isomers of deposited, size-selected gold nanoclusters // Nature Communications. 2018. V. 9. P. 1323.  
<https://doi.org/10.1038/s41467-018-03794-9>
  39. *Ferrando R., Jellinek J., Johnston R.L.* Nanoalloys: From theory to applications of alloy clusters and nanoparticles // Chemical Reviews. 2008. V. 108. № 3. P. 845–910.  
<https://doi.org/10.1021/cr040090g>
  40. *Eom N., Messing M.E., Johansson J., Deppert K.* General trends in core–shell preferences for bimetallic nanoparticles // ACS Nano. 2021. V. 15. № 5. P. 8883–8895.  
<https://doi.org/10.1021/acsnano.1c01500>
  41. *Samsonov V.M., Talyzin I.V., Kartoshkin A. Yu., Vasilyev S.A.* Surface segregation in binary Cu–Ni and Au–Co nanoalloys and the core–shell structure stability/instability: Thermodynamic and atomistic simulations // Applied Nanoscience. 2019. V. 9. № 1. P. 119–133.  
<https://doi.org/10.1007/s13204-018-0895-5>
  42. *Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю., Колосов А.Ю., Талызин И.В., Картошкин А.Ю., Васильев С.А., Мясниченко В.С., Соколов Д.Н., Савина К.Г., Веселов А.Д., Богданов С.С.* О факторах стабильности/нестабильности биметаллических наноструктур ядро–оболочка // Известия РАН. Серия физическая. 2021. Т. 85. № 9. С. 1239–1244.  
<https://doi.org/10.31857/S0367676521090246>
  43. *Guisbiers G., Khanal S., Ruiz-Zepeda F., de la Puente J., José-Yacamán M.* Cu–Ni nano-alloy: Mixed, core–shell or Janus nano-particle? // Nanoscale. 2014. V. 6. № 24. P. 14630–14635.  
<https://doi.org/10.1039/C4NR05739B>
  44. *Sato K., Matsushima Y., Konno T.J.* Surface-segregation-induced phase separation in epitaxial Au/Co nanoparticles: Formation and stability of core–shell structures // AIP Advances. 2017. V. 7. № 6. P. 065309.  
<https://doi.org/10.1063/1.4986905>
  45. *Bohra M., Alman V., Showry A., Singh V., Diaz R.E., Sowwan M., Grammatikopoulos P.* Aggregation vs surface segregation: Antagonism over the magnetic behavior of NiCr nanoparticles // ACS Omega. 2020. V. 5. № 51. P. 32883–32889.  
<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03056>
  46. *Dai Y., Lu P., Cao Z., Campbell C.T., Xia Y.* The physical chemistry and materials science behind sinter-resistant catalysts // Chemical Society Reviews. 2018. V. 47. № 12. P. 4314–4331.  
<https://doi.org/10.1039/C7CS00650K>
  47. *Auffan M., Rose J., Wiesner M.R., Bottero J.Y.* Chemical stability of metallic nanoparticles: A parameter controlling their potential cellular toxicity in vitro // Environmental Pollution. 2009. V. 157. № 4. P. 1127–1133.  
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.10.002>
  48. *Odzak N., Kistler D., Behra R., Sigg L.* Dissolution of metal and metal oxide nanoparticles in aqueous media // Environmental Pollution. 2014. V. 191. P. 132–138.  
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.04.010>
  49. *Dobbrow C., Schmidt A.M.* Improvement of the oxidation stability of cobalt nanoparticles // Journal of Nanotechnology. 2012. V. 3. P. 75–81.  
<https://doi.org/10.3762/bjnano.3.9>
  50. *Gromov A.A., Strokova Y.I., Teipel U.* Stabilization of metal nanoparticles—a chemical approach // Chemical Engineering & Technology. 2009. V. 32. № 7. P. 1049–1060.  
<https://doi.org/10.1002/ceat.200900022>
  51. *Алымов М.И., Зеленский В.А., Трегубов И.В., Анкудинов А.Б.* Влияние режимов восстановления на дисперсность и степень восстановления никелевых нанопорошков // Физика и химия обработки материалов. 2009. № 5. С. 55–58.
  52. *Alymov M.I., Timofeev A.A., Gnedovets A.G.* Coagulation of gold nanoparticles in thin amorphous films under irradiation with a fast electron beam // Nanotechnologies in Russia. 2013. V. 8. № 11–12. P. 727–736.  
<https://doi.org/10.1134/s1995078013060037>
  53. *Pellicer E., Varea A., Sivaraman K.M., Pané S., Suriñach S., Baró M.D., Nogués J., Nelson B.J., Sort J.* Grain boundary segregation and interdiffusion effects in the nickel-copper alloys: An effective means to improve the thermal stability of nanocrystalline nickel // ACS Applied Materials & Interfaces. 2011. V. 3. № 7. P. 2265–2274.  
<https://doi.org/10.1021/am2004587>
  54. LAMMPS Molecular dynamics simulator.  
<http://lammps.sandia.gov> (accessed on August 15, 2023).

55. *Adams J.B., Foiles S.M., Wolfer W.G.* Self-diffusion and impurity diffusion of FCC metals using the 5-frequency model and the embedded atom method // *Journal of Materials Research*. 1989. V. 4. № 1. P. 102–112. <https://doi.org/10.1557/JMR.1989.0102>
56. *Пуйтов В.В., Талызин И.В., Васильев С.А., Самсонов В.М.* Генерация кубооктаэдрических наночастиц // Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2020661196.
57. *Пуйтов В.В., Талызин И.В., Васильев С.А., Самсонов В.М.* Разработка и апробирование алгоритмов генерации начальных конфигураций изомеров металлических нанокластеров // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. 2020. Вып. 12. С. 474–485. <https://doi.org/10.26456/pcascnn/2020.12.474>
58. *Гафнер С.Л., Редель Л.В., Головенько Ж.В., Гафнер Ю.Я., Самсонов В.М., Харечкин С.С.* Структурные переходы в малых кластерах никеля // *Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2009. Т. 89. № 7. С. 425–431.
59. *Кузьмин В.И., Тытик Д.Л., Белащенко Д.К., Сиренко А.Н.* Строение кластеров серебра с магическими числами атомов по данным молекулярной динамики // *Коллоидный журнал*. 2008. Т. 70. № 3. С. 316–329.
60. *Кузьмин В.И., Гадзаев А.Ф., Тытик Д.Л., Белащенко Д.К., Сиренко А.Н.* Методы разделения быстрых и медленных движений атомов как основа анализа динамической структуры наночастиц // *Российские нанотехнологии*. 2010. № 11–12. С. 92–97.
61. *Baletto F., Mottet C., Ferrando R.* Reentrant morphology transition in the growth of free silver nanoclusters // *Physical Review Letters*. 2000. V. 84. № 24. P. 5544–5547. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.5544>
62. *Викарчук А.А., Воленко А.П.* Пентагональные кристаллы меди: многообразие форм роста и особенности внутреннего строения // *Физика твердого тела*. 2005. Т. 47. № 2. С. 339–344.
63. *Сдобняков Н.Ю., Самсонов В.М., Базулев А.Н.* Размер металлических наночастиц как фактор их стабильности // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. 2018. № 10. С. 576–583. <https://doi.org/10.26456/pcascnn/2018.10.576>
64. *Сдобняков Н.Ю., Соколов Д.Н.* Изучение термодинамических и структурных характеристик наночастиц металлов в процессах плавления и кристаллизации: теория и компьютерное моделирование: монография. Тверь: Изд-во ТвГУ, 2018.
65. *Sdobnyakov N. Yu., Myasnichenko V.S., Cheng-Hung San, Yu-Tsung Chiu, Ershov P.M., Ivanov V.A., Komarov P.V.* Simulation of phase transformations in titanium nanoalloy at different cooling rates // *Materials Chemistry and Physics*. 2019. V. 238. P. 121895. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121895>
66. *Сдобняков Н.Ю., Самсонов В.М., Колосов А.Ю., Васильев С.А., Мясниченко В.С., Соколов Д.Н., Савина К.Г., Веселов А.Д.* К проблеме стабильности/нестабильности биметаллических структур Co (ядро)/Au (оболочка) и Au (ядро)/Co (оболочка): атомистическое моделирование // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. 2019. № 11. С. 520–534. <https://doi.org/10.26456/pcascnn/2019.11.520>
67. *Zhou X.W., Johnson R.A., Wadley H.N.G.* Misfit-energy-increasing dislocations in vapor-deposited CoFe/NiFe multilayers // *Physical Review B*. 2004. V. 69. № 14. P. 144113. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.144113>
68. *Cleri F., Rosato V.* Tight-binding potentials for transition metals and alloys // *Physical Review B*. 1993. V. 48. № 1. P. 22–33. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.22>
69. *Stukowski A.* Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the open visualization tool // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. 2010. V. 18. № 1. P. 015012. <https://doi.org/10.1088/0965-0393/18/1/015012>

УДК 612.398.11+ 679.871

## ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТА НАНОАЛМАЗ-ЛИЗОЦИМ-МИРАМИСТИН И ПЕРСПЕКТИВЫ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ПРОТЕЗАХ СЕРДЕЧНОГО КЛАПАНА

© 2024 г. М. Г. Чернышева<sup>1, \*</sup>, Г. А. Бадун<sup>1</sup>, А. Г. Попов<sup>1</sup>, И. С. Чашин<sup>2,3</sup>, Н. М. Анучина<sup>2</sup>, А. В. Панченко<sup>4</sup>

<sup>1</sup>МГУ имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы, д. 1, стр. 10, Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup>ФГБУ НМИЦ ССХ им. А. Н. Бакулева Минздрава России, Рублевское ш., д. 135, Москва, 121552 Россия

<sup>3</sup>ИНЭОС РАН, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1, Москва, 119334 Россия

<sup>4</sup>ФГБУ “НМИЦ онкологии им. Н. Н. Петрова” Минздрава России, пос. Песочный, ул. Ленинградская, д. 68, Санкт-Петербург, 197758 Россия

\*e-mail: chernyshevamg@my.msu.ru

Поступила в редакцию 22.09.2023 г.

После доработки 21.10.2023 г.

Принята к публикации 21.10.2023 г.

Создание биосовместимых покрытий для ксеногенных материалов, используемых для изготовления протезов сердечных клапанов, является актуальной и, к сожалению, до сих пор не решенной задачей. Необходимо сделать биоматериал, который будет соответствовать по механическим характеристикам клапану человека, обладать антимикробными свойствами, что критически важно в первые дни после операции. С этой целью можно использовать биосовместимые покрытия, и оказалось, что для их создания подходят детонационные наноалмазы. Функционально развитая поверхность наноалмазов позволяет адсорбировать на них антибиотики, они нетоксичны и не вызывают дополнительного кальциноза. В рамках данной работы предложено получение композиционного покрытия, состоящего из наноалмазов, лизоцима и мирамистина, как антимикробных агентов широкого спектра действия. Использование меченных тритием наноалмазов позволило исследовать распределение комплексов наноалмаз–лизоцим при внутривенном введении мышам, которое показало, что большая часть материала остается в месте инъекции. Показано, что композит наноалмаз–лизоцим–мирамистин проявляет сильную антимикробную активность, в то время как комплекс наноалмаз–мирамистин не проявляет токсичности по отношению к золотистому стафилококку. Таким образом, композит наноалмаз–лизоцим–мирамистин может быть использован для создания покрытий материала протеза сердечного клапана.

*Ключевые слова:* наноалмазы, лизоцим, мирамистин, адсорбция.

DOI: 10.31857/S0023291224010128

### ВВЕДЕНИЕ

Ксеногенные биологические протезы клапанов сердца близки по гемодинамическим свойствам с клапаном человека, а также, в отличие от механических протезов, не требуют применения длительной антикоагулянтной терапии. Поэтому они широко применяются в хирургии [1–4]. Для изготовления таких протезов используют перикард крупного скота (бычий, лошадиный или свиной), который представляет собой богатую коллагеном соединительную ткань [5]. Поэтому в качестве одного из объектов данного исследования была использована коллагеновая матрица бычьего перикарда.

Для улучшения механических свойств материала могут быть использованы наноалмазосодержащие покрытия [6]. Показано, что наноалмазы не ухудшают состояние крови [7, 8]. Функционально развитая поверхность наноалмазов детонационного синтеза позволяет наносить на их поверхность различные лекарственные средства [9–13], в том числе антибиотики, что критически важно в первое время после операции по пересадке сердечного клапана [10, 14–16]. Показана антимикробная активность карбоксилированных наноалмазов в водной суспензии в отношении *Escherichia coli* [17], которая может быть усилена использованием антибиотиков. Сильным антимикробным средством является бензилдиметил[3-(

миристоиламино)пропил]аммонийхлорид, известный под коммерческим названием Мирамистин® (структурная формула приведена на рис. 1) [18, 19]. Однако при адсорбции на наноалмазах антисептические свойства мирамистина теряются [20]. Для сохранения антимикробных свойств мирамистина в составе комплекса с наноалмазами предложено провести предварительную модификацию поверхности наноалмазов биополимерами, чтобы изменить центры взаимодействия мирамистина с поверхностью при адсорбции. Одним из возможных биополимеров может быть белок лизоцим, который обладает собственной антимикробной активностью, а также способен образовывать комплексы с мирамистином. Показано, что образование композита лизоцим–мирамистин приводит к усилению бактериолитической активности лизоцима [21].

