

ISSN 0023-2912

Том 86, Номер 3

Май - Июнь 2024



# КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ



НАУКА

— 1727 —

# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

**Том 86, номер 3, 2024**

---

---

Влияние условий приложения сдвиговой нагрузки на измеряемую прочность адгезии льда к супергидрофобным поверхностям <i>К.А. Емельяненко, А.М. Емельяненко, Л.Б. Бойнович</i>	305
Процессы самоорганизации и гелеобразования в цистеин-серебряном растворе с участием хитозана и электролита <i>Г.Р. Зеников, С.Д. Хижняк, А.И. Иванова, П.М. Пахомов</i>	317
К теории динамической восприимчивости мягких магнитных коллоидов <i>А.Ю. Зубарев, Л.Ю. Исакова, А.Ю. Мусихин</i>	329
Взаимодействие ультрамалых наночастиц золота с жидкокристаллическими микрочастицами ДНК: разрушение vs стабилизация <i>М.А. Колыванова, М.А. Климович, Е.М. Шишмакова, А.А. Маркова, О.В. Дементьева, В.М. Рудой, В.А. Кузьмин, В.Н. Морозов</i>	344
Кинетика сорбции свинца из водных растворов на наноструктурированном криогеле, модифицированном органическими полимерами <i>Т.С. Кузнецова, А.Е. Бураков, О.А. Ананьева, И.В. Буракова, А.Е. Меметова, В.О. Яркин, А.Г. Ткачев</i>	357
Феноменологическое описание взаимосвязи “структура – свойство” отвердителей эпоксидных олигимеров по спектрам внутреннего трения <i>В.А. Ломовской, С.А. Шатохина, И.Д. Симонов-Емельянов</i>	368
Связывание флуоресцеина хитозаном и полиэлектролитным комплексом на его основе в водных растворах <i>Г.М. Миргалеев, С.В. Шилова</i>	379
Параметры предельно тонкого поверхностного слоя жидкого аргона <i>В.С. Саввин</i>	390
Оценка толщины фронта плавления льда, основанная на исследовании кинетики таяния ледяных шаров в воздухе <i>И.С. Степанов, Л.И. Будаева, С.В. Степанов</i>	397

---

---

УДК 539.612:624.143.3

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРИЛОЖЕНИЯ СДВИГОВОЙ НАГРУЗКИ НА ИЗМЕРЯЕМУЮ ПРОЧНОСТЬ АДГЕЗИИ ЛЬДА К СУПЕРГИДРОФОБНЫМ ПОВЕРХНОСТЯМ

© 2024 г. К. А. Емельяненко<sup>1</sup>\*, А. М. Емельяненко<sup>1</sup>, Л. Б. Бойнович<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

\*e-mail: emelyanenko.kirill@mail.ru

Поступила в редакцию 07.10.2023

После доработки 30.10.2023

Принята к публикации 02.11.2023

Несмотря на значительный интерес исследователей, обледенение летательных аппаратов, автотранспорта, судов и оборудования при морской нефтедобыче остается актуальной проблемой. В данной работе рассматриваются факторы, способствующие снижению прочности контакта льда с поверхностью при приложении сдвиговой нагрузки. Основное внимание уделено изучению влияния скорости изменения сдвиговых напряжений на разрушение межфазного контакта льда с супергидрофобными покрытиями. Для измерения прочности адгезионного контакта в условиях контролируемого изменения приложенной нагрузки использовалась методика, основанная на отрыве льда с поверхности под действием центробежной силы. Исследование проводилось для больших ансамблей образцов в диапазоне температур от  $-5$  до  $-20^{\circ}\text{C}$ , что позволило качественно оценить влияние квазижидкого слоя и эффекта Ребиндера на понижение сдвиговой адгезионной прочности. Полученные результаты свидетельствуют о том, что разрушение контакта льда с супергидрофобным покрытием происходит по смешанному вязко-хрупкому механизму. При этом при снижении температуры или увеличении скорости возрастания нагрузки происходит переход от вязкого к хрупкому разрушению. Эти результаты указывают на потенциальное ускорение сбрасывания льда при увеличении скорости изменения сдвиговых напряжений.

*Ключевые слова:* льдофобность, супергидрофобность, сдвиговая адгезионная прочность, динамическая нагрузка, вязко-хрупкое разрушение

DOI: 10.31857/S0023291224030012, EDN: VMUYQH

### ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на значительные усилия исследователей, работающих в области физики атмосферного обледенения и технологии создания противообледенительных покрытий, проблема дальнейшего совершенствования защиты от атмосферного обледенения остается достаточно острой. По-прежнему регулярно появляется информация об авиационных происшествиях, связанных с обледенением летательных аппаратов и их аппаратуры. Обледенение лобовых стекол и конструктивных частей автотранспорта значительно усложняет работу персонала в странах с холодным климатом и в ряде случаев приводит к сбою работы транспорта и повышению аварийности. В судоходстве и при морской нефтедобыче те же проблемы вызывают, с одной стороны, значительные экономические потери, с другой, также приводят к авариям с человеческими жертвами. Исследования последних

лет позволили выделить ряд факторов, способствующих снижению накопления льда на твердых поверхностях и определить основные характеристики поверхностей, позволяющих снизить степень обледенения материала в различных условиях открытой атмосферной эксплуатации.

Одной из таких важнейших характеристик является адгезия льда к исследуемой поверхности [1, 2]. В общем случае работа, которую необходимо затратить на отрыв льда, имеющего некоторую площадь контакта с твердой поверхностью, может значительно превышать работу, затрачиваемую на отрыв капли переохлажденной жидкости с той же площадью контакта [1, 2]. При этом практически невозможно разорвать контакт лед – подложка в обратимом процессе. В связи с этим адгезию льда характеризуют не работой адгезии, а прочностью адгезионного контакта или силой, необходимой для сдвига льда относительно первоначального

положения. Факторы, которые влияют на прочность адгезионного контакта льда к различным материалам, были детально рассмотрены в наших недавних обзорах [1, 2], и мы не будем здесь на них останавливаться. Отметим лишь, что одним из наиболее эффективных методов снижения прочности адгезионного контакта между материалом и льдом является применение супергидрофобных покрытий. Здесь причиной значительного снижения прочности адгезионного контакта является резкое снижение площади реального контакта между твердой подложкой и льдом, при условии сохранения гетерогенного режима смачивания. Например, если рекалесцентный этап кристаллизации водной фазы на супергидрофобной поверхности происходит в отсутствие значительного пересыщения паров в атмосфере вокруг льда, наблюдается гетерогенный режим смачивания поверхности льдом. Это способствует сохранению реальной площади контакта лед – подложка на уровне процентов от кажущейся контактной площади подо льдом [3].

Кроме того, гидрофобные поверхности характеризуются слабым межмолекулярным взаимодействием и с водой, и со льдом, что, в свою очередь, снижает локальную прочность адгезионного контакта льда с подложкой в местах реального контакта льда с твердым телом. При умеренно низких температурах окружающей среды между льдом и гидрофобной твердой поверхностью формируется квазижидкая водная прослойка, выполняющая роль смазки при сдвиговом удалении льда [1].