В данной работе были получены и охарактеризованы комплексы наноалмаз–лизоцим–мирамистин. С помощью меченного тритием мирамистина исследована его адсорбция на композитах наноалмаз–лизоцим. Из комплексов наноалмаз–лизоцим–мирамистин были получены покрытия коллагеновой матрицы бычьего перикарда и исследована антимикробная активность полученных покрытий по отношению к основному возбудителю заболеваний в постоперационный период – золотистому стафилококку (*Staphylococcus aureus*).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали наноалмазы детонационного синтеза, произведенные компанией PlasmaChem (Германия) и поставляемые в форме порошка марка PL-D-G01 (DND), а также наноалмазы, поставляемые в форме водной суспензии 10 масс.% (SDND). При проведении адсорбционных экспериментов суспензию разбавляли до концентрации 5 мг/мл, а из порошка готовили суспензию (5 мг/мл) диспергированием порошка в воде с помощью ультразвуковой ванны Град.

Наноалмазы были охарактеризованы с помощью ИК-спектроскопии в диапазоне 4000–1100 см<sup>-1</sup>, удельную поверхность определяли с помощью анализа изотерм адсорбции/десорбции азота. Для этих экспериментов суспензию наноалмазов высушивали.

Мирамистин® (Инфамед, Россия) и лизоцим куриного яйца (MP Biomedicals, США) использовали без проведения дополнительной очистки.

Коллагеновые матрицы перикарда биопротезного клапана сердца, стабилизированные 0.625% раствором глутарового альдегида и обработанные 1% раствором додецилсульфата натрия [22] в виде пластин, были предоставлены ЦССХ им. А. Н. Бакулева.

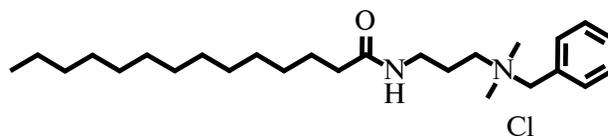


Рис. 1. Структурная формула мирамистина.

Для приготовления суспензий и растворов использовали воду, очищенную с помощью системы Milli-Q.

Меченные тритием наноалмазы и мирамистин получали с помощью метода термической активации трития [23, 24].

**Определение адсорбции мирамистина на поверхности наноалмазов.** К водной суспензии наноалмазов, содержащей 1 мг твердой фазы, добавляли раствор меченного тритием мирамистина с концентрацией от 0.02 до 2 мМ, удельная радиоактивность мирамистина менялась от 1.4 до 0.014 ТБк/моль. Суспензии инкубировали при 25°C в течение 2 суток, затем суспензии центрифугировали в течение 10 мин при 12100×g, отбирали раствор над осадком и измеряли его радиоактивность с помощью метода жидкостной сцинтилляционной спектрометрии. Рассчитывали значения равновесной концентрации (C) и адсорбции (Г) по уравнениям (1) и (2) соответственно.

$$C = \frac{I}{\epsilon \times V_1 \times a_{\text{уд}}}, \quad (1)$$

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C) \times V}{m}, \quad (2)$$

где  $I$  – скорость счета,  $\epsilon$  – эффективность регистрации  $\beta$ -излучения трития,  $V_1$  – объем аликвоты раствора над осадком наноалмазов,  $a_{\text{уд}}$  – удельная радиоактивность мирамистина,  $C_0$  – начальная концентрация мирамистина,  $V$  – объем суспензии,  $m$  – масса наноалмазов.

Для определения количества мирамистина ( $\Gamma_1$ ), связанного с наноалмазами, осадок декантировали, промывали водой, добавляли сцинтилляционную жидкость и проводили измерение радиоактивности.

$$\Gamma_1 = \frac{I_1}{\epsilon \times a_{\text{уд}} \times m}, \quad (3)$$

где  $I_1$  – регистрируемая скорость счета, величины  $\epsilon$ ,  $a_{\text{уд}}$  и  $m$  – описаны в уравнениях (1) и (2).

При исследовании адсорбции мирамистина на модифицированных лизоцимом наноалмазах к суспензии наноалмазов с концентрацией 1 мг/мл добавляли лизоцим до конечной концентрации 4.7 мг/мл. Суспензии инкубировали при

25°C в течение 48 ч, затем центрифугировали при 12100×g, осадок декантировали, промывали водой. Полученные наноалмазы использовали при исследовании адсорбции мирамистина по методике, описанной выше.

**Измерение ферментативной активности лизоцима.** Определение ферментативной активности лизоцима на поверхности наноалмазов по отношению к грамположительным бактериальным клеткам *Micrococcus luteus* проводили с использованием турбидиметрического метода. Для построения калибровочной зависимости активности лизоцима от его содержания готовили серию растворов лизоцима с концентрациями от 0.05 до 0.25 мг/мл. Навеску лиофилизированных клеток *M. luteus* (Sigma, США) массой  $4.9 \pm 0.2$  мг растворяли в 1 мл воды. Для определения оптической плотности исследуемых растворов использовали спектрофотометр UV-5100 (Hitachi, Япония), оптическое поглощение регистрировали при 650 нм. Измерения проводили в кюветках с длиной оптического пути 1 см и объемом 1 мл. В кювету вносили 950 мкл воды и 30 мкл суспензии клеток и регистрировали оптическое поглощение в течение 5 мин, а затем добавляли 20 мкл раствора лизоцима. Получали калибровочную кривую зависимости изменения оптической плотности от количества лизоцима, которую использовали для расчета количества фермента на поверхности наноалмазов при их модифицировании лизоцимом.

**Изучение распределения наноалмазов и комплексов наноалмаз—лизоцим *in vivo*.** Эксперимент проводили на мышах—самках линии BALB/c (25–30 г) из питомника Столбовая (Московская область, Россия). Животных содержали в индивидуально-вентилируемых клетках T2 при искусственном освещении с 12-часовым режимом, со свободным доступом к полнорационному корму (ООО “Лабораторкорм”, Россия) и воде. Все исследования биораспределения проводились в одних и тех же экспериментальных условиях с тремя животными на группу. Каждой мышке вводили через хвостовую вену водную суспензию наноалмазов или комплекса наноалмаз—лизоцим в дозе по наноалмазам 5 мг/кг массы тела и радиоактивности наноалмазов 740 кБк. Через 30 мин выполняли эвтаназию гильотинированием, кровь отбирали в пробирки, содержащие  $K_3EDTA$ . Далее немедленно проводили аутопсию с изъятием органов целиком: сердце, легкие, печень, селезенка, почки, головной мозг, тимус, яичники, хвостовая вена. Органы растворяли в Solvable liquid (PerkinElmer) по методике, рекомендованной производителем. После полного растворения органа аликвоту раствора вносили в сцинтилляционную жидкость UltimaGold scintillation cocktail (PerkinElmer) и измеряли радиоактивность с помощью жидкостного сцинтилляционного спектрометра.

**Получение покрытий наноалмаз—лизоцим—мирамистин на поверхности коллагеновых матриц.** Получали комплекс наноалмаз—лизоцим—мирамистин согласно методике, описанной выше. При определении количества наноалмазов на поверхности матриц использовали меченные тритием наноалмазы. После получения комплексов готовили их суспензии с конечной концентрацией наноалмазов 1 мг/мл и помещали в них коллагеновые матрицы. Матрицы в суспензиях выдерживали сутки, далее помещали в физиологический раствор. После их высушивали до постоянной массы ( $m_m$ ), растворяли в азотной кислоте при кипячении. Охлаждали в морозильной камере при  $-20^\circ\text{C}$  в течение 20 мин, разбавляли водой, переносили в пробирки типа Eppendorf, центрифугировали 15 мин при 12100×g и проводили измерение скорости счета осадка ( $I_{осадок}$ ) и раствора над осадком ( $I_{раствор}$ ).

Количество наноалмазов на поверхности биоткани ( $\Gamma_{ND}$ ) определяли по уравнению (4)

$$\Gamma_{ND} = \frac{I_{осадок} + I_{раствор}}{\epsilon \times a_{уд} \times m_m}, \quad (4)$$

где  $a_{уд}$  — удельная радиоактивность наноалмазов,  $\epsilon$  — эффективность регистрации.

Для характеристики полученных покрытий методами сканирующей электронной микроскопии и определения антимикробных свойств покрытий использовали нерадиоактивные компоненты.

**Определение антимикробной активности покрытий.** Оценку адгезии бактерий к модифицированным и контрольным образцам коллагеновых матриц перикарда проводили в соответствии с ГОСТ Р ИСО 11737-1–2000 [25]. В качестве тест-культур были выбраны клинические штаммы бактерий *Staphylococcus aureus* (золотистый стафилококк), вызывающие осложнения после проведения операции по замене клапана. Все подготовительные работы и исследования проводили в стерильных условиях при температуре окружающей среды: 20–22°C.

Из суточных культур готовили суспензии по Мак—Фарланду с концентрацией  $10^6$  клеток/мл. Исследуемые образцы коллагеновых матриц с нанесенным наноалмазосодержащим покрытием погружали в подготовленные суспензии культур и инкубировали в термостате при 37°C в течение 4 ч. По окончании экспозиции образцы извлекали и отмывали с целью удаления излишков суспензии и неадгезированных клеток культур, отмывали стерильным 0.9% NaCl и высушивали на стерильной фильтровальной бумаге. Далее делали отпечатки с опытных и контрольных образцов, последовательно прикладывая гладкую и ворсинчатую стороны коллагеновых пластинок к поверхности питательной среды Хинтона—Мюллера с последующим растиранием досуха полученных отпечатков.

После проведенной аппликации каждую пластину растирали в 1 мл стерильного физиологического раствора со стерильной стеклянной крошкой. Полученные гомогенаты по 0.5 мл без разведения и с 10-кратным разведением помещали на плотную питательную среду Хинтона–Мюллера и растирали досуха стерильным шпателем. Посевы опытных и контрольных образцов на среде Хинтона–Мюллера инкубировали в термостате в течение суток при температуре 37°C. По окончании инкубации подсчитывали количество колоний жизнеспособных клеток тест-микроорганизмов на исследуемых и контрольных образцах.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

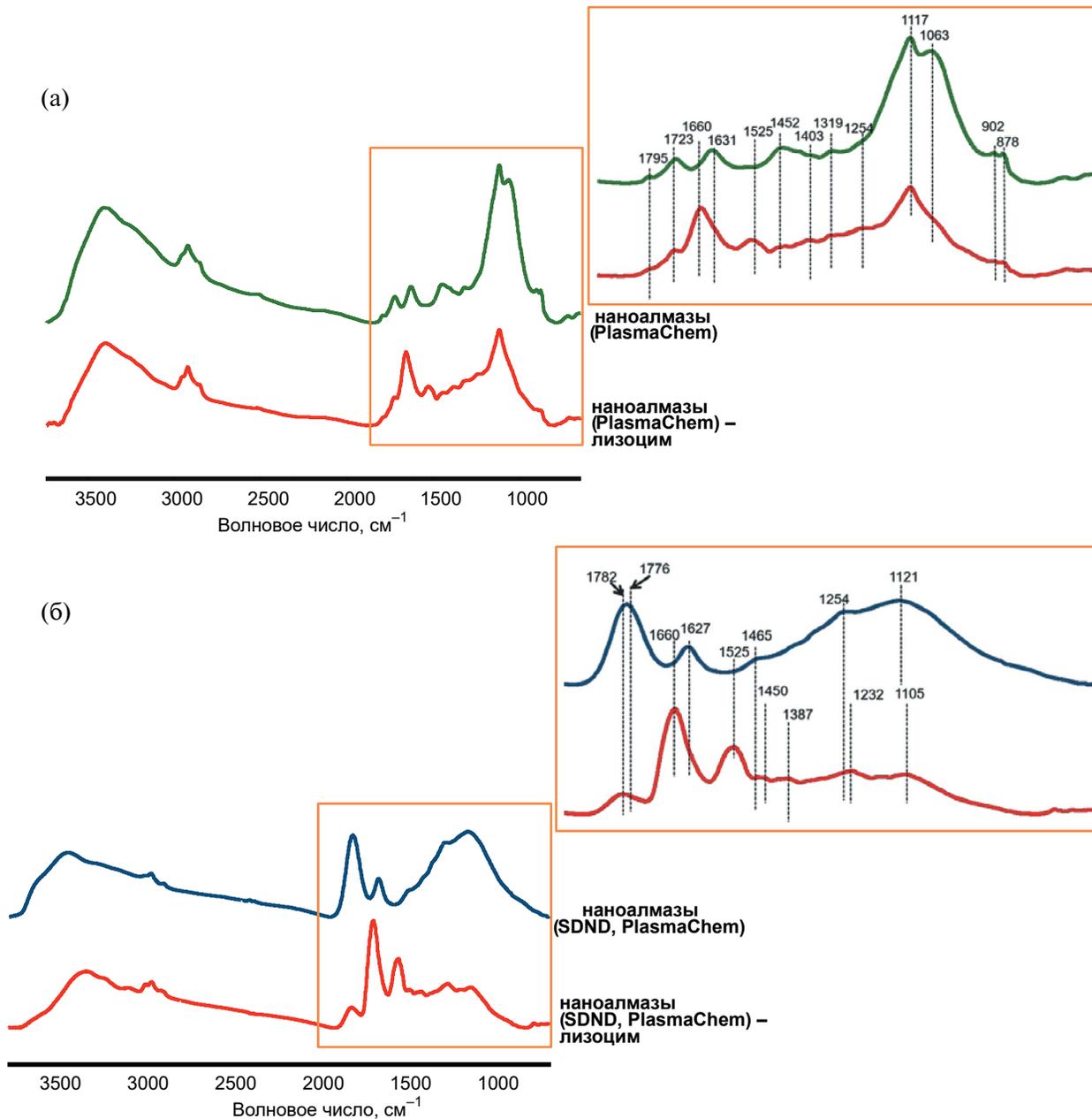
**Характеристика и анализ комплексов наноалмаз–лизоцим.** В данной работе проведено детальное исследование комплекса наноалмаз–лизоцим и наноалмаз–лизоцим–мирамистин. В работе использовали наноалмазы, по функциональному составу идентичные тем, которые использовались ранее [26] (рис. 2). Удельная поверхность, определенная с помощью анализа изотерм адсорбции/десорбции азота и рассчитанная по методу БЭТ, составила 250 и 390 м<sup>2</sup>/г. Используемые в данной работе наноалмазы также отличаются зарядом поверхности: в водной суспензии значение электрокинетического потенциала DND составило +21 ± 2 мВ, а SDND –41 ± 5 мВ. Адсорбция лизоцима на поверхности наноалмазов привела к увеличению электрокинетического потенциала положительно заряженных DND, который составил +39 ± 1 мВ. В случае отрицательно заряженного SDND произошло изменение заряда поверхности и электрокинетический потенциал составил +26 ± 3 мВ.

Расшифровку ИК-спектров проводили согласно работе [27]. В ИК-спектрах присутствует широкая полоса при 3400 см<sup>-1</sup>, обусловленная наличием поверхностных гидроксильных групп и адсорбированной воды. Сигнал в области 2900 см<sup>-1</sup> указывает на C<sub>sp3</sub>-H-связи. Полоса в области 1630 см<sup>-1</sup> связана с адсорбированной на поверхности водой. Сигналы 1723 см<sup>-1</sup> обусловлены растяжением связи C=O карбонильных групп, а в области 1790 см<sup>-1</sup> – растяжение C=O связей карбоксильных групп и ангидридов. Сдвиг полосы 1776 см<sup>-1</sup> в область 1782 см<sup>-1</sup> (рис. 2б) свидетельствует об участии во взаимодействии лизоцим–наноалмаз карбоксильных групп на поверхности наноалмазов. Полосы в области 1450 см<sup>-1</sup> обусловлены асимметрическими изгибами СН<sub>x</sub>-групп. Сигналы в области 1320–1370 см<sup>-1</sup> обусловлены симметричным растяжением C=O связей. Полоса 1254 см<sup>-1</sup> обусловлена изгибом C-O связей. Полосы 1117–1120 см<sup>-1</sup> и 1063 см<sup>-1</sup> получаются из-за асимметрических изгибов связей C-O-C и растяжений связи C-O. Интенсивность второго сигнала усиливается при адсорбции лизоцима на алмазе.

В образцах, модифицированных лизоцимом, появляются полосы в области 1660 и 1525 см<sup>-1</sup>, соответствующие областям амид I и амид II соответственно.

Известно, что при адсорбции на наноалмазах как на положительных, так и на отрицательных, происходит изменение структуры белка [28]. Как следует из ИК-спектров, количество лизоцима на поверхности SDND больше, по сравнению с DND, что согласуется с данными работы [26], в которой с помощью меченного тритием лизоцима показали, что адсорбция лизоцима на наноалмазах с положительным ζ-потенциалом достигает 320 ± 30 мг/г, а на отрицательных – 2060 ± 100 мг/г. ИК-спектры, полученные для положительных и отрицательных наноалмазов Aldrich [26], полностью совпадают с результатами этой работы. Поэтому для лизоцима, адсорбированного на наноалмазах PlasmaChem, мы также можем предположить конформационные изменения в петлях белка.

Поскольку данные комплексы предполагается использовать для получения антимикробных покрытий клапанных протезов, то актуален вопрос о сохранении антибактериальной активности лизоцима после его адсорбции на поверхности наноалмазов. По этому вопросу в литературе имеются достаточно противоречивые данные: с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния и сканирующей электронной микроскопии показано сохранение активности лизоцима по отношению к *E. coli* после связывания с наноалмазами [29, 30]. Однако с помощью специального набора для анализа на основе флуоресценции (EnzChek Lysozyme Assay Kit) показано уменьшение активности лизоцима после его адсорбции на наноалмазах, причем обнаружена зависимость активности от размеров наноалмазов – снижение на 80–85% для частиц 5 и 50 нм и на 30–40% для крупных частиц [31]. В нашей работе для определения ферментативной активности использовался турбодиметрический метод, который хорошо зарекомендовал себя при определении активности лизоцима в объеме раствора [32–34]. С помощью турбодиметрического метода определили количество лизоцима на поверхности наноалмазов по его ферментативной активности. Показано, что на отрицательно заряженных наноалмазах количество активного лизоцима составляет 150 ± 60 мг/г, а на положительно заряженных – 170 ± 80 мг/г. Как отмечалось выше, количество лизоцима на отрицательных наноалмазах больше, чем на положительных, а по активности количества практически одинаковые. Таким образом, активность фермента наблюдается только в поверхностном слое. Усиление антибактериальных свойств лизоцима может быть достигнуто при образовании комплекса с катионными поверхностно-активными веществами, например, мирамистином [21].



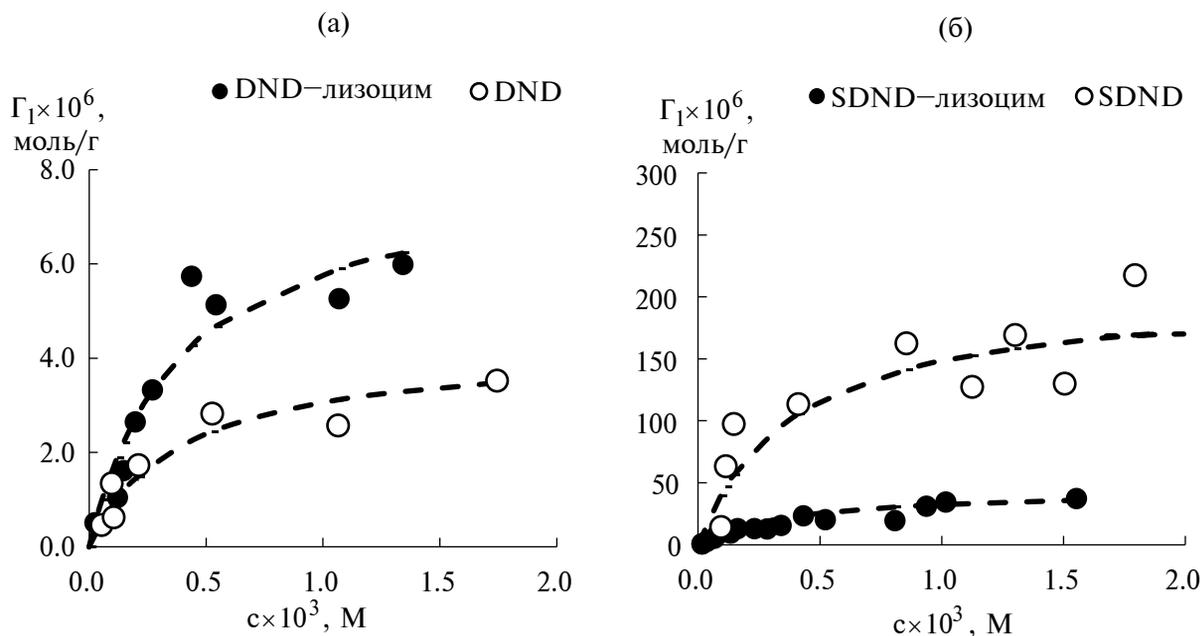
**Рис. 2.** ИК-спектр наноалмазов до и после модификации лизоцимом (а) DND, PlasmaChem и (б) SDND, PlasmaChem.

Зависимости адсорбции мирамистина на наноалмазах, модифицированных лизоцимом, от его равновесной концентрации приведены на рис. 3.

Адсорбция мирамистина на исходных наноалмазах приводила к изменению седиментационной устойчивости водных суспензий: в случае DND электрокинетический потенциал оставался положительным и возрастал от +20 до +40 мВ; в случае SDND ( $\zeta$ -потенциал немодифицированных наноалмазов –30 мВ) при адсорбции около 100 мкмоль/г значение электрокинетического

потенциала приближалось к нулю, что объясняется полной компенсацией заряда поверхности наноалмаза. С ростом поверхностной концентрации мирамистина происходила смена заряда на положительный и при адсорбции свыше 120 мкмоль/г наблюдалось образование устойчивых суспензий, электрокинетический потенциал которых составлял +25 мВ.

Для наноалмазов, предварительно модифицированных лизоцимом, найдено, что адсорбция мирамистина (в области плато на изотерме) на



**Рис. 3.** Зависимость адсорбции мирамистина от его равновесной концентрации в суспензии на нанодиамазах DND (а) и SDND (б).  $\circ$  — исходные нанодиамазы;  $\bullet$  — нанодиамазы с адсорбированным лизоцимом.

комплексе нанодиамаз–лизоцим приводит к сильному снижению электрокинетического потенциала для SDND–лизоцим от  $26 \pm 3$  до  $5 \pm 3$  мВ. Для комплекса DND–лизоцим уменьшение электрокинетического потенциала было не столь сильным: от  $39 \pm 1$  до  $34 \pm 2$  мВ.

Для сравнения результатов по адсорбции мирамистина на разных типах нанодиамазов зависимости адсорбции мирамистина от его равновесной концентрации описали уравнением, аналогичным уравнению адсорбции Ленгмюра.

$$\Gamma_1 = \Gamma_{max} \frac{KC}{1 + KC}, \quad (5)$$

где  $\Gamma_{max}$  — значение максимальной адсорбции,  $K$  — константа, аналогичная константе адсорбционного равновесия в уравнении Ленгмюра.

Аппроксимация полученных зависимостей, показанная на рис. 3 пунктирными линиями, получена с помощью подбора параметров методом наименьших квадратов. Рассчитанные параметры и коэффициенты корреляции приведены в табл. 1.

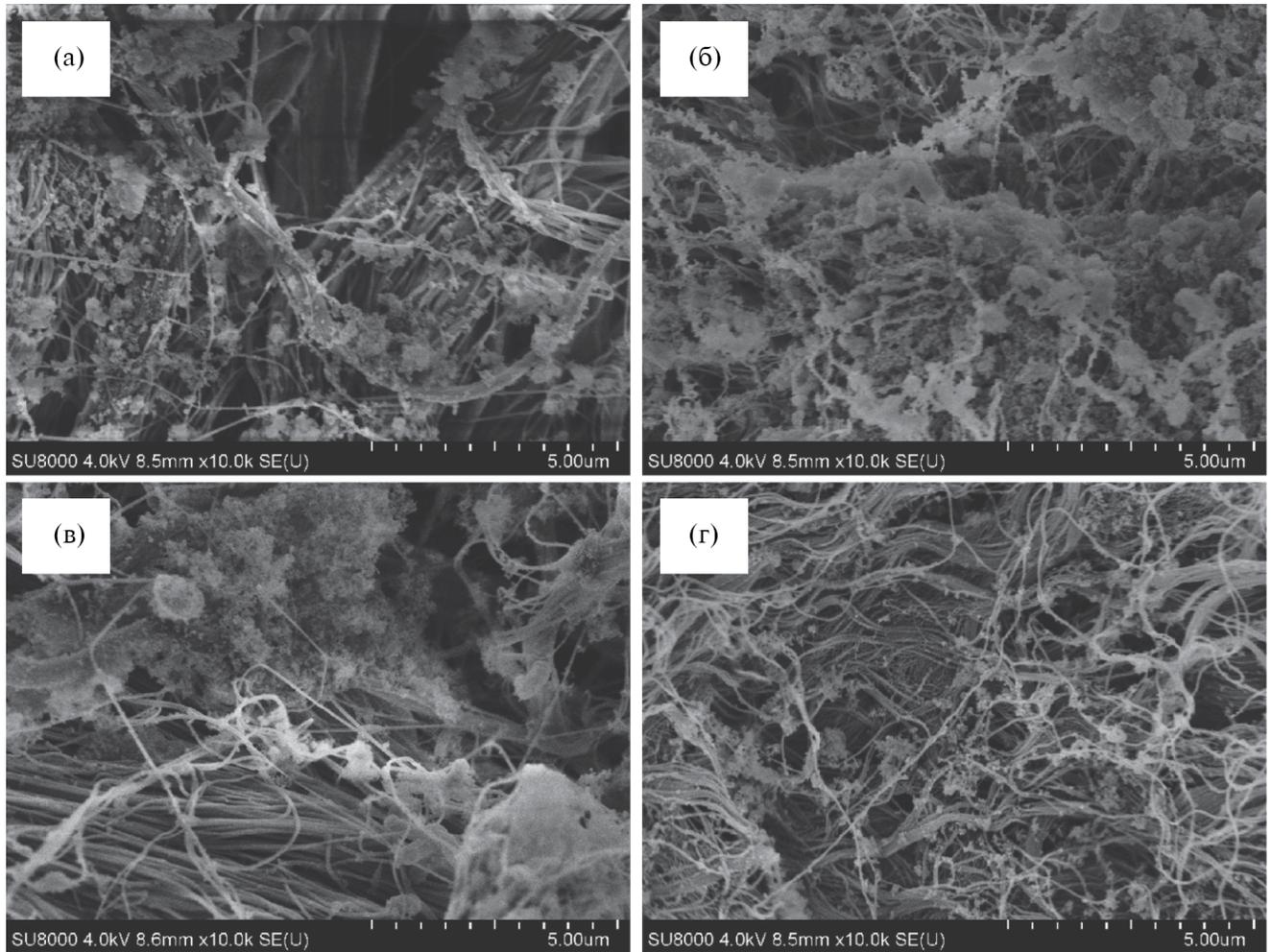
Показано, что предварительное модифицирование поверхности нанодиамазов DND лизоцимом повышает адсорбцию мирамистина, в то время как на модифицированных лизоцимом SDND адсорбция мирамистина снижается по сравнению с немодифицированным SDND. Однако адсорбция мирамистина на SDND даже после нанесения лизоцима все равно выше, чем на DND.