Наконец, при определенных термодинамических условиях льдообразование происходит в двухэтапном процессе, когда на первом этапе формируются капли переохлажденной воды, а на втором этапе происходит их кристаллизация. В такой ситуации, благодаря большому углу смачивания водой, прилегающий к большому телу слой льда оказывается разуплотненным из-за формы кристаллизирующихся капель и большой доли воздуха, остающегося между каплями с выпуклой поверхностью. Конечно, дальнейшее формирование льда уже поверх первого слоя кристаллизовавшейся воды вызовет уплотнение льда, однако ближайший к поверхности слой по-прежнему будет оставаться разуплотненным, и, следовательно, его адгезия к поверхности с водоотталкивающими свойствами будет понижена.

Здесь следует подчеркнуть, что хотя данные по величинам прочности адгезионного контакта, полученные в разных лабораториях для одного и того же материала, указывают на низкую адгезию льда к супергидрофобным материалам, сами величины прочности адгезионного контакта могут отличаться на порядки величины. Так, при температуре образования и отрыва льда  $T = -10^\circ\text{C}$  в процессе сдвигового отрыва прочность адгезии льда к супергидрофобным покрытиям с большими углами

смачивания может варьироваться в очень широких пределах от 250 до 0.5 кПа [4–8]. Как многократно обсуждалось в литературе [9–14], наблюдаемые расхождения в экспериментально измеренных значениях могут быть связаны с рядом факторов. К таким факторам относятся условия формирования льда, влияющие на его морфологию, размер образующихся кристаллитов, время, прошедшее от момента кристаллизации льда до измерения адгезии, особенности метода, используемого для измерения прочности адгезионного контакта.

Если исследуется прочность контакта льда с полимерной пленкой, то материальные (модуль Юнга, температура стеклования и т.д.) и геометрические параметры пленки (толщина) также имеют значительное влияние на измеряемую прочность адгезионного контакта при сдвиге [15]. Однако недавние исследования [15] показали, что значительное влияние на измеряемую прочность контакта оказывает и скорость приложения сдвиговой нагрузки. Так, при фиксированной  $T = -10^\circ\text{C}$  и толщине пленки эластомера Sylgard 184 изменение скорости движения толкателя, сдвигающего ледяной цилиндр с поверхности пленки с нарушением адгезионного контакта лед – эластомер, с 0.1 до 0.025 мм/с приводит к снижению измеряемой прочности адгезионного контакта на 15–42%.

В связи с обнаруженной в работе [15] зависимостью прочности адгезионного контакта льда с полимерными пленками от скорости приложения сдвиговой нагрузки представляется важным оценить роль этого фактора также для прочности адгезионного контакта с супергидрофобными поверхностями. В данной работе будут представлены результаты таких исследований с применением установки [6], использующей центробежную силу для разрушения адгезионного контакта льда с супергидрофобным покрытием. Будет показано, что при различных температурах эксперимента наблюдается универсальное явление зависимости величины прочности адгезионного контакта от углового ускорения вращающегося на центрифуге льда. Наблюдаемый эффект имеет большое значение для объяснения поведения противобледенительных покрытий при различных скоростях воздушного потока с переохлажденным водным аэрозолем, многократно упоминаемого в литературе [16–18].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Как отмечалось выше, исследование сдвиговой прочности адгезионного контакта льда в данной работе проводилось с применением недавно разработанной нами установки [6]. Установка позволяет в условиях точного контроля температуры и влажности окружающей среды как в момент формирования льда, так и в момент его отрыва, в одном эксперименте определять адгезию к тестируемому

поверхностям одновременно для 24 образцов льда. Супергидрофобные образцы из алюминиевого сплава Д16 имели размеры  $60 \times 10 \times 3$  мм. Методика изготовления супергидрофобных покрытий на алюминиевом сплаве, основанная на лазерном текстурировании поверхности с последующим осаждением  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  из паров, была детально описана в нашей работе [6]. Углы смачивания изготовленных образцов исследовались по методике [19] с применением цифровой обработки изображения сидящей капли [20], углы скатывания определялись на установке, описанной в [21].

Остановимся вкратце на процедуре измерений прочности адгезионного контакта льда к исследуемым образцам. Двенадцать образцов, каждый из которых имел по два участка для формирования столбика льда и измерения его адгезии к образцу, закреплялись по периметру вращающегося диска, размещенного в климатической камере. На каждый из участков помещалась полипропиленовая втулка с открытым верхом, в которую при комнатной температуре заливало 250 мкл деионизированной воды. Гидрофобные свойства втулки и супергидрофобное состояние подложки обеспечивали герметичность пространства внутри втулки, так что залитая во втулку вода не вытекала за счет капиллярного давления в зазоре между втулкой и подложкой. Площадь контакта льда с супергидрофобной поверхностью в такой втулке составляла  $6.36 \times 10^{-5}$  м<sup>2</sup>. Всего в одном эксперименте использовалось 24 втулки, определение моментов отрыва которых оказывалось возможным благодаря стробоскопическому типу освещения вращающихся образцов [6]. Температуру в климатической камере понижали до  $-27^\circ\text{C}$ , выдерживали до момента кристаллизации воды, далее температуру поднимали до целевой для конкретного эксперимента. Отметим, что для многочисленных проведенных нами экспериментов моменты кристаллизации воды в разных втулках отличались не более, чем на семь минут.

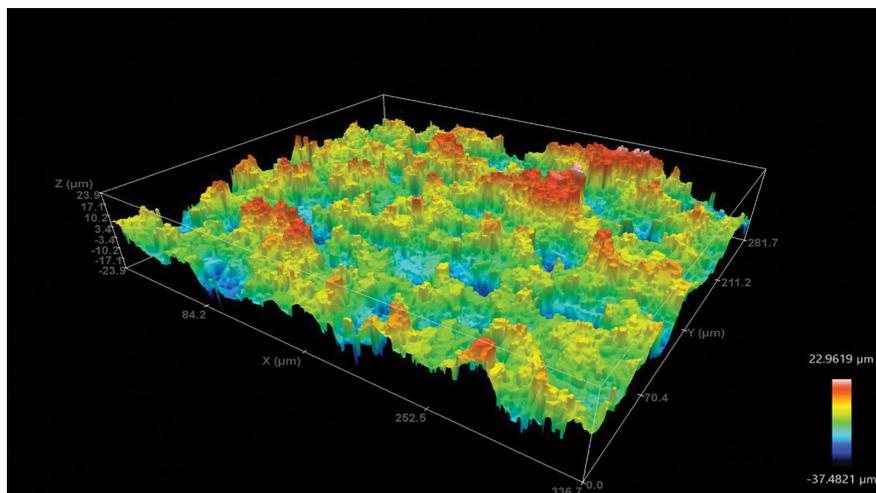
После достижения целевой температуры образцы выдерживались при фиксированной температуре в течение 2 часов. Такой двухэтапный процесс кристаллизации позволял быстро кристаллизовать воду при низких отрицательных температурах даже на супергидрофобной подложке. Напомним здесь, что супергидрофобное состояние твердых поверхностей приводит к значительной, до многих десятков часов, задержке кристаллизации воды при температурах  $T > -15^\circ\text{C}$ , однако дальнейшее понижение температуры до  $-20^\circ\text{C}$  снижает время задержки кристаллизации уже до десятков минут [2]. Именно это обстоятельство и было причиной двухэтапного процесса кристаллизации при необходимости исследовать особенности отрыва льда от супергидрофобных подложек при не

очень низких отрицательных температурах. Последующая длительная выдержка при целевой температуре позволяла в значительной степени решить две задачи. Это возможность достичь релаксации напряжений, возникающих на межфазной границе лед – супергидрофобное покрытие в процессе кристаллизации при сильных переохлаждениях [22, 23] и снижение площади контакта лед – подложка за счет сублимации метастабильных ледяных мостиков, формирующихся во впадинах рельефа покрытия на рекалесцентной стадии кристаллизации [6].

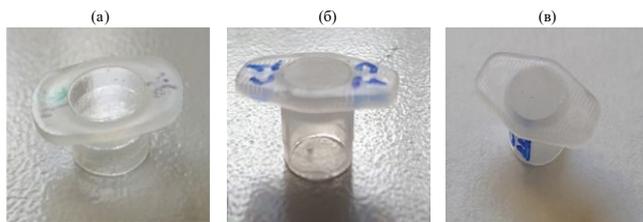
В момент отрыва втулки со льдом от поверхности вращающегося образца суммарная сила, действующая со стороны образца на подложку, определяется суммой тангенциального и нормального ускорений. Отметим, что нормальное ускорение определяет центробежную силу  $F_c$ , приложенную к единице массы втулки. При малых угловых ускорениях, когда тангенциальная составляющая силы много меньше нормальной составляющей, именно центробежная сила будет определять сдвиговую прочность адгезионного контакта. При этом знание тангенциального ускорения вращения диска с образцами и определение частот вращения центрифуги, при которых происходит отрыв каждого из образцов, позволяет определить полное значение сдвиговой прочности адгезионного контакта со льдом для каждого из образцов. При анализе результатов эксперимента в данной работе учитывались только те значения, которые соответствовали отрыву образцов по межфазной границе. Случаи когезионного разрушения ледяного столбика не принимались в расчет. Пример обработки данных эксперимента приведен в Приложении. Многочисленные экспериментальные исследования показали, что механическое поведение льда зависит от скорости деформации как в объеме [24–27], так и на межфазной границе [13, 28]. На используемой нами установке скорость приложения нагрузки определяется угловым ускорением центрифуги, которое задается перед каждым экспериментом. Для подтверждения зависимости измеряемой сдвиговой прочности адгезионного контакта от скорости приложения нагрузки к межфазному контакту измерения проводились при различных угловых ускорениях центрифуги с ледяными образцами на супергидрофобных подложках в интервале значений ускорения  $0.27\text{--}19.5$  рад/с<sup>2</sup>. Во всех экспериментах, проводимых при трех температурах ( $-5$ ,  $-10$  и  $-20^\circ\text{C}$ ), влажность внутри климатической камеры поддерживалась в интервале значений  $\text{RH} = 45\text{--}60\%$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Типичная морфология поверхности супергидрофобных образцов, используемых в данном исследовании, представлена на рис. 1. Обработка



**Рис. 1.** Изображение профиля поверхности супергидрофобного образца, полученное с применением конфокального микроскопа.



**Рис. 2.** Образцы льда во втулках после отрыва от гладкой гидрофобной (а) и супергидрофобной (б, в) поверхностей.

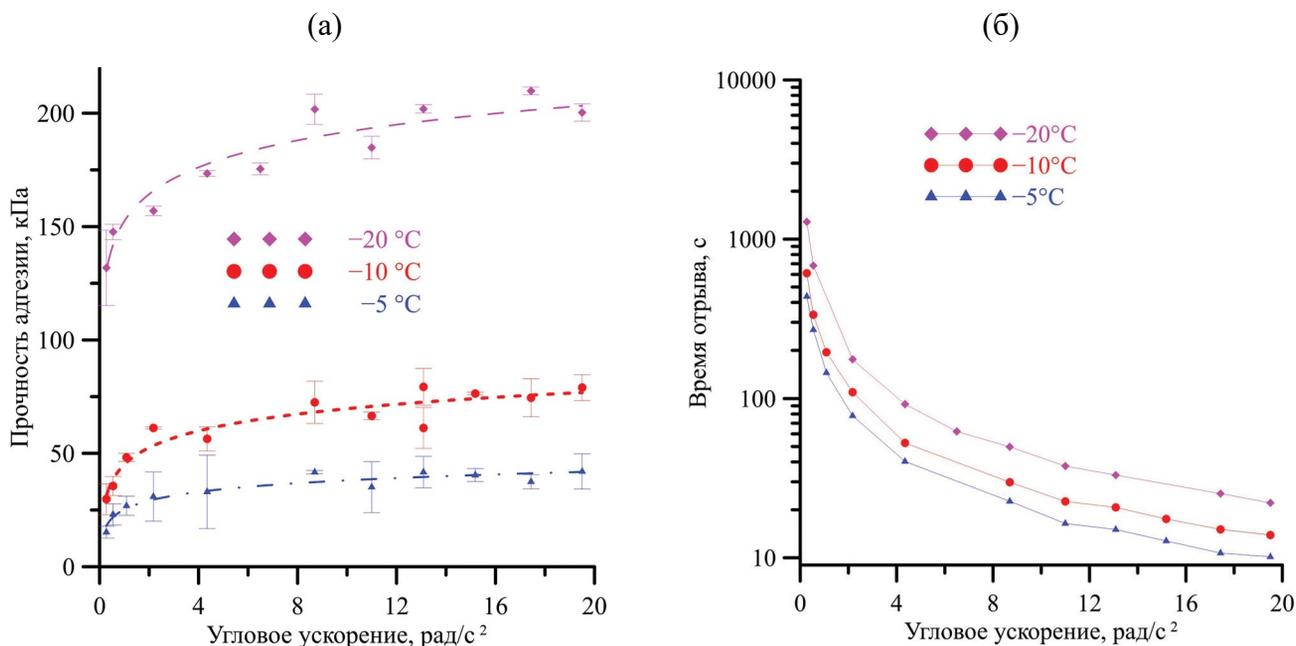
изображений, полученных с применением конфокального микроскопа, дает следующие параметры шероховатости поверхности, согласно ISO 25179:  $S_{ratio} = 3.09$ ;  $S_z = 104$  мкм;  $S_a = 9.8$  мкм. Представленное изображение и типичный профиль поверхности подтверждает иерархический (многомодальный) характер текстуры, сформированной на поверхности в результате взрывной лазерной абляции.

Исследования смачивания подложек, используемых в экспериментах, показали хорошую воспроизводимость углов смачивания и скатывания для большого набора образцов. Так, значения углов смачивания на 12 свежеприготовленных образцах, используемых в данных экспериментах, варьировались от  $170.9^\circ$  до  $172.3^\circ$ , а углы скатывания не превышали  $1.8^\circ$ . После проведения полной серии экспериментов, в которой от каждого из образцов лед отрывался 60 раз, средний угол смачивания по всем образцам составлял  $170.2 \pm 0.5^\circ$ , а средний угол скатывания возрос до  $5.1 \pm 1.7^\circ$ .

Визуальное исследование льда в полипропиленовой втулке после ее отрыва от образца (рис. 2)

показало, что хотя столбик льда в объеме оставался прозрачным, сама поверхность, контактировавшая с супергидрофобной подложкой, была матовой из-за шероховатости (рис. 2б, 2в). Отметим, что после отрыва от гладкой гидрофобной подложки поверхность льда оставалась прозрачной (рис. 2а).