Поскольку образование комплексов мирамистин–лизоцим в объеме раствора приводит к увеличению ферментативной активности лизоцима [20], в данной работе проверили изменение активности, когда фермент находится на поверхности нанодиамазов с помощью турбодиметрического метода. Измерение проводили для максимальной поверхностной концентрации мирамистина (табл. 2). Полученный комплекс нанодиамаз–лизоцим–мирамистин был использован для получения покрытия коллагеновой матрицы бычьего перикарда.

Количественный состав покрытия (табл. 2) был определен с помощью меченых соединений (нанодиамаз, мирамистин) и бактериолитической активности (лизоцим).

При сравнении результатов с ранее полученными данными [35] было отмечено, что присутствие слоя лизоцим–мирамистин снижает количество DND (положительные нанодиамазы) на поверхности матрицы по сравнению с немодифицированным нанодиамазом; напротив, адсорбция SDND (отрицательные нанодиамазы) на поверхности нанодиамазов возрастает.

Матрицы с нанесенным нанодиамазным слоем были проанализированы с помощью сканирующей электронной микроскопии (рис. 4), которая выявила образование крупных агрегатов на обеих сторонах коллагеновой ткани. Показано, частицы алмаза покрывают обе стороны коллагеновой матрицы, причем покрытие DND оказалось более равномерным по сравнению с SDND, о чем также



**Рис. 4.** СЭМ-изображения наноалмазсодержащих покрытий коллагеновой ткани бычьего перикарда: (а, в) – ворсистая сторона, (б, г) – гладкая сторона. (а, б) – DND, (в, г) – SDND.

**Таблица 1.** Параметры уравнения (5) для адсорбции мирамистина на разных типах наноалмазов

Параметр уравнения адсорбции	Тип наноалмазов			
	DND	DND–лизоцим	SDND	SDND–лизоцим
$\Gamma_{\max}$ , моль/г	$4.3 \times 10^{-6}$	$8.0 \times 10^{-6}$	$2.1 \times 10^{-4}$	$4.5 \times 10^{-5}$
$K$ , л/ммоль	$2.6 \times 10^3$	$2.6 \times 10^3$	$2.6 \times 10^3$	$2.6 \times 10^3$
$R$ ( $\alpha=0.05$ ; $n=3$ )	0.951	0.954	0.875	0.958

**Таблица 2.** Состав наноалмазного покрытия коллагеновой матрицы

Состав слоя на поверхности матрицы	Наноалмазы	
	SDND	DND
мг наноалмаза/ г матрицы	$4.2 \pm 2.0$	$1.6 \pm 0.5$
мг лизоцима*/ г матрицы	$0.017 \pm 0.010$	$0.48 \pm 0.07$
моль мирамистина/ г матрицы	$(1.9 \pm 0.4) \times 10^{-7}$	$(1.3 \pm 0.3) \times 10^{-8}$

\* Приведено содержание активного фермента.

## Адгезия



## Выживаемость



**Рис. 5.** Изображения образцов с бактериями *Staphylococcus aureus* после антибактериального теста. Слева показан контрольный образец – матрица без покрытия. 1 – SDND, 2 – SDND–лизоцим–мирамистин, 3 – DND, 4 – DND–лизоцим–мирамистин.

свидетельствует большой доверительный интервал при определении количества по радиоактивности (табл. 2).

Антимикробную активность полученных покрытий проверяли по отношению к *Staphylococcus aureus* – самому распространенному возбудителю инфекций в постоперационном периоде. Антимикробную активность характеризовали по двум параметрам: “адгезия” – инкубирование тест-объектов в суспензиях клеток в течение 4 ч и “выживаемость” – бактерии, выжившие на исследуемых коллагеновых матрицах за 24 ч.

На рис. 5 приведены изображения образцов с бактериями золотистого стафилококка *Staphylococcus aureus* после антибактериального теста.

Результаты измерения представлены в табл. 3. Показано, что при использовании комплекса наноалмаз–лизоцим–мирамистин бактерии адгезировались на коллагеновую матрицу на 2–4 порядка меньше, чем на контрольный образец без покрытия. Количество выживших бактерий также снизилось на 1–2 порядка. Необходимо отметить, что мирамистин при адсорбции на наноалмазы теряет токсичность по отношению к различным возбудителям [21]. Причина того, что комплекс наноалмаз–мирамистин нетоксичен, вероятно, связана с особенностью адсорбции катионных ПАВ на наноалмазах: адсорбция происходит за счет электростатического притяжения положительно

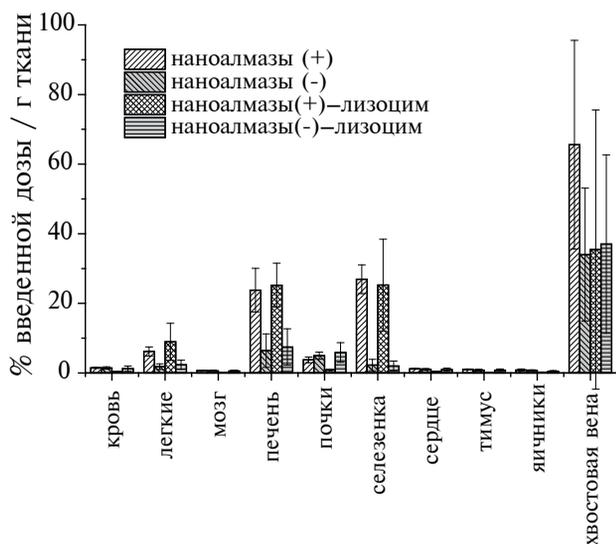
заряженной группы четвертичного аммониевого основания и отрицательно заряженных центров на поверхности наноалмазов [36]. Дополнительное модифицирование поверхности наноалмазов лизоцимом привело к изменению ориентации молекулы мирамистина на поверхности, что позволяет ему проявлять антисептические свойства.

Известно, что покрытия бычьего перикарда наноалмазами практически не подвергаются разрушению длительное время в организме животного в условиях максимально приближенных к применению [35]. Тем не менее необходимо определить судьбу наноалмазов, если они будут высвобождаться из покрытия и попадать в кровоток. Для проверки вопроса о миграции наночастиц по организму в случае разрушения покрытия был проведен анализ распределения комплекса наноалмаз–лизоцим в организме мыши при внутривенном введении, обеспечивающем максимальную биодоступность материала. Вводили суспензии положительно и отрицательно заряженных [ $^3\text{H}$ ] наноалмазов, а также их адсорбционные комплексы с лизоцимом, распределение наночастиц в органах мышей показано на рис. 6.

Большая часть наноалмазов и комплекса наноалмаз–лизоцим остается в хвостовой вене. Значительное количество наноалмазов как исходного, так и модифицированного было обнаружено в печени и селезенке. Модифицирование поверхности наноалмаза лизоцимом приводит к снижению

**Таблица 3.** Антимикробная активность покрытий коллагеновой матрицы бычьего перикарда

Образец покрытия	Параметр антимикробности, lg КОЕ	
	Адгезия*	Выживаемость**
матрица без покрытия	5.0	5.0
SDND	4.1	2.4
SDND–мирамистин	4.2	2.7
SDND–LSZ–мирамистин	3.1	1.5
DND	3.9	2.0
DND–мирамистин	4.4	2.5
DND–LSZ–мирамистин	2.7	1.7

\* Наименее значимое различие ( $\alpha=0.05$ ) LSD=0.8.\*\* Наименее значимое различие ( $\alpha=0.05$ ) LSD=0.7.**Рис. 6.** Процент введенной дозы на грамм ткани через 30 мин после внутривенного введения положительно (+) и отрицательно (-) заряженных наноалмазов и комплексов наноалмазы–лизоцим.

концентрирования “положительного” наноалмаза в хвостовой вене, однако такого эффекта не было в случае “отрицательного” образца. Некоторое количество наноалмазов и их комплексов с лизоцимом обнаружено в печени, селезенке и в меньшем количестве в легких и почках. Было обнаружено меньшее количество отрицательно заряженных наноалмазов во всех тканях, в том числе наблюдалось снижение в 3.5 раза для легких и печени, а для селезенки уменьшение концентрации наночастиц

в случае отрицательного наноалмаза было в 11 раз. Модифицирование лизоцимом влияло только на концентрирование исходного наноалмаза в месте введения, как отмечалось выше, и не влияло на концентрирование в других тканях. Таким образом, показано, что лизоцим может быть использован как модифицирующий агент поверхности наноалмазов для снижения их агрегирования в месте введения и подавления адсорбции компонентов биологических жидкостей.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе получены комплексы наноалмазов с лизоцимом и мирамистином. Показано, что в комплексах наноалмаз–лизоцим бактериолицидная активность сохраняется в поверхностном слое, но может быть усилена при адсорбции мирамистина. При анализе распределения комплексов наноалмаз–лизоцим в организме животного найдено, что модифицирование наноалмазов лизоцимом влияет только на его концентрирование в месте введения и не сказывается на концентрировании в других тканях. Более того, обнаружено снижение концентрации наночастиц в случае отрицательно заряженного материала.

Показано, что предварительное модифицирование поверхности наноалмазов лизоцимом существенно влияет на адсорбцию мирамистина: для DND адсорбция возрастает, для SDND снижается. Изотермы адсорбции описаны уравнением, аналогичным уравнению Ленгмюра. Установлено, что адсорбция мирамистина (в области плато на изотерме) на комплексе наноалмаз–лизоцим приводит к сильному снижению электрокинетического потенциала для SDND–лизоцим от  $26 \pm 3$  до  $5 \pm 3$  мВ, что свидетельствует от его низкой агрегационной устойчивости в суспензии и, как следствие, лучшему удерживанию на поверхности коллагеновой матрицы. Для комплекса DND–лизоцим уменьшение электрокинетического потенциала было не столь сильным: от  $39 \pm 1$  до  $34 \pm 2$  мВ. Полученные комплексы наноалмаз–лизоцим–мирамистин обладают антимикробной активностью. При введении этих комплексов в состав коллагеновых матриц в 100–10 000 раз уменьшается адгезия бактерий золотистого стафилококка *Staphylococcus aureus* и 10–100 раз падает выживаемость этих бактерий.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 22–23–00019).

## СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

Эксперименты с мышами проводили согласно Приложению А “Руководство по уходу за лаборатор-

ными животными и их использованию” Европейской конвенции о защите позвоночных животных, используемых для экспериментов или в иных научных целях (СЕД 123). Протокол исследования был одобрен Локальным этическим комитетом НМИЦ онкологии им. Н. Н. Петрова (№ 14 от 30 октября 2018 г).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bloomfield P. Choice of heart valve prosthesis // *Heart*. 2002. V. 87. № 6. P. 583–589. <https://doi.org/10.1136/heart.87.6.583>
2. Shao Z., Tao T., Xu H. et al. Recent progress in biomaterials for heart valve replacement: Structure, function, and biomimetic design // *View*. 2021. V. 2. № 6. P. 20200142. <https://doi.org/10.1002/VIW.20200142>
3. Ekser B., Cooper D.K.C., Tector A.J. The need for xenotransplantation as a source of organs and cells for clinical transplantation // *International Journal of Surgery*. 2015. V. 23. P. 199–204. <https://doi.org/10.1016/j.ijso.2015.06.066>
4. Findeisen K., Morticelli L., Goecke T. et al. Toward acellular xenogeneic heart valve prostheses: Histological and biomechanical characterization of decellularized and enzymatically deglycosylated porcine pulmonary heart valve matrices // *Xenotransplantation*. 2020. V. 27. № 5. P. e12617. <https://doi.org/10.1111/xen.12617>
5. Zilla P., Brink J., Human P. et al. Prosthetic heart valves: Catering for the few // *Biomaterials*. 2008. V. 29. № 4. P. 385–406. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.09.033>
6. Чернышева М.Г., Бадун Г.А., Синолиц А.В. и др. Биоматериал для изготовления протезов клапанов сердца и способ получения биоматериала. Патент РФ RU2711544. РФ, 2020.
7. Tsai L.W., Lin Y.C., Perevedentseva E. et al. Nanodiamonds for medical applications: Interaction with blood in vitro and in vivo // *International Journal of Molecular Sciences*. 2016. V. 17. № 7. P. 5–9. <https://doi.org/10.3390/ijms17071111>
8. Mona J., Kuo C.-J., Perevedentseva E. et al. Adsorption of human blood plasma on nanodiamond and its influence on activated partial thromboplastin time // *Diamond and Related Materials*. 2013. V. 39. P. 73–77. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2013.08.001>
9. Turcheniuk V., Raks V., Issa R. et al. Antimicrobial activity of menthol modified nanodiamond particles // *Diamond and Related Materials*. 2015. V. 57. P. 2–8. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2014.12.002>
10. Xiao J., Duan X., Yin Q. et al. Nanodiamonds-mediated doxorubicin nuclear delivery to inhibit lung metastasis of breast cancer // *Biomaterials*. 2013. V. 34. № 37. P. 9648–9656. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2013.08.056>
11. Huang H., Pierstorff E., Osawa E. et al. Protein-mediated assembly of nanodiamond hydrogels into a bio-compatible and biofunctional multilayer nanofilm // *ACS Nano*. 2008. V. 2. № 2. P. 203–212. <https://doi.org/10.1021/nn7000867>
12. Schrand A.M., Hens S.A., Shenderova O.A. Nanodiamond particles: Properties and perspectives for bioapplications // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 2009. V. 34. № 1–2. P. 18–74. <https://doi.org/10.1080/10408430902831987>
13. Tinwala H., Wairkar S. Production, surface modification and biomedical applications of nanodiamonds: A sparkling tool for theranostics // *Materials Science and Engineering: C*. 2019. V. 97. P. 913–931. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.12.073>
14. Vijayanthimala V., Lee D.K., Kim S.V. et al. Nanodiamond-mediated drug delivery and imaging: challenges and opportunities // *Expert Opinion on Drug Delivery*. 2015. V. 12. № 5. P. 735–749. <https://doi.org/10.1517/17425247.2015.992412>
15. Chen M., Pierstorff E.D., Lam R. et al. Nanodiamond-mediated delivery of water-insoluble therapeutics // *ACS Nano*. 2016. V. 3. № 7. P. 2016–2022. <https://doi.org/10.1021/nn900480m>
16. Perevedentseva E., Lin Y.-C., Cheng C.-L. A review of recent advances in nanodiamond-mediated drug delivery in cancer // *Expert Opinion on Drug Delivery*. 2021. V. 18. № 3. P. 369–382. <https://doi.org/10.1080/17425247.2021.1832988>
17. Chatterjee A., Perevedentseva E., Jani M. et al. Antibacterial effect of ultrafine nanodiamond against Gram-negative bacteria *Escherichia coli* // *Journal of Biomedical Optics*. 2014. V. 20. № 5. P. 051014. <https://doi.org/10.1117/1.jbo.20.5.051014>
18. Мосолова А.В., Климова Л.Г., Суковатых Б.С. и др. Оценка биоцидной активности нового шовного материала, импрегнированного мирамистином // *Вестник ВолГМУ*. 2021. V. 18. № 1. P. 31–35. [https://doi.org/10.19163/1994-9480-2021-1\(77\)-31-35](https://doi.org/10.19163/1994-9480-2021-1(77)-31-35)
19. Дунаевский А.М., Кириченко И.М. Клиническое обоснование использования препарата Мирамистин в терапии инфекционно-воспалительных заболеваний респираторной системы. Обзор литературы // *Поликлиника*. 2013. P. 6–12.
20. Chernysheva M.G., Melik-Nubarov N.S., Grozdova I.D. et al. Reduction of cytotoxicity of Myramistin by adsorption on nanodiamonds // *Mendelev Communications*. 2017. V. 27. № 4. P. 421–423. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2017.07.036>
21. Chernysheva M.G., Shnitko A.V., Skrabkova H.S. et al. Peculiarities of alkylamidopropyl dimethylbenzylammonium (Miramistin) in the relationship to lysozyme

- in comparison with quaternary ammonium surfactants: Coadsorption at the interfaces, enzymatic activity and molecular docking // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2021. V. 629. P. 127503.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127503>
22. Chaschin I.S., Badun G.A., Chernysheva M.G. et al. Structural and mechanical characteristics of collagen tissue coated with chitosan in a liquid CO<sub>2</sub>/water system at different pressures // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2019. V. 94. P. 213–221.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2019.03.012>
23. Badun G.A., Chernysheva M.G., Yakovlev R.Y. et al. A novel approach radiolabeling detonation nanodiamonds through the tritium thermal activation method // *Radiochimica Acta*. 2014. V. 102. № 10. P. 941–946.  
<https://doi.org/10.1515/ract-2013-2155>
24. Бадун Г.А., Чернышева М.Г. Метод термической активации трития. Особенности применения, современные достижения и дальнейшие перспективы развития // *Радиохимия*. 2023. V. 65. № 2. P. 158–171.  
<https://doi.org/10.31857/S0033831123020053>
25. Стерилизация медицинских изделий. МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ. Часть 1. Оценка популяции микроорганизмов на продукции // ГОСТ Р ИСО 11737–1–2000, 2014.
26. Чернышева М.Г., Бадун Г.А., Синолиц А.В. et al. Метод тритиевого зонда в исследовании адсорбционных слоев лизоцима на поверхности детонационных наноалмазов // *Радиохимия*. 2021. V. 63. № 2. P. 185–192.  
<https://doi.org/10.31857/S0033831121020118>
27. Petit T., Puskar L. FTIR spectroscopy of nanodiamonds: Methods and interpretation // *Diamond and Related Materials*. 2018. V. 89. P. 52–66.  
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.08.005>
28. Aramesh M., Shimoni O., Ostrikov K. et al. Surface charge effects in protein adsorption on nanodiamonds // *Nanoscale*. 2015. V. 7. № 13. P. 5726–5736.  
<https://doi.org/10.1039/C5NR00250H>
29. Perevedentseva E., Cheng C.-Y., Chung P.-H. et al. The interaction of the protein lysozyme with bacteria *E. coli* observed using nanodiamond labelling // *Nanotechnology*. 2007. V. 18. № 31. P. 315102.  
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/31/315102>
30. Liu Y.L., Sun K.W. Protein functionalized nanodiamond arrays // *Nanoscale Research Letters*. 2010. V. 5. № 6. P. 1045–1050.  
<https://doi.org/10.1007/s11671-010-9600-7>
31. Perevedentseva E., Cai P.-J., Chiu Y.-C. et al. Characterizing protein activities on the lysozyme and nanodiamond complex prepared for bio applications // *Langmuir*. 2011. V. 27. № 3. P. 1085–1091.  
<https://doi.org/10.1021/la103155c>
32. Levashov P.A., Sedov S.A., Shlpovskov S. et al. Quantitative turbidimetric assay of enzymatic Gram-negative bacteria lysis // *Analytical Chemistry*. 2010. V. 82. № 5. P. 2161–2163.  
<https://doi.org/10.1021/ac902978u>
33. Матолыгина Д.А., Душутина Н.С., Овчинникова Е.Д. и др. Единый подход для расчета скорости ферментативного лизиса живых бактериальных клеточных субстратов турбидиметрическим методом // *Вестн. Моск. Ун-та*. 2018. V. 59. № 2. P. 125–131.
34. Lu W.-J., Smirnov S.A., Levashov P.A. General characteristics of the influence of surfactants on the bacteriolytic activity of lysozyme based on the example of enzymatic lysis of *Lactobacillus plantarum* cells in the presence of Tween 21 and SDS // *Biochemical and Biophysical Research Communications*. 2021. V. 575. P. 73–77.  
<https://doi.org/10.1016/j.bbrc.2021.08.060>
35. Chernysheva M.G., Chaschin I.S., Badun G.A. et al. Novel nanodiamond coatings for durable xenogenic heart valve prostheses: Mechanical properties and in vivo stability // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2023. V. 656. P. 130373.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.130373>
36. Badun G.A., Chernysheva M.G., Gus'kov A.V. et al. Adsorption of alkyltrimethylammonium bromides on nanodiamonds // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2020. V. 28. № 5. P. 361–367.  
<https://doi.org/10.1080/1536383X.2019.1685982>

УДК 544.72:519.67

## КОНЕЧНО-ЭЛЕМЕНТНАЯ МОДЕЛЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЖИДКОГО МЕТАЛЛА С РЕАКТОРНОЙ СТАЛЬЮ

© 2024 г. О. А. Чикова<sup>1, \*</sup>, В. Ванг<sup>2</sup>, Ш. Ли<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина,  
ул. Мира, д. 19, Екатеринбург, 620002 Россия

<sup>2</sup> Северо-Китайский университет водных ресурсов и электроэнергетики, Институт теплоэнергетики,  
ул. Северное Третье кольцо, д. 36, Чжэнчжоу, 450011 Китай

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

Поступила в редакцию 01.10.2023 г.

После доработки 18.11.2023 г.

Принята к публикации 20.11.2023 г.

В работе обсуждается модель процесса взаимодействия жидкометаллического теплоносителя (Pb, Pb55Bi(э)) с материалом теплообменника (сталь 316L) в устройстве охлаждения атомного реактора (типа СВБР) в случае, когда эффектом жидкометаллического охрупчивания нельзя пренебречь. Предполагается, что трещина распространяется в результате проникновения жидкого металла-теплоносителя в границы зерен. Расчет свободной энергии смоченной поверхности проведен методом среднего поля в формализме конечно-элементного анализа. Получено растягивающее напряжение  $S$  (МПа), необходимое для распространения трещины длиной 50 мкм от дефекта на поверхности теплообменника в виде риски размером 0.15 мм. Расчет выполнен для рабочего интервала температур 900–1100 К, когда расплав смачивает сталь.  $S = 253 \div 358$  МПа и  $S = 210 \div 369$  МПа при взаимодействии расплавов Pb55Bi и Pb со сталью 316L соответственно. Результат расчета означает, что возможно разрушение теплообменника с дефектами поверхности из-за эффекта жидкометаллического охрупчивания.

*Ключевые слова:* жидкомеханическое охрупчивание, реакторная сталь, жидкометаллические теплоносители, конечно-элементное моделирование, метод среднего поля.

DOI: 10.31857/S0023291224010138

### ВВЕДЕНИЕ

Жидкие металлы (ЖМ) используются в атомной энергетике в качестве теплоносителей. Реакторы на быстрых нейтронах, в которых в качестве теплоносителя применяются жидкие свинец (Pb) и свинцово-висмутовый сплав Pb55Bi, считаются перспективными благодаря их высокой удельной мощности и способности перерабатывать ядерные отходы. Однако расплавы Pb и Pb55Bi могут взаимодействовать с материалом теплообменника, вызывая его коррозию и жидкометаллическое охрупчивание (ЖМО) [1].

Основные закономерности и современные представления о механизмах ЖМО рассмотрены и обобщены в научной литературе. В обзоре [2] предлагается классифицировать механизмы ЖМО следующим образом: (1) – упругоподобное разрушение; (2) – явление, демонстрирующее сильное сходство с коррозионным растрескиванием под напряжением или водородным охрупчиванием; (3) – кинетический процесс, контролируемый

докритическим ростом трещины, когда после достижения порогового значения коэффициента интенсивности напряжений скорость роста трещины резко возрастает и далее не меняется.

В работе [3] рассмотрено несколько физических моделей ЖМО. Первый механизм ЖМО основан на уменьшении сцепления атомов твердого тела за счет адсорбции ЖМ на поверхности трещины (эффект Ребиндера) [4–6]. Уменьшение поверхностной энергии границы “твердое тело – жидкий металл”  $\sigma_{sl}$ , вызванное адсорбцией, приводит к уменьшению критического напряжения  $S$ , необходимого для распространения трещины, согласно уравнению Гриффитса [7–8].

Второй механизм – механизм снижения когезии в вершине трещины под влиянием ЖМ был предложен в работах [9–10], который рассматривает в качестве основной причины ЖМО существенное облегчение эмиссии дислокаций из вершины трещины, вызванное адсорбцией ЖМ [11–12]. Причина эмиссии дислокаций – снижение

критического напряжения сдвига под действием адсорбции, что приводит к локализованной микропластической деформации, трещина распространяется путем разрыва полос сдвига, чему способствует адсорбция. Этот механизм правильно предсказывает влияние температуры и скорости деформации на эффект ЖМО. Повышение температуры приводит к увеличению зарождения и подвижности дислокаций, следовательно, наблюдается усиление эффекта ЖМО и скорости распространения трещин при более высоких температурах. Уменьшение скорости деформации при постоянной температуре дает больше времени для активации дислокаций и, следовательно, приводит к усилению эффекта ЖМО.