Более детальный анализ с применением оптической микроскопии подтвердил, что при кристаллизации воды поверхность льда после его отрыва от супергидрофобного образца в значительной степени воспроизводит рельеф шероховатой подложки. При этом отрыв льда происходит за счет распространения трещины вдоль межфазной поверхности лед – подложка, что обеспечивает сохранение шероховатости льда при отрыве. Аналогичное сохранение отпечатка текстуры подложки на поверхности льда при адгезионном разрушении контакта ранее уже отмечалось в литературе при отрыве льда от плетеной стальной сетки [29]. Здесь следует еще раз подчеркнуть, что значительное (но не полное) воспроизведение рельефа супергидрофобной подложки происходит при кристаллизации воды за счет десублимации пересыщенных водяных паров в водоотталкивающие поры рельефа. Такое пересыщение вокруг жидкого мениска возникает на этапе рекалесцентной кристаллизации, когда за счет быстрого выделения тепла при образовании зародышей температура капли оказывается значительно выше температуры окружающей среды [3, 6]. Поскольку возникающее пересыщение и лед, формирующийся во впадинах рельефа в условиях этого пересыщения, оказываются метастабильными при выравнивании температур подложки и льда, после окончания кристаллизации начинается процесс спонтанной сублимации льда из ледяных менисков и пор рельефа



**Рис. 3.** Зависимости измеренной прочности адгезионного контакта льда к супергидрофобной поверхности (а) и среднего времени отрыва (т.е. времени от начала вращения до момента разрушения адгезионного контакта) для 24 образцов (б) от величины углового ускорения центрифуги.

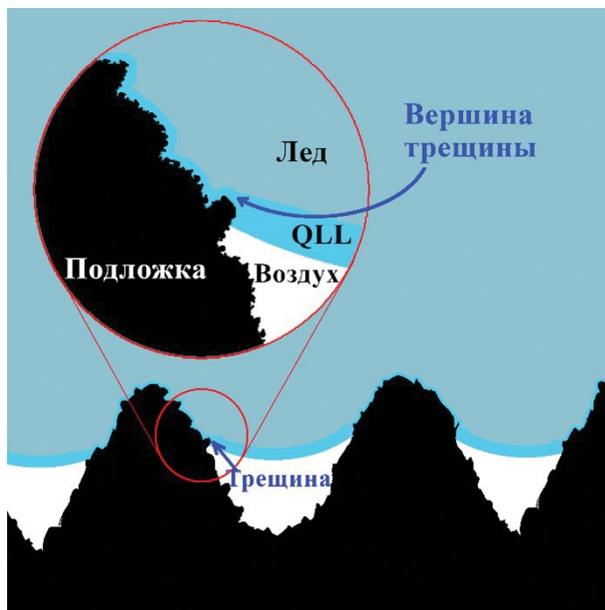
с соответствующим снижением прочности адгезионного контакта [6, 30].

Рассмотрим теперь экспериментально обнаруженное нами влияние скорости приложения нагрузки на разрушение межфазного контакта лед – супергидрофобная поверхность. Здесь следует упомянуть два механизма удаления льда с подложки. С одной стороны, это может быть медленное скольжение льда по квазижидкому слою, существующему на межфазной поверхности лед – подложка при не очень низких отрицательных температурах и толщинах жидкого слоя порядка высоты текстуры [1]. При этом сценарии удаления льда с поверхности прочность адгезионного контакта оказывается малой, поскольку определяется в значительной степени трением льда о подложку через квазижидкую прослойку в режиме гидродинамической смазки. Здесь важно отметить, что для поверхностей с иерархической шероховатостью, как правило, высота рельефа составляет микрон и десятки микрон, а это значит, что гидродинамический режим смазки может иметь место при температурах, не ниже  $-1^{\circ}\text{C}$ , когда толщина квазижидкого слоя велика. С другой стороны, разрыв молекулярных контактов через межфазную границу и движение разного рода дефектов вблизи этой границы под действием приложенной сдвиговой нагрузки и возникающих во льду упругих напряжениях ведут к распространению трещин. Когда размер трещин достигает критических

“грифитсовских” размеров [31], происходит отрыв льда от подложки.

Экспериментально измеренная зависимость сдвиговой прочности адгезионного контакта от углового ускорения центрифуги, которое характеризует скорость приложения нагрузки (скорость изменения центробежной силы) к втулке со льдом, представлена на рис. 3а. Данные были получены при трех температурах на одних и тех же образцах. Здесь следует отметить, что слабая деградация супергидрофобного состояния, обнаруженная по изменению смачивания на образцах после завершения экспериментов по отрыву льда, могла приводить к увеличению прочности адгезионного контакта с увеличением числа отрывов льда от поверхности. Однако в наших экспериментах значимого возрастания адгезии не наблюдалось. На это указывал тот факт, что измерения при одинаковых угловых ускорениях и температурах проводились многократно, и результаты измерения, например, на первом, 20-м и 57-м циклах отрыва не отличались в пределах разброса, определяемого по 24 образцам в одном цикле отрыва.

Самые низкие значения сдвиговой прочности адгезионного контакта для каждой исследованной температуры отрыва наблюдались при самых низких угловых ускорениях. Одновременно времена отрыва льда при низких скоростях возрастания приложенной нагрузки оказывались самыми длительными (рис. 3б). Кроме того, представленные



**Рис. 4.** Схема к обсуждению механизма формирования трещины на межфазной границе лед – подложка. Здесь QLL обозначает квазижидкий водный слой.

данные указывают на то, что как прочность адгезионного контакта льда с супергидрофобной поверхностью, так и время разрушения контакта увеличиваются с понижением температуры. При этом для температур, более близких к температуре тройной точки, в нашем случае при  $-5^{\circ}\text{C}$ , прочность адгезии практически перестает зависеть от углового ускорения диска с образцами уже при сравнительно небольших скоростях изменения нагрузки, соответствующих угловым ускорениям  $2 \text{ рад/с}^2$ . При понижении температуры зависимость от скорости изменения сдвиговой нагрузки проявляется на большем интервале ускорений, и при температуре  $-20^{\circ}\text{C}$  прочность адгезии практически перестает возрастать с ростом углового ускорения уже при ускорениях, превышающих  $8 \text{ рад/с}^2$ . При этом время разрушения межфазного контакта продолжает уменьшаться. Обнаруженное в этой работе влияние скорости возрастания приложенной нагрузки на сдвиговую прочность адгезии хорошо согласуется с отмечавшимся в литературе ранее влиянием скорости нагружения на прочность объемного льда при растяжении, сжатии и сдвиге [25, 32, 33]. Таким образом, полученные здесь экспериментальные данные (рис. 3б) указывают на ожидаемое ускорение сбрасывания льда с супергидрофобной поверхности летательного аппарата при его разгоне.

Обсудим механизмы наблюдающегося изменения прочности адгезионного контакта льда с супергидрофобными покрытиями при вариации

температуры и скорости нагружения. В случае приложения сдвиговой нагрузки к образцу льда, контактирующего с супергидрофобной поверхностью, элементы текстуры подложки, непосредственно контактирующие со льдом, являются концентраторами напряжений (рис. 4).

При этом участки трехфазного контакта, возникающие на супергидрофобных поверхностях за счет гетерогенного характера смачивания текстуры водой/льдом, можно рассматривать, как вершины естественных микро/нанотрещин на межфазной границе. Как указывалось выше и многократно отмечалось в литературе, при не очень низких отрицательных температурах на межфазных поверхностях лед – паровая фаза и лед – подложка формируется квазижидкий слой [1, 34], толщина которого зависит от температуры и определяется поверхностными силами [35–39]. Кроме того, поскольку величина и знак поверхностных сил в тонких жидких прослойках зависит от кривизны поверхности, при одинаковой температуре толщина жидкой прослойки будет различаться на выпуклых и вогнутых элементах текстуры [40–42]. Теоретический анализ показал, что на выпуклых поверхностях жидкие пленки менее устойчивы и толщина их меньше, чем на плоских. Напротив, на вогнутых поверхностях толщина равновесных жидких пленок больше. Это позволяет предположить, что из-за высокой кривизны элементов текстуры супергидрофобного покрытия толщина квазижидкого слоя на вершинах выступов, контактирующих со льдом, будет значительно меньше, чем на ледяных менисках во впадинах текстуры и чем на боковых стенках текстуры. Таким образом, благодаря возможности формирования молекулярных контактов между льдом и подложкой из-за малой толщины квазижидкого слоя, наибольшая удельная прочность адгезионного контакта льда с текстурой подложки будет наблюдаться именно на вершинах. Что касается впадин рельефа, то там в ряде сценариев кристаллизации лед не образуется.

Экспериментальные исследования [3, 12, 43] показали, что заполняемость впадин льдом зависит от степени переохлаждения жидкости при кристаллизации, влажности атмосферы и от времени, прошедшего после кристаллизации мениска. Таким образом, не заполненная льдом часть поверхностного рельефа играет роль микротрещин, формирующихся еще до приложения сдвиговой нагрузки. Важно отметить, что иерархичность поверхностного рельефа, неодновременность кристаллизации воды вдоль всей межфазной границы с подложкой и значительное возрастание объема воды при фазовом переходе вода – лед приводят к возникновению напряжений вблизи вершин элементов текстуры уже на этапе кристаллизации. Создание сдвиговой нагрузки под действием центробежной силы способствует дальнейшему росту трещин,

которые будут распространяться вдоль пути с наибольшими напряжениями, т.е. вдоль выступов текстуры. Наличие квазижидкого слоя и воздушных зазоров между льдом и поверхностью текстуры во впадинах рельефа снижает энергетические затраты на отрыв льда по кажущейся поверхности контакта. Очевидно, что при температурах ниже температур существования квазижидкого слоя площадь контакта лед – текстура возрастает.

Еще один важный аспект влияния квазижидкого слоя на прочность контакта между твердыми телами был рассмотрен П. А. Ребиндером [44] и носит название эффекта Ребиндера. Было показано, что контакт твердой подложки с жидкой средой, близкой к данному материалу по своей молекулярной природе, приводит к понижению энергии границ в системе, поскольку граница твердое тело – пар заменяется на границу твердое тело – жидкая пленка, т.е. жидкость на твердой поверхности близкой природы ведет себя, как поверхностно-активное вещество. Такое снижение межфазной энергии, в свою очередь, вызывает понижение прочности и повышение пластичности материала, контактирующего с активной средой. Следовательно, наличие даже мономолекулярного квазижидкого слоя способствует понижению сдвиговой прочности контакта супергидрофобной поверхности со льдом. Очевидно, что разупрочняющий эффект квазижидкого слоя должен падать с переходом от слоя полимолекулярной толщины к монослою, поскольку будет иметь место переход от эффекта гидродинамической смазки между льдом и текстурой, разделенных полимолекулярным жидким слоем, к пластифицированию поверхностного слоя льда с монослоем квазижидкой воды.

В процессе роста трещин под действием внешней нагрузки различают две стадии: достаточно медленного роста трещины до критической длины и быстрого роста критической, так называемой гриффитсовской трещины [31]. При сравнительно небольших средних сдвиговых напряжениях для всего образца вблизи концентраторов напряжений локальные напряжения могут быть на порядки величины больше, приводя к вязкому росту небольшой трещины.

Согласно Ребиндеру, при вязком росте трещин под действием сдвиговых напряжений  $\tau$  максимальная длина трещины  $L$  может быть приближенно описана соотношением [44]:

$$L = \beta \tau^2 d^2 / G \sigma, \quad (1)$$

где  $G$  – модуль сдвига,  $d$  – характерный параметр структуры, отвечающей максимальному расстоянию в плоскости скольжения, в пределах которого идет формирование дислокационных неоднородностей,  $\beta$  – безразмерный коэффициент, характеризующий долю упругой энергии, накапливаемой

в области формирующейся микронеоднородности, которая при развитии трещины реализуется как работа образования новой поверхности. Таким образом, для вязкого разрушения (роста трещины) нужно возрастание напряжения сдвига, а рост температуры и падение  $\sigma$  будут также способствовать этому процессу.

Однако начальный вязкий рост трещины переходит в хрупкое разрушение, когда постепенно растущее растягивающее напряжение превысит критическое значение [44]:

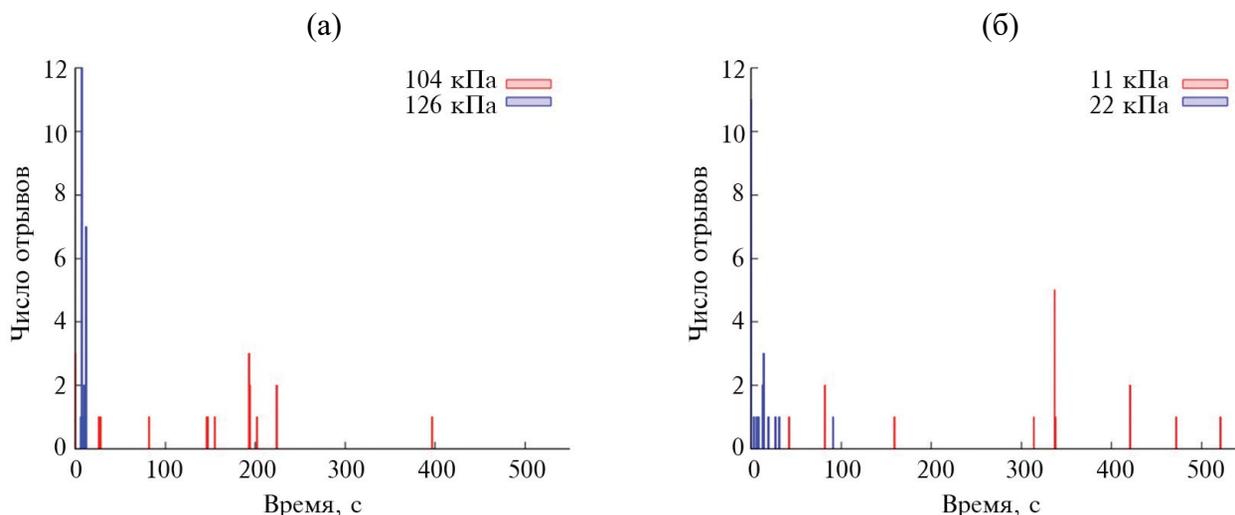
$$\tau_{cr} = \alpha (G \cdot \sigma / L_{cr})^{1/2}, \quad (2)$$

где  $\alpha$  – безразмерный коэффициент порядка единицы [44].