Третий механизм ЖМО основан на представлении о неравновесной растворимости твердого металла в ЖМ вблизи вершины трещины [13–14]. Данный механизм позволяет оценить максимальную скорость роста трещины. Известно, что реакторная сталь 316L при 713–1223 К растворяется в ЖМ (Pb и Pb55Bi) без образования оксидных защитных покрытий [15]. ЖМ (Pb55Bi) проникает в сталь 316L при 823 К в течение 1000 ч на глубину 94 мкм [16], а при 873 К в течение 2000 ч уже на глубину 400 мкм [17]. В работе [18] изучали поведение стали T91 в расплаве Pb55Bi при температурах 160, 250, 350°C и обнаружили снижение скорости роста трещин с увеличением температуры, что противоречит выводам работы [13]. Отсюда появилось утверждение, что эффект ЖМО в этом случае был вызван адсорбцией ЖМ на поверхности твердого тела. Ответа на вопрос, преобладает ли один механизм ЖМО или может быть взаимодействие нескольких механизмов, до сих пор не дано.

Экспериментально обнаружено снижение предела прочности реакторных сталей 316L и T91 при проведении механических испытаний в расплавах Pb и Pb55Bi в интервале температур 573–823 К (это не захватывает весь рабочий интервал температур для атомных реакторов с жидкометаллическими теплоносителями Pb, Pb55Bi): 672–1073 К), что объясняется ЖМО в работах [2, 19–21]. Показано, что при температуре 773 К под влиянием расплава Pb55Bi происходит снижение предела прочности стали T91 в сравнении со значениями, измеренными на воздухе: от 498 до 430 МПа [20]. Установлено, что повышение температуры испытаний от 473 до 773 К уменьшает предел прочности стали T91 в расплаве Pb55Bi с 640 до 490 МПа [2]. В работе [21] указано, что ЖМО реакторных сталей сильнее проявляется в расплаве Pb55Bi, чем в Pb. В работе [22] были исследована структура и фазовый состав реакторных сталей с трещинами, возникшими в процессе ЖМО. Показано, что рост межзеренных трещин обусловлен смачиванием границ зерен (ГЗ), описан процесс проникновения и накопления ЖМ по ГЗ, описаны особенности

кристаллического строения твердого металла вблизи вершины трещины.

Известно, что необходимым условием появления ЖМО является непосредственный контакт твердого металла с ЖМ, а именно смачивание [23]. Зернограничная трещина распространяется в результате смачивания ГЗ, которое обеспечивает “отрицательное” давление и поступление ЖМ в вершину трещины. Растягивающее напряжение, необходимое для распространения ранее существовавшей трещины, можно оценить по уравнению Гриффитса [23–24].

В работе [25] изучали смачиваемость высоконикелевой хромистой стали 316L расплавом Pb55Bi при 723 К для прогнозирования ее склонности к ЖМО. Результаты показали, что образцы не смачиваются расплавом Pb55Bi, а образование коррозионных структур еще больше снижает смачиваемость.

Закономерности смачивания поверхности хромистой стали T91 расплавами Pb и Pb55Bi были изучены в работе [26]. Обнаружено, что ГЗ в хромистой стали не смачиваются расплавами Pb и Pb55Bi, угол смачивания находится в пределах 100–130°, а скорость углубления канавок по границам зерен контролируется процессом на границе “хромистая сталь – ЖМ”. Выявлено влияние оксидных пленок на поверхности хромистой стали на процессы смачивания: при температуре 823 К наблюдается первый порог смачивания, который связан с разрушением оксида свинца PbO, при 1023–1173 К – второй порог смачивания, связанный с разрушением оксидной пленки, состоящей из магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и оксида Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Химическое взаимодействие жидких Pb и Pb55Bi с материалом теплообменника (хромистая сталь) описывается как рост пленки магнетита за счет реакции:  $3\text{Fe} + 4\text{PbO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{Pb}$  [27]. Показано, что контактные углы на тонких оксидных слоях близки или ниже 90°; такие оксидные слои не являются по-настоящему защитными: ЖМ может проникнуть в дефекты оксидной пленки (поры, микротрещины) и установить прямой контакт со сталью [26]. Результаты измерения температурных зависимостей углов смачивания реакторных высоконикелевых хромистых сталей жидкими расплавами Pb [28] и Pb55Bi [25, 29] подтверждают вывод авторов работы [26] о существовании двух порогов смачивания. Таким образом, первый (823 К) и второй (1023–1173 К) порог смачивания соответствуют рабочему интервалу температур 672–1073 К в устройстве охлаждения атомного реактора (типа СВБР).

В работе обсуждается конечно-элементная модель взаимодействия жидкометаллического теплоносителя (Pb и Pb55Bi) с материалом теплообменника (сталь 316L). Целью работы является получение оценки растягивающего напряжения,

необходимого для распространения ранее существовавшей трещины, в условиях смачивания в рабочем интервале температур для ядерного реактора 672–1073 К. Предполагается, что трещина распространяется в результате проникновения жидкого металла-теплоносителя в границы зерен, а растягивающее напряжение принимается пропорциональным величине свободной энергии смоченной поверхности.

### МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

За основу в настоящей работе принимается модель “заполнение капилляра” [30], которая описывает взаимодействие ЖМ (Pb и Pb55Bi) с материалом теплообменника (сталь 316L) как динамику двухфазного потока (воздух/ЖМ) в микроканале уравнениями Кана–Хилларда и Навье–Стокса. В методе фазового поля диффузный переходный слой определяется как область, в которой безразмерная переменная фазового поля  $\Phi$  изменяется от  $-1$  до  $1$  и уравнение Кана–Хилларда разбивается на два уравнения:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} + u \nabla \Phi = \nabla \cdot \frac{\gamma \lambda}{\varepsilon^2} \nabla \psi, \quad (1)$$

$$\psi = -\nabla \varepsilon^2 \nabla \Phi + (\Phi^2 - 1) \Phi, \quad (2)$$

где  $u$  – скорость жидкости (м/с),  $\gamma$  – подвижность ( $\text{м}^3 \cdot \text{с} / \text{кг}$ ),  $\lambda$  – плотность энергии границы ЖМ/воздух (Н),  $\varepsilon$  (м) – параметр толщины переходного слоя,  $\psi$  – вспомогательная переменная фазового поля. Коэффициент поверхностного натяжения ЖМ  $\sigma_{lg}$  рассчитывается по уравнению (3):

$$\sigma_{lg} = \frac{2\sqrt{2} \lambda}{3 \varepsilon}, \quad (3)$$

где параметр толщины переходного слоя  $\varepsilon = \frac{h_c}{2}$ ,

$h_c$  – характерный размер сетки в области, проходящей через интерфейс. Объемные доли фаз (фаза 1 – воздух, фаза 2 – ЖМ) определены как:

$$\begin{aligned} V_{f1} &= \frac{1 - \Phi}{2}; \\ V_{f2} &= \frac{1 + \Phi}{2}. \end{aligned} \quad (4)$$

Плотность и вязкость плавно изменяются по границе раздела фаз

$$\rho = \rho_2 + (\rho_1 - \rho_2)V_{f2}; \quad \mu = \mu_2 + (\mu_1 - \mu_2)V_{f2}. \quad (5)$$

В методе фазового поля уравнения Навье–Стокса имеют вид:

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial u}{\partial t} + \rho(u \cdot \nabla)u &= \\ = \nabla \cdot [-pI + \mu(\nabla u + (\nabla u)^T)] + F_{st} &= \rho g \\ \nabla \cdot u &= 0, \end{aligned} \quad (6)$$

где  $\rho$  – плотность ( $\text{кг}/\text{м}^3$ ),  $\mu$  – динамическая вязкость ( $\text{Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2$ ),  $u$  – скорость (м/с),  $p$  – давление (Па),  $g$  – ускорение свободного падения ( $\text{м}/\text{с}^2$ ),  $F_{st}$  – сила поверхностного натяжения, действующая на границе раздела фаз. Вычисление силы поверхностного натяжения производится по формуле (7):

$$F_{st} = G \nabla \Phi, \quad (7)$$

где химический потенциал

$$G = \lambda \left[ -\nabla^2 \Phi + \frac{\Phi(\Phi^2 - 1)}{\varepsilon^2} \right] = \frac{\lambda}{\varepsilon^2} \psi. \quad (8)$$

Как видно из формул (1), (2), (8), поверхностное натяжение в методе фазового поля вычисляется как распределенная сила по границе раздела с использованием только вспомогательной переменной фазового поля  $\psi$ . Такой подход позволяет избежать использования нормали к поверхности и кривизны поверхности, которые сложно представить численно.

Непосредственно рассчитывали величину “отрицательного” давления, обеспечивающего капиллярный эффект  $\Delta P$  (кПа), затем по уравнению Юнга–Лапласа определяли величину поверхностной энергии границы “воздух–жидкий металл”

$$\sigma_{lg} \left( \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} \right), \text{ и по уравнению Юнга} - \sigma_{sl} \left( \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} \right)$$

для микроканала радиусом  $r = 0.15$  мм и высотой  $a = 0.25$  мм. Микроканал ассоциировали с дефектом на поверхности теплообменника (сталь 316L), смачиваемой жидкометаллическим теплоносителем (Pb, Pb55Bi). По уравнению Гриффитса оценили растягивающее напряжение, необходимое для распространения ранее существовавшей трещины длиной  $c = 50$  мкм вдоль ГЗ, –  $S$  (МПа). Считали, что трещина распространяется от смоченной ЖМ стенки микроканала вглубь образца, длина трещины, согласно данным металлографических исследований,  $c = 50$  мкм [22]. В результате моделирования также получен график положения мениска от времени, что позволяет оценить скорость подъема ЖМ в микроканале, определена высота заполнения микроканала  $h$  (мм). Расчеты выполнены для интервала температур от 900 до 1100 К.

Модель “заполнение капилляра” была ранее реализована с использованием пакета программ “Comsol Multiphysics” методами установки уровня и фазового поля для капиллярных потоков воды

**Таблица 1.** Свободная поверхностная энергия единицы площади смоченной ЖМ (Pb, Pb55Bi) поверхности трещины длиной  $c = 50$  мкм в образце стали 316L  $\sigma_{ls}$ , растягивающего напряжения  $S$ , необходимого для распространения ранее существовавшей трещины, скорости подъема жидкости в капилляре  $\beta$  и высоты смоченной ЖМ стенки микроканала  $h$

$T$ , К	$\theta$ , ° [28–29]	$\chi$ , (м·с)/кг [35]	$\Delta P$ , кПа	$\alpha$ , °	$\sigma_{lg}$ , Дж/м <sup>2</sup>	$\sigma_{ls}$ , Дж/м <sup>2</sup>	$S$ , МПа	$\beta$ , мм/с	$h$ , мм
Pb									
900	82	670	0.6	82(88)	0.32	0.11	210	240	0.12
950	75	710	1.5	76(86)	0.47	0.19	276	360	0.16
1000	65	752	2.0	65(85)	0.36	0.22	297	500	0.24
1050	60	813	3.2	60(80)	0.48	0.31	352	520	0.27
1100	52	833	3.5	55(75)	0.46	0.34	369	625	0.32
Pb55Bi									
850	83	833	0.3	83(88)	0.75	0.16	253	200	0.10
900	77	877	1.2	77(86)	0.41	0.16	253	300	0.15
950	70	909	1.5	70(85)	0.33	0.18	268	400	0.20
1000	65	952	2.3	65(80)	0.41	0.24	310	420	0.23
1050	60	990	2.8	60(80)	0.42	0.28	335	500	0.27
1100	52	1020	3.5	55(80)	0.46	0.32	358	670	0.31

и этанола в круглых микроканалах [30, 31]. Пакет программ “Comsol Multiphysics” также использовался в моделировании теплоотвода от круглой трубы с ЖМ (Pb, Pb55Bi) [32]. Моделирование процесса заполнения отверстия жидким металлом (припой) с использованием пакета программ “Comsol Multiphysics” методом фазового поля описано в работах [33, 34]. Следовательно, физическую модель взаимодействия ЖМ (Pb и Pb55Bi) с материалом теплообменника (сталь 316L), реализованную на пакете программ “Comsol Multiphysics” методом фазового поля, можно использовать для оценки величины свободной поверхностной энергии единицы площади, смоченной ЖМ поверхности трещины в образце стали 316L.