В качестве параметра  $\sigma$  в формулах (1) и (2) фигурирует либо поверхностная энергия льда, если образуется сухая трещина, либо межфазная энергия лед/вода, если температура формирования трещины близка к температуре тройной точки воды и на поверхности льда формируется полимолекулярный квазижидкий слой. Поскольку межфазная энергия зависит от толщины квазижидкого слоя воды на льду, изменение толщины этого слоя должно приводить к изменению межфазной энергии и в конечном итоге к изменению критического значения сдвиговой нагрузки для хрупкого разрушения.

Здесь следует подчеркнуть различный характер связи между сдвиговым напряжением и длиной растущей трещины. При вязком разрушении, согласно соотношению (1), для роста трещины требуется повышение напряжений вблизи межфазной границы, в то время как при хрупком разрушении после достижения критического значения  $\tau_{cr}$  рост трещины происходит без изменений условий нагружения.

Таким образом, представленный здесь анализ показывает, что при сдвиге льда с супергидрофобной поверхности возможно как смешанное разрушение, когда вязкое разрушение завершается переходом материала в хрупкое состояние при больших скоростях возрастания приложения нагрузки, так и хрупкое разрушение при низких температурах и низкой пластичности льда. Данные, представленные на рис. 3а, указывают, что при малых угловых ускорениях, когда сдвиговая нагрузка возрастает медленно, вязкий рост трещины приводит к достижению ею критического размера, переводящего процесс разрушения в быстрый, по хрупкому механизму. При  $T = -5^\circ\text{C}$  при малых угловых ускорениях полимолекулярный квазижидкий слой успевает распространяться к вершине трещины, что значительно снижает межфазную энергию. Поскольку степень снижения межфазной энергии зависит от соотношения времен роста трещины



**Рис. 5.** Распределение моментов отрыва льда во времени воздействия постоянной сдвиговой нагрузки при температурах  $-20^{\circ}\text{C}$  (а) и  $-5^{\circ}\text{C}$  (б). Нагрузка в 104 кПа соответствует 60%, а 126 кПа – 72% от средней сдвиговой прочности отрыва льда при непрерывном увеличении нагрузки с угловым ускорением  $4.35 \text{ рад/сек}^2$  для температуры  $-20^{\circ}\text{C}$ ; 11 и 22 кПа составляют 33.5 и 67% от соответствующей величины для  $-5^{\circ}\text{C}$ .

и формирования квазижидкого слоя, при медленном росте трещины критическое значение сдвиговой нагрузки оказывается более низким (рис. 3а), а время, необходимое для разрушения межфазного контакта, больше (рис. 3б), чем в случае раскрытия трещины с формированием поверхности лед – паровая фаза.

Увеличение углового ускорения способствует быстрому раскрытию трещины, при этом квазижидкий слой не успевает распространяться к вершине трещины и не происходит понижения прочности, связанного с заменой поверхностной энергии льда на межфазную лед – вода. Это способствует увеличению прочности адгезионного контакта, соответствующей критическому напряжению сдвига. При достаточно больших угловых ускорениях центрифуги ( $> 2 \text{ рад/с}^2$ ) прочность адгезионного контакта при  $T = -5^{\circ}\text{C}$  оказывается практически постоянной величиной, не зависящей от ускорения. Для низких температур, например для  $T = -20^{\circ}\text{C}$ , квазижидкий слой имеет толщину порядка монослоя [1]. При таких толщинах понижение поверхностной энергии льда оказывается незначительным, а пластические деформации, способствующие вязкому разрушению, очень незначительны. Эти факторы приводят к росту величины критического напряжения сдвига даже при малых скоростях увеличения сдвиговой нагрузки и усилению роли механизма хрупкого разрушения межфазного контакта.

Однако необходимо подчеркнуть, что вязкий рост трещин имеет место и для высоких, и для низких температур при достаточно высоких

приложенных сдвиговых нагрузках. Для подтверждения этого вывода нами были проведены дополнительные исследования времен разрушения межфазного контакта при температурах  $T = -20^{\circ}\text{C}$  и  $T = -5^{\circ}\text{C}$  в условиях постоянства приложенной нагрузки, величина которой оказывалась значительно ниже среднего значения прочности адгезионного контакта при соответствующей температуре и угловом ускорении центрифуги  $4.35 \text{ рад/сек}^2$  (см. данные, представленные на рис. 3а). В этих экспериментах диск с образцами разгонялся с угловым ускорением  $4.35 \text{ рад/сек}^2$  до требуемой угловой скорости, соответствующей фиксированному значению центробежной силы, и далее вращался с этой скоростью. Результаты эксперимента показали, что даже если сдвиговая нагрузка на межфазную границу составляла 33% при  $T = -5^{\circ}\text{C}$  и 60% при  $T = -20^{\circ}\text{C}$  от соответствующей средней сдвиговой прочности отрыва льда, происходил вязкий рост трещин. При этом при  $T = -5^{\circ}\text{C}$  в течение 10 мин вращения центрифуги все муфты со льдом отрывались от супергидрофобной подложки, в то время как при  $T = -20^{\circ}\text{C}$  для 35% образцов разрушения межфазного контакта не происходило. Повышение сдвигового напряжения до 75% от средней сдвиговой прочности отрыва льда (рис. 5а) приводило к быстрому, для большей части образцов хрупкому, разрушению при  $T = -20^{\circ}\text{C}$ . Для  $T = -5^{\circ}\text{C}$  при сдвиговом напряжении 67% от средней сдвиговой прочности отрыва льда, хотя разрушение межфазного контакта происходит быстрее, характер отрыва льда указывает на все еще вязкий начальный этап разрушения межфазного контакта

(рис. 5б). Таким образом, даже при сдвиговых нагрузках, значительно меньших, чем критические, соответствующие быстрому разрушению по межфазной границе, лед удаляется с супергидрофобных поверхностей при длительном воздействии, что находится в хорошем согласии с ранее представленными нами данными [45].

## ВЫВОДЫ

В данной работе было исследовано влияние скорости изменения и величины сдвиговой нагрузки на разрушение межфазного контакта льда с супергидрофобными покрытиями. Для измерения прочности адгезионного контакта здесь использовался метод отрыва образцов под действием центробежной силы, а для изменения скорости увеличения сдвиговой нагрузки меняли угловое ускорение вращения центрифуги в широких пределах. Обнаруженное в данной работе влияние скорости нагружения на величину прочности межфазного контакта коррелирует с данными для эластомерных покрытий типа Sylgard 184 [15], полученными в литературе ранее методом динамометрического толкателя [46].

Выполненное нами исследование для широкой области отрицательных температур от  $-5$  до  $-20^{\circ}\text{C}$  позволило качественно оценить роль квазижидкого слоя и адсорбционного понижения прочности на скорость и характер разрушения межфазного контакта. В целом, разрушение контакта лед – супергидрофобное покрытие происходит по смешанному вязко-хрупкому механизму. При этом переход от вязкого разрушения к хрупкому происходит как при снижении температуры, так и при значительном увеличении углового ускорения центрифуги. Представленные данные позволяют заключить, что при разгоне летательного аппарата с супергидрофобным покрытием ожидается ускорение сбрасывания льда в периодических процессах формирования и сбрасывания ледяных отложений.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 21-73-10283, <https://rscf.ru/project/21-73-10283/>.

## СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Емельяненко К.А., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б.* Обзор современного состояния исследований адгезионных явлений на границах твердых тел с твердыми и жидкими водными средами // Коллоид. журн. 2022. Т. 84. № 3. С. 274–300. <https://doi.org/10.31857/S002329122203003X>
2. *Boinovich L.B., Emelyanenko, A.M.* Recent progress in understanding the anti-icing behavior of materials // Adv. Colloid Interface Sci. 2024. V. 323. P. 103057. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2023.103057>
3. *Lambley H., Graeber G., Vogt R., Gaugler L.C., Baumann E., Schutzius T.M., Poulidakos D.* Freezing-induced wetting transitions on superhydrophobic surfaces // Nature Physics. 2023. V. 19. P. 649–655. <https://doi.org/10.1038/s41567-023-01946-3>
4. *Wang Y., Zhang J., Dodiuk H., Kenig S., Ratto J.A., Barry C., Mead J.* The reduction in ice adhesion using controlled topography superhydrophobic coatings // J. Coat. Technol. Res. 2023. V. 20. № 2. P. 469–483. <https://doi.org/10.1007/s11998-022-00682-2>
5. *Kulinich S.A., Farzaneh M.* On ice-releasing properties of rough hydrophobic coatings // Cold Reg. Sci. Technol. 2011. V. 65. № 1. P. 60–64. <https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2010.01.001>
6. *Boinovich L.B., Emelyanenko K.A., Emelyanenko A.M.* Superhydrophobic versus SLIPS: Temperature dependence and the stability of ice adhesion strength // J. Colloid Interface Sci. 2022. V. 606. P. 556–566. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.08.030>
7. *Yeong Y.H., Wang C., Wynne K.J., Gupta M.C.* Oil-infused superhydrophobic silicone material for low ice adhesion with long-term infusion stability // ACS Appl. Mater. Interfaces 2016. V. 8. № 46. P. 32050–32059. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b11184>
8. *Ouyang M., Guo R., Fan Y., Zhou Y., Wu C., Chen L., Huang S., Tian X.* Ultralow-adhesion icephobic surfaces: Combining superhydrophobic and liquid-like properties in the same surface // Nano Research. 2023. V. 16. № 1. P. 589–598. <https://doi.org/10.1007/s12274-022-4746-z>
9. *Work A., Lian Y.* A critical review of the measurement of ice adhesion to solid substrates // Prog. Aerosp. Sci. 2018. V. 98. P. 1–26. <https://doi.org/10.1016/j.paerosci.2018.03.001>
10. *Rønneberg S., Laforte C., Volat C., He J.Y., Zhang Z.* The effect of ice type on ice adhesion // AIP Adv. 2019. V. 9. № 5. P. 055304. <https://doi.org/10.1063/1.5086242>
11. *Rønneberg S., Zhuo Y., Laforte C., He J., Zhang Z.* Interlaboratory study of ice adhesion using different techniques // Coatings. 2019. V. 9. № 10. P. 678. <https://doi.org/10.3390/coatings9100678>
12. *Boinovich L.B., Chulkova E.V., Emelyanenko K.A., Domantovsky A.G., Emelyanenko A.M.* The mechanisms of anti-icing properties degradation for slippery

- liquid-infused porous surfaces under shear stresses // *J. Colloid Interface Sci.* 2022. V. 609. P. 260–268. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.11.169>
13. *Ronneberg S., He J., Zhang Z.* The need for standards in low ice adhesion surface research: A critical review // *J. Adhes. Sci. Technol.* 2020. V. 34. № 3. P. 319–347. <https://doi.org/10.1080/01694243.2019.1679523>
  14. *Rehfeld N., Brassard J.-D., Yamazaki M., Sakaue H., Balordi M., Koivuluoto H., Mora J., He J., Pervier M.-L., Dolatabadi A., Asenath-Smith E., Järn M., Hou X., Stenzel V.* Round-robin study for ice adhesion tests // *Aerospace.* 2024. V. 11. № 2. P. 106. <https://doi.org/10.3390/aerospace11020106>
  15. *Wang C., Gupta M.C., Yeong Y.H., Wynne K.J.* Factors affecting the adhesion of ice to polymer substrates // *J. Appl. Polymer Sci.* 2018. V. 135. № 24. P. 45734. <https://doi.org/10.1002/app.45734>
  16. *Piscitelli F.* Characterization in relevant icing conditions of two superhydrophobic coatings // *Appl. Sci.* 2022. V. 12. № 8. P. 3705. <https://doi.org/10.3390/app12083705>
  17. *Mora J., García P., Carreño F., Montes L., López-Santos C., Rico V., Borrás A., Redondo F., González-Elipe A.R., Agüero A.* Could superhydrophobic surfaces be a realistic solution for running-wet areas? // *SAE Technical Paper.* 2023. № 2023–01–1446. <https://doi.org/10.4271/2023–01–1446>
  18. *Yeong Y.H., Sokhey J., Loth E.* Ice Adhesion on Superhydrophobic Coatings in an Icing Wind Tunnel. In: Wohl, C., Berry, D. (eds). *Contamination Mitigating Polymeric Coatings for Extreme Environments. Advances in Polymer Science*, V. 284. Springer, Cham. 2018. P. 99–121. [https://doi.org/10.1007/12\\_2017\\_32](https://doi.org/10.1007/12_2017_32)
  19. *Emelyanenko A.M., Boinovich L.B.* Application of dynamic thresholding of video images for measuring the interfacial tension of liquids and contact angles // *Instrum. Exp. Tech.* 2002. V. 45. № 1. P. 44–49. <https://doi.org/10.1023/A:1014544124713>
  20. *Emelyanenko A.M., Boinovich L.B.* The role of discretization at the video image processing of sessile and pendant drop profiles // *Colloids Surf. A.* 2001. V. 189. № 1–3. P. 197–202. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)00585-4](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)00585-4)
  21. *Кузина Е.А., Омран Ф.Ш., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б.* О важности подбора режима гидрофобизации для получения стойких супергидрофобных покрытий // *Коллоидн. журн.* 2023. Т. 85. № 1. С. 63–70. <https://doi.org/10.31857/S0023291222600614>
  22. *Jin P., Yan X., Hoque M.J., Rabbi K.F., Sett S., Ma J., Li J., Fang X., Carpenter J., Cai S., Tao W., Miljkovic N.* Ultra-low ice-substrate adhesion and self-deicing during droplet impact freezing // *Cell Rep. Phys. Sci.* 2022. V. 3. № 5. P. 100894. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2022.100894>
  23. *Fang W.Z., Zhu F., Zhu L., Tao W.Q., Yang C.* Self-peeling of frozen water droplets upon impacting a cold surface // *Commun. Phys.* 2022. V. 5. № 1. P. 51. <https://doi.org/10.1038/s42005-022-00827-0>
  24. *Deng K., Feng X., Tan X., Hu Y.* Experimental research on compressive mechanical properties of ice under low strain rates // *Mater. Today Commun.* 2020. V. 24. P. 101029. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101029>
  25. *Petrovic J.J.* Review mechanical properties of ice and snow // *J. Mater. Sci.* 2003. V. 38. P. 1–6. <https://doi.org/10.1023/A:1021134128038>
  26. *Song Z., Chen R., Guo D., Yu C.* Experimental investigation of dynamic shear mechanical properties and failure criterion of ice at high strain rates // *Int. J. Impact Eng.* 2022. V. 166. P. 104254. <https://doi.org/10.1016/j.ijimpeng.2022.104254>
  27. *Potekaev A.I., Parvatov G.N., Skripnyak V.V., Skripnyak V.A.* Physical and mechanical behavior of ice under dynamic loading // *Russ. Phys. J.* 2021. V. 64. № 6. P. 1060–1066. <https://doi.org/10.1007/s11182-021-02466-4>
  28. *Spiegel S.* Recent advances in applied polymer science // *J. Appl. Polymer Sci.* 2018. V. 135. № 24. P. 46279. <https://doi.org/10.1002/app.46279>
  29. *Wood M.J., Brock G., Servio P., Kietzig A.M.* Leveraging solidification dynamics to design robust ice-shedding surfaces // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2022. V. 14. № 33. P. 38379–38387. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c10656>
  30. *Boinovich L., Emelyanenko A.M.* Role of water vapor desublimation in the adhesion of an iced droplet to a superhydrophobic surface // *Langmuir.* 2014. V. 30. № 42. P. 12596–12601. <https://doi.org/10.1021/la503447f>
  31. *Шукин Е.Д., Савенко В.И., Малкин А.И.* Лекции по физико-химической механике. М.: Nobel Press, 2015. 679 с.
  32. *Saletti D., Georges D., Gouy V., Montagnat M., Forquin P.* A study of the mechanical response of polycrystalline ice subjected to dynamic tension loading using the spalling test technique // *Int. J. Impact Eng.* 2019. V. 132. P. 103315. <https://doi.org/10.1016/j.ijimpeng.2019.103315>
  33. *Schulson E.M.* Brittle failure of ice // *Eng. Fract. Mech.* 2001. V. 68. № 17–18. P. 1839–1887. [https://doi.org/10.1016/S0013-7944\(01\)00037-6](https://doi.org/10.1016/S0013-7944(01)00037-6)
  34. *Slater B., Michaelides A.* Surface premelting of water ice // *Nat. Rev. Chem.* 2019. V. 3. № 3. P. 172–188. <https://doi.org/10.1038/s41570-019-0080-8>
  35. *Churaev N.V., Sobolev V.D.* Disjoining pressure of thin unfreezing water layers between the pore walls and ice in porous bodies // *Colloid J.* 2002. V. 64. P. 508–511. <https://doi.org/10.1023/A:1016884407413>
  36. *Fiedler J., Boström M., Persson C., Brevik I., Corkery R., Buhmann S.Y., Parsons D.F.* Full-spectrum high-res-