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Характеристики модели взаимодействия ЖМ (Pb, Pb55Bi) с материалом теплообменника (сталь 316L) оценили по данным из литературных источников. Для определенных температур  $T$  расплавов Pb и Pb55Bi задавались следующие исходные данные для расчета величины “отрицательного” давления, обеспечивающего капиллярный эффект  $\Delta P$ :  $\theta$  (рад) – угол смачивания ЖМ (Pb, Pb55Bi) поверхности стали 316L [28, 29]; динамическая вязкость и плотность [35]; текучесть ЖМ (Pb, Pb55Bi)  $\chi$  (м·с/кг) как величина обратная динамической вязкости  $\eta$  (Па·с) [35]; свободная поверхностная энергия стальных образцов  $\sigma_{sg}$  [36]; плотность энергии границы ЖМ (Pb, Pb55Bi) /воздух  $\lambda$  [37]. Параметр

толщины переходного слоя  $\epsilon$  примем равным  $6.5 \cdot 10^{-6}$  м. Методом фазового поля было рассчитано положение границы раздела ЖМ/воздух в различные моменты времени, получены графики давления и угла мениска ( $\alpha$ ) для данного момента времени при различных температурах. По графику положения мениска от времени была оценена скорость подъема ЖМ в капилляре  $\beta$  (м/с). Для микроканала радиусом  $r = 0.15$  мм и высотой  $a = 0.25$  мм выполнен расчет скачка давления  $\Delta P$  на границе раздела ЖМ/воздух, который заставляет ЖМ подниматься по капилляру, затем по уравнению Юнга–Лапласа (3) определено  $\sigma_{lg} \left( \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} \right)$ , и по уравнению Юнга (1) –  $\sigma_{sl} \left( \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} \right)$ . В итоге по уравнению Гриффитса (1), считая, что  $\sigma_s$  – свободная поверхностная энергия единицы площади, смоченной ЖМ поверхности трещины, равна  $\sigma_{sl}$ , рассчитали растягивающее напряжение  $S$ , необходимое для распространения ранее существовавшей трещины длиной  $c = 50$  мкм. Модуль Юнга  $E$  стали 316L считали равным  $2 \cdot 10^{11}$  Па.

Расчеты показали, что трещины могут распространяться вглубь образца вдоль ГЗ практически по всей смоченной поверхности микроканала площадью  $h \cdot \pi \cdot r^2$  ( $h$  – высота смоченной стенки). ЖМ заполняет микроканал со скоростью  $\beta = 200$ –500 мм/с (табл. 1). В уравнении Юнга–Лапласа (3) величина контактного угла бралась равной минимальному значению расчетного угла мениска ( $\alpha$ ), отвечающего месту соприкосновения ЖМ

**Таблица 2.** Свободная поверхностная энергия единицы площади смоченной ЖМ (Pb, Pb55Bi) поверхности трещины  $\sigma_{ls}$ , скачок давления  $\Delta P$  на границе раздела ЖМ/газ, растягивающее напряжение  $S$ , необходимое для распространения ранее существовавшей трещины длиной  $c = 50$  мкм в образце стали 316L

$T, K$	$\theta, ^\circ$ [28, 29]	$\sigma_{lg}, Дж/м^2$ [37]	$\sigma_{ls}, Дж/м^2$	$\Delta P, кПа$	$S, МПа$
Pb					
900	82	0.42	0.12	0.78	219
950	75	0.42	0.17	1.45	261
1000	65	0.41	0.24	2.31	310
1050	60	0.41	0.27	2.73	329
1100	52	0.40	0.31	3.28	352
Pb55Bi					
850	83	0.39	0.11	0.63	210
900	77	0.38	0.15	1.14	245
950	70	0.38	0.20	1.73	283
1000	65	0.37	0.22	2.10	297
1050	60	0.37	0.25	2.09	316
1100	52	0.37	0.29	3.04	341

и стенки микроканала. Результаты расчета температурной зависимости скачка давления  $\Delta P$  на границе раздела ЖМ/воздух, межфазного натяжения на границе раздела ЖМ/воздух  $\sigma_{lg}$  и ЖМ/сталь  $\sigma_{ls}$ , растягивающего напряжения  $S$ , необходимого для распространения ранее существовавшей трещины, представлены в табл. 1. Максимальные значения расчетного угла мениска ( $\alpha$ ) в центре капилляра приведены в скобках.

На основании опытных данных [28, 29, 37] для микроканала радиусом  $r = 0.15$  мм выполнили расчет скачка давления  $\Delta P$ (кПа) на границе раздела ЖМ/газ, который заставляет ЖМ подниматься по капилляру, по уравнению Юнга–Лапласа. Зная величину свободной поверхностной энергии на границе ЖМ(Pb, Pb55Bi)/сталь 316L  $\sigma_{sl}$ , оценили величину растягивающего напряжения  $S$ , необходимого для распространения ранее существовавшей трещины длиной  $c = 50$  мкм, по уравнению Гриффитса. Результаты расчета свободной поверхностной энергии  $\sigma_{ls}$ , скачка давления  $\Delta P$ , растягивающего напряжения  $S$ , необходимого для распространения ранее существовавшей трещины, представлены в табл. 2.

Используя модель [13], рассчитали скорость роста трещины:

$$\vartheta = \left( \frac{C_0 D \Omega^2}{k T r} \right) \left( \frac{s_a^2}{2E} - \frac{\sigma_{sl}}{r} \right), \quad (9)$$

где  $C_0$  – равновесная концентрация растворенного вещества (Fe) в ЖМ (Pb, Pb55Bi) для ненапряженной плоской поверхности,  $D$  – коэффициент

диффузии растворенного вещества (Fe) в ЖМ (Pb, Pb55Bi),  $\Omega = 1.17 \times 10^{-29}$  м<sup>3</sup>/ат – атомный объем Fe,  $\sigma_{sl}$  – поверхностная энергия границы ЖМ (Pb, Pb55Bi)/сталь 316L,  $r$  – радиус вершины трещины,  $s_a$  – величина приложенного напряжения на вершине трещины. Считая, что радиус вершины трещины не может быть меньше диаметра атома Fe, а  $s_a$  на вершине трещины не может быть больше  $E$ ,

принимая  $\frac{\sigma_{sl}}{r} \ll \frac{E}{2}$ , уравнение (9) привели к виду:

$$\vartheta \ll \frac{C_0(T) D(T) \Omega^2 E}{2k T d}. \quad (10)$$

Оценили коэффициент диффузии Fe в ЖМ(Pb, Pb55Bi) по формуле Эйнштейна:  $D = \frac{kT}{4\pi\mu r}$ , что позволило оценить скорость роста трещин как:

$$\vartheta \ll \vartheta_0 = \frac{C_0(T) \Omega^2 E}{16\pi\mu r^2}. \quad (11)$$

Используя данные о растворимости Fe в ЖМ (Pb, Pb55Bi)  $C_0(T)$  [38], динамической вязкости расплавов Pb и Pb55Bi [35], рассчитали  $\vartheta_0$  (мм/с) при взаимодействии стали 316L с ЖМ(Pb, Pb55Bi). Результаты расчета  $\vartheta_0$  приведены в табл. 3 и согласуются с литературными данными [38].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Принимается, что механизм ЖМО при взаимодействии расплавов Pb и Pb55Bi со сталью 316L

основан на уменьшении поверхностной энергии на границе раздела твердой и жидкой фаз  $\sigma_{sl}$ , вызванной адсорбцией ЖМ на поверхности трещины (эффект Ребиндера [6]). Адсорбция ЖМ на поверхности трещины приводит к уменьшению критического напряжения  $S$ , необходимого для распространения трещины согласно уравнению Гриффитса [7]. Используя опытные данные о контактном угле смачивания ЖМ (Pb, Pb55Bi) поверхности теплообменника (сталь 316L)  $\theta$  [28, 29], свободной поверхностной энергии стальных образцов  $\sigma_{sg}$  [36] и свободной поверхностной энергии ЖМ (Pb, Pb55Bi)  $\sigma_{lg}$  [37], оценили величину удельной свободной энергии на границе ЖМ/сталь  $\sigma_{sl}$  по уравнению Юнга.

Сравнение величин скачка давления  $\Delta P$  на границе раздела ЖМ/газ, оцененное по данным эксперимента [28, 29, 37] (табл. 2), согласуется с результатами компьютерного моделирования с использованием пакета программ “Comsol Multiphysics” (табл. 1) для всего интервала температур. Обращает внимание, что механическое напряжение, необходимое для распространения ранее существовавшей трещины, близко к верхнему пределу интервала упругой работы для деталей из стали  $S = 200$  МПа и согласуется по порядку величины с опытными данными о величине предела прочности стали Т91 в среде расплава Pb55Bi при 773 К  $\sigma_g = 430$  МПа [20]. Установленное опытным путем уменьшение предела прочности стали Т91, смоченной расплавом Pb55Bi при увеличении температуры от 200 до 500°C от 640 до 490 МПа [20], также согласуется с результатами расчета (табл. 1, 2).

Результаты EBSD-изучения кристаллического строения образцов стали, содержащих дефекты (несплошности) размером ~50 мкм, показали наличие вблизи них локальных механических напряжений по картам фактора Шмида [39, 40]. Следовательно, дефекты поверхности теплообменника типа “рисок/надрезов” будут местами наиболее вероятного появления зернограничных трещин при контакте с ЖМ и быть причиной ЖМО. Физическая модель взаимодействия ЖМ (Pb, Pb55Bi) с материалом теплообменника (сталь 316L) не противоречит механизму ЖМО, который предполагает причиной ЖМО эмиссию дислокаций, вызванную адсорбцией ЖМ в вершине трещины [11, 12].

Увеличение скорости образования трещин с ростом температуры (табл. 3) подтверждается экспериментальными данными [38]. Таким образом, физическая модель взаимодействия ЖМ (Pb, Pb55Bi) с материалом теплообменника (сталь 316L) не противоречит механизму ЖМО, описанному в работе [13].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанная модель взаимодействия расплавов Pb и Pb55Bi со сталью 316L и реализованная

**Таблица 3.**  $\vartheta_0 \cdot 10^{-4}$  (мм/с) при взаимодействии стали 316L с ЖМ (Pb, Pb55Bi), рассчитанная на основе модели [13] по уравнению (11)

$T, K$	900	950	1000	1050	1100
Pb	179.2	344.1	615.8	1059.2	1440.6
Pb55Bi	234.3	437.9	780.1	1324.0	1768.8

с использованием пакета программ “Comsol Multiphysics” методом фазового поля, позволила оценить величину свободной поверхностной энергии смоченной ЖМ поверхности трещины  $\sigma_{ls}$  для рабочего интервала температур 900–100 К устройств охлаждения атомного реактора (типа СВБР). В интервале температур 900–1100 К жидкий металл (Pb и Pb55Bi) смачивает поверхность стали 316L, и эффектом жидкометаллического охрупчивания нельзя пренебречь. Предполагая, что трещина распространяется в результате смачивания границ зерен жидким металлом, рассчитали растягивающее напряжение  $S$ , необходимое для распространения трещины длиной  $c = 50$  мкм от дефекта на поверхности теплообменника в виде риски глубиной 0.15 мм. Получили  $S = 253 \div 358$  и  $S = 210 \div 369$  МПа при взаимодействии расплавов Pb55Bi и Pb со сталью 316L соответственно. Полученные значения  $S$  близки к верхнему пределу интервала упругой работы деталей из стали – 200 МПа, а также к пределу прочности реакторной стали Т91 в среде расплава Pb55Bi при 773 К  $\sigma_g = 430$  МПа, что позволяет предположить возможность разрушения теплообменника. Следовательно, дефект поверхности теплообменника из стали 316L в виде риски глубиной 0.15 мм может быть причиной выхода из строя устройств охлаждения атомного реактора (типа СВБР) из-за эффекта жидкометаллического охрупчивания.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Уральского федерального университета 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 заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gong X., Short M.P., Auger T., Charalampopoulou E., Lambrinou K.* Environmental degradation of structural materials in liquid lead- and lead-bismuth eutectic-cooled reactors // *Progress in Materials Science*. 2022. V. 126. P. 100920. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2022.100920>
2. *Gorse D., Thierry Auger, J.-B. Vogt et al.* Influence of liquid lead and lead–bismuth eutectic on tensile, fatigue and creep properties of ferritic/martensitic and austenitic steels for transmutation systems // *Journal of Nuclear Materials*. 2011. V. 415. P. 284–292. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.04.047>
3. *Fernandes P.J.L., Jones D.R.H.* Mechanisms of liquid metal induced embrittlement // *International Materials Reviews*. 1997. V. 42. № 6. P. 251–261. <https://doi.org/10.1179/imr.1997.42.6.251>
4. *Rehbinder P.A., Shchukin E.D.* Surface phenomena in solids during deformation and fracture processes // *Progress in Surface Science*. 1972. V. 3. Part 2. P. 97–188. [https://doi.org/10.1016/0079-6816\(72\)90011-1](https://doi.org/10.1016/0079-6816(72)90011-1)
5. *Шукин Е.Д., Савенко В.И., Малкин А.И.* Влияние поверхностно-активной среды на механическую устойчивость и повреждаемость поверхности твердого тела. Обзор. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2013. Т. 49. № 1. С. 44–61. <https://doi.org/10.7868/S0044185613010105>
6. *Малкин А.И.* Закономерности и механизмы эффекта Ребиндера // *Коллоидный журнал*. 2012. Т. 74. № 2. С. 239–256.
7. *Griffith A.A.* The phenomena of rupture and flow in solids // *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*. 1921. V. 221. P. 163–198. <https://doi.org/10.1098/rsta.1921.0006>
8. *Roth M.C., Weatherly G.C., Miller W.A.* The temperature dependence of the mechanical properties of aluminum alloys containing low-melting-point inclusions // *Acta Metallurgica*. 1980. V. 28. № 7. P. 841–853. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(80\)90102-9](https://doi.org/10.1016/0001-6160(80)90102-9)
9. *Stoloff N.S., Johnston T.L.* Crack propagation in a liquid metal environment // *Acta Metallurgica*. 1963. V. 11. № 4. P. 251–256. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(63\)90180-9](https://doi.org/10.1016/0001-6160(63)90180-9)
10. *Westwood A.R.C., Kamdar M.H.* Concerning liquid metal embrittlement, particularly of zinc monocrystals by mercury // *Philos. Mag. A*. 1963. V. 8. № 89. P. 787–804. <https://doi.org/10.1080/1478643630821383>
11. *Lynch S.P.* Metal induced embrittlement of ductile materials and dislocation emission from crack tips // *Scripta Metallurgica*. 1984. V. 18. № 85. P. 509–513. [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(84\)90431-9](https://doi.org/10.1016/0036-9748(84)90431-9)
12. *Lynch S.P.* Metallographic contributions to understanding mechanisms of environmentally assisted crack-  
ing // *Metallography*. 1989. V. 23. № 2. P. 147–171. [https://doi.org/10.1016/0026-0800\(89\)90016-5](https://doi.org/10.1016/0026-0800(89)90016-5)
13. *Robertson W.M.* Propagation of a crack filled with liquid metal // *Trans. Met. Soc. AIME*. 1966. V. 236. P. 1478–1482.
14. *Glickman E.* On the role of stress, strain and diffusion in dissolution–condensation mechanism of liquid metal embrittlement // *Defect and Diffusion Forum*. 2007. V. 264. P. 141–149. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.264.141>
15. *Субботин В.И., Ивановский М.Н., Арнольдов М.Н.* Физико-химические основы применения жидкометаллических теплоносителей. М.: Атомиздат, 1970. 296 с.
16. *Tian S., Zhang J., Wang Y., Ma Y., Wang W.* Influence of high-density electropulsing treatment on the interface corrosion characteristics of 316L steel in lead-bismuth eutectic at 823 K. *E3S Web of Conferences*. 2019. V. 136. P. 06022. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/201913606022>
17. *G. Muller, Heinzl A., Konys J. et al.* Results of steel corrosion tests in flowing liquid Pb/Bi at 420–600°C after 2000 h // *Journal of Nuclear Materials*. 2002. V. 301. № 1. P. 40–46. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(01\)00725-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(01)00725-5)
18. *Hadjem-Hamouche Z., Auger T., Guillot I.* Temperature effect in the maximum propagation rate of a liquid metal filled crack: The T91 martensitic steel/lead–bismuth eutectic system // *Corrosion Science*. 2009. V. 51. № 11. P. 2580–2587. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.06.049>
19. *Kalkhof D., Grosse M.* Influence of PbBi environment on the low-cycle fatigue behavior of SNS target container materials // *Journal of Nuclear Materials*. 2003. V. 318. P. 143–150. [https://doi.org/10.1016/s0022-3115\(03\)00015](https://doi.org/10.1016/s0022-3115(03)00015)
20. *Di Gabriele F., Doubkova A., Hojna A.* Investigation of the sensitivity to EAC of steel T91 in contact with liquid LBE // *Journal of Nuclear Materials*. 2008. V. 376. № 3. P. 307–311. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.02.029>
21. *Proriol I.S., Vogt J.-B.* Liquid metal embrittlement sensitivity of the T91 steel in lead, in bismuth and in lead bismuth eutectic // *Journal of Nuclear Materials*. 2020. V. 531. P. 152021. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152021>
22. *Hui J., Zhang B., Liu W., Wang B.* Complex segregation and fracture mechanisms at interfaces in liquid metal embrittlement and corrosion // *SSRN Electronic Journal*. 2022. <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4123025>
23. *Ростокер У., Мак-Когги Дж., Маркус Г.* Хрупкость под действием жидких металлов. М: Издательство иностранной литературы, 1962. 192 с.
24. *Камдар М.Х.* Жидкометаллическое охрупчивание. В кн.: Охрупчивание конструкционных

- сталей и сплавов (под ред. Брайента К.Л. и Бенерджи С.К.). М.: Металлургия, 1988. с. 333–423.
25. *Zhu H., Du X., Liu X., Yan T., Li X., Wang Y., Qi M., Tu X.* Wetting behavior of LBE on corroded candidate LFR structural materials of 316L, T91 and CLAM // *Materials*. 2022. V. 15. № 3. P. 102. <https://doi.org/10.3390/ma15010102>
  26. *Protsenko P., Eustathopoulos N.* Surface and grain boundary wetting of Fe based solids by molten Pb and Pb-Bi eutectic // *Journal of Materials Science*. 2005. V. 40. № 9–10. P. 2383–2387. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-1963-2>
  27. *Zhang J., Li N.*, Analysis on liquid metal corrosion–oxidation interactions // *Corrosion Science*. 2007. V. 49. № 11. P. 4154–4184. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.05.012>
  28. *Кашежев А.З., Понежев М.Х., Созаев В.А., Хасанов А.И., Мозговой А.Г.* Экспериментальное исследование смачивания реакторных сталей расплавленным свинцом и висмутом // *Теплофизика высоких температур*. 2010. Т. 48. № 5. С. 793–796.
  29. *Кашежев А.З., Понежев М.Х., Созаев В.А., Мозговой А.Г.* Смачиваемость новых реакторных сталей тяжелым жидкометаллическим теплоносителем на основе свинец-висмутовой эвтектики // *Физикохимия поверхности и защита металлов*. 2010. № 6. С. 27–33.
  30. *Tahmasebipour M., Vafaie A.* Capillary driven two-phase flow dynamics in nonpatterned and patterned microchannels // *International Journal of Automotive and Mechanical Engineering*. 2019. V. 16. № 1. P. 6386–6401. <https://doi.org/10.15282/ijame.16.1.2019.21.0483>
  31. *Vamshad A., Nikfarjam A., Sabour H M., Raji H.* Theoretical and numerical investigation of liquid–gas interface location of capillary driven flow during the time throughout circular microchannels // *5th RSI International Conference on Robotics and Mechatronics (ICRoM)*, Tehran, Iran. 2017. P. 432–438. <https://doi.org/10.1109/ICRoM.2017.8466144>
  32. *Sandeep K.T., Sahu S., Chaudhari V., Bhattacharyay R., Kumar E.R.* thermal hydraulic study for heavy liquid metal flows using COMSOL multi-physics // *Excerpt from the Proceedings of the 2012 COMSOL Conference in Bangalore*.
  33. *Yu C.-N., Lazaridis K., Wu Y., Voroshilov E., Krivilyov M.D., Mesarovic S.D., Sekulic D.P.* Filling a hole by capillary flow of liquid metal—equilibria and instabilities // *Physics of Fluids*. 2021. V. 33. № 3. P. 034109. <https://doi.org/10.1063/5.0039718>
  34. *Lazaridis K., Wu Y., Krishna S.K.M., Yu C.-N., Krivilyov M.D., Sekulic D.P., Mesarovic S.D.* Contact angle ageing and anomalous capillary flow of a molten metal // *Physics of Fluids*. 2022. V. 34. № 11. P. 112117. <https://doi.org/10.1063/5.0123707>
  35. *Александров А.А., Орлов К.А., Очков В.Ф.* Теплофизические свойства рабочих веществ теплоэнергетики: Интернет-справочник. М.: Издательский дом МЭИ, 2009. 224 с.
  36. *Зинина А.П., Пиманов В.В.* Влияние поверхностной энергии металлических образцов на прочность клеевых соединений // *Изв. МГТУ “МАМИ”*. 2011. № 2. С. 127–130.
  37. *Кашежев А.З., Кутуев Р.А., Понежев М.Х., Созаев В.А., Хасанов А.И.* Политермы плотности и поверхностного натяжения сплавов на основе свинца // *Известия РАН. Серия физическая*. 2012. Т. 76. № 6. С. 881–883.
  38. *Ersoy F., Verbeken K., Gavrilov S.* Influence of displacement rate and temperature on the severity of liquid metal embrittlement of T91 steel in LBE // *Materials Science & Engineering A*. 2021. V. 800. P. 140259. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.140259>
  39. *Чезганов Д.С., Чикова О.А., Боровых М.А.* Влияние термической обработки на кристаллическое строение деформированных образцов хромомарганцовистой стали // *Физика металлов и металловедение*. 2017. Т. 118. № 9. С. 902–908. <https://doi.org/10.7868/S0015323017090030>
  40. *Боровых М.А., Чикова О.А., Вьюхин В.В.* Изучение кристаллического строения стали 32Г1, 32Г2 И 35ХГФ методом EBSD-анализа // *Черные металлы*. 2017. № 12. С. 61–65.

Свидетельство о регистрации средства массовой информации  
№ 0110217 от 8 февраля 1993 г., выдано Министерством печати и информации Российской Федерации

---

Подписано к печати	г.	Дата выхода в свет	г.	Формат $60 \times 88 \frac{1}{8}$	Усл. печ. л.	Уч.-изд. л.
		Тираж	экз.	Зак.	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-039-24: 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

16+

**Журналы РАН, выходящие в свет на русском языке**

- Автоматика и телемеханика  
 Агрохимия  
 Азия и Африка сегодня  
 Акустический журнал  
 Астрономический вестник. Исследования солнечной системы  
 Астрономический журнал  
 Биологические мембраны  
 Биология внутренних вод  
 Биология моря  
 Биоорганическая химия  
 Биофизика  
 Биохимия  
 Ботанический журнал  
 Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук  
 Вестник древней истории  
 Вестник Российской академии наук  
 Вестник российской сельскохозяйственной науки  
 Водные ресурсы  
 Вопросы истории естествознания и техники  
 Вопросы ихтиологии  
 Вопросы языкознания  
 Вулканология и сейсмология  
 Высокомолекулярные соединения. Серия А  
 Высокомолекулярные соединения. Серия Б  
 Высокомолекулярные соединения. Серия С  
 Генетика  
 Геология рудных месторождений  
 Геомагнетизм и аэронавигация  
 Геоморфология и палеогеография  
 Геотектоника  
 Геохимия  
 Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геоэкология  
 Государство и право  
 Дефектоскопия  
 Дифференциальные уравнения  
 Доклады Российской академии наук. Математика, информатика, процессы управления  
 Доклады Российской академии наук. Науки о жизни  
 Доклады Российской академии наук. Науки о Земле  
 Доклады Российской академии наук. Физика, технические науки  
 Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах  
 Журнал аналитической химии  
 Журнал высшей нервной деятельности им. И.П. Павлова  
 Журнал вычислительной математики и математической физики  
 Журнал неорганической химии  
 Журнал общей биологии  
 Журнал общей химии  
 Журнал органической химии  
 Журнал прикладной химии  
 Журнал физической химии  
 Журнал эволюционной биохимии и физиологии  
 Журнал экспериментальной и теоретической физики  
 Записки Российского минералогического общества  
 Зоологический журнал  
 Известия Российской академии наук. Механика жидкости и газа  
 Известия Российской академии наук. Механика твердого тела  
 Известия Российской академии наук. Серия биологическая  
 Известия Российской академии наук. Серия географическая  
 Известия Российской академии наук. Серия литературы и языка  
 Известия Российской академии наук. Серия физическая  
 Известия Российской академии наук. Теория и системы управления  
 Известия Российской академии наук. Физика атмосферы и океана  
 Известия Российской академии наук. Энергетика  
 Известия Русского географического общества  
 Исследование Земли из Космоса  
 Кинетика и катализ  
 Коллоидный журнал  
 Координационная химия  
 Космические исследования  
 Кристаллография  
 Латинская Америка  
 Лёд и Снег  
 Лесоведение  
 Литология и полезные ископаемые  
 Мембраны и мембранные технологии  
 Металлы  
 Микология и фитопатология  
 Микробиология  
 Микроэлектроника  
 Молекулярная биология  
 Нейрохимия  
 Неорганические материалы  
 Нефтехимия  
 Новая и новейшая история  
 Общественные науки и современность  
 Общество и экономика  
 Океанология  
 Онтогенез  
 Палеонтологический журнал  
 Паразитология  
 Петрология  
 Письма в Астрономический журнал  
 Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики  
 Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования  
 Почвоведение  
 Приборы и техника эксперимента  
 Прикладная биохимия и микробиология  
 Прикладная математика и механика  
 Проблемы Дальнего Востока  
 Проблемы машиностроения и надежности машин  
 Проблемы передачи информации  
 Программирование  
 Психологический журнал  
 Радиационная биология. Радиоэкология  
 Радиотехника и электроника  
 Радиохимия  
 Расплавы  
 Растительные ресурсы  
 Российская археология  
 Российская история  
 Российская сельскохозяйственная наука  
 Российский физиологический журнал им. И.М. Сеченова  
 Русская литература  
 Русская речь  
 Сенсорные системы  
 Славяноведение  
 Современная Европа  
 Социологические исследования  
 Стратиграфия. Геологическая корреляция  
 США и Канада: экономика, политика, культура  
 Теоретические основы химической технологии  
 Теплофизика высоких температур  
 Успехи современной биологии  
 Успехи физиологических наук  
 Физика Земли  
 Физика и химия стекла  
 Физика металлов и металловедение  
 Физика плазмы  
 Физикохимия поверхности и защита материалов  
 Физиология растений  
 Физиология человека  
 Химическая физика  
 Химия высоких энергий  
 Химия твердого топлива  
 Цитология  
 Человек  
 Экология  
 Экономика и математические методы  
 Электрохимия  
 Энтомологическое обозрение  
 Этнографическое обозрение  
 Ядерная физика