- olution modeling of the dielectric function of water // *J. Phys. Chem. B*. 2020. V. 124. № 15. P. 3103–3113. <https://doi.org/10.1021/acs.jpbc.0c00410>
37. *Elbaum M., Schick M.* Application of the theory of dispersion forces to the surface melting of ice // *Phys. Rev. Lett.* 1991. V. 66. № 13. P. 1713. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.66.1713>
38. *Luengo-Márquez J., Izquierdo-Ruiz F., MacDowell L.G.* Intermolecular forces at ice and water interfaces: Premelting, surface freezing, and regelation // *J. Chem. Phys.* 2022. V. 157. № 4. P. 044704. <https://doi.org/10.1063/5.0097378>
39. *Boström M., Kuthe S., Carretero-Palacios S., Estes V., Li Y., Brevik I., Gopidi H.R., Malyi O.I., Glaser B., Persson C.* Understanding ice and water film formation on soil particles by combining density functional theory and Casimir–Lifshitz forces // *Phys. Rev. B*. 2023. V. 108. № 12. P. 125434. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.108.125434>
40. *Starov V.M., Churaev N.V.* Thickness and stability of liquid films on nonplanar surfaces // *Colloid J.* 1978. V. 40. № 5. P. 757–761.
41. *Boinovich L., Emelyanenko A.* The prediction of wettability of curved surfaces on the basis of the isotherms of the disjoining pressure // *Colloids Surf. A*. 2011. V. 383. № 1–3. P. 10–16. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.12.020>
42. *Silin D., Virnovsky G.* A variational model of disjoining pressure: Liquid film on a nonplanar surface // *Transp. Porous Med.* 2010. V. 82. P. 485–505. <https://doi.org/10.1007/s11242-009-9424-z>
43. *Tian Z., Fan P., Zhu D., Wang L., Zhao H., Chen C., Peng R., Li D., Zhang H., Zhong M.* Anti-ice-pinning superhydrophobic surfaces for extremely low ice adhesion // *Chem. Eng. J.* 2023. V. 473. P. 145382. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.145382>
44. *Rebinder P.A., Shchukin E.D.* Surface phenomena in solids during the course of their deformation and failure // *Sov. Phys. Usp.* 1973. V. 15. № 5. P. 555. <https://doi.org/10.1070/PU1973v015n05ABEH005006>
45. *Boinovich L.B., Emelyanenko A.M.* Anti-icing potential of superhydrophobic coatings // *Mendeleev Commun.* 2013. V. 23. № 1. P. 3–10. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2013.01.002>
46. *Jellinek H.H., Kachi H., Kittaka S., Lee M., Yokota R.* Ice releasing block-copolymer coatings // *Colloid Polymer Sci.* 1978. V. 256. P. 544–551. <https://doi.org/10.1007/BF01639199>

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Пример расчета величины прочности адгезионного контакта при  $T = -10^{\circ}\text{C}$  и угловом ускорении  $2.2 \text{ рад/с}^2$ .

Образец	Количество воды, мкл	Масса втулки, г	Полная масса втулки со льдом, кг	Площадь контакта, м. кв.	Радиус вращения образца, м	Частота вращения при отрыве, об/мин	Время отрыва, с	Прочность адгезионного контакта, кПа
1–1	250	0.3553	$6.053 \times 10^{-4}$	$6.362 \times 10^{-5}$	0.115	2093	101	52.56
1–2	250	0.3645	$6.145 \times 10^{-4}$	$6.362 \times 10^{-5}$	0.115	2093	101	53.36
2–1	250	0.3733	$6.233 \times 10^{-4}$	$6.362 \times 10^{-5}$	0.115	2093	101	54.13
2–2	250	0.3539	$6.039 \times 10^{-4}$	$6.362 \times 10^{-5}$	0.115	2093	101	52.44
3–1	250	0.3543	$6.043 \times 10^{-4}$	$6.362 \times 10^{-5}$	0.115	2308	111	63.81
3–2	250	0.3409	$5.909 \times 10^{-4}$	$6.362 \times 10^{-5}$	0.115	2093	101	51.31
4–1	250	0.3648	$6.148 \times 10^{-4}$	$6.362 \times 10^{-5}$	0.115	2138	103	55.71
4–2	250	0.3462	$5.962 \times 10^{-4}$	$6.362 \times 10^{-5}$	0.115	2263	109	когезия
5–1	250	0.3585	$6.085 \times 10^{-4}$	$6.362 \times 10^{-5}$	0.115	2308	111	64.26
5–2	250	0.3662	$6.162 \times 10^{-4}$	$6.362 \times 10^{-5}$	0.115	2093	101	53.51
6–1	250	0.3540	$6.040 \times 10^{-4}$	$6.362 \times 10^{-5}$	0.115	2325	112	64.72
6–2	250	0.3470	$5.970 \times 10^{-4}$	$6.362 \times 10^{-5}$	0.115	2093	101	51.84
7–1	250	0.3673	$6.173 \times 10^{-4}$	$6.362 \times 10^{-5}$	0.115	2093	101	53.61
7–2	250	0.3652	$6.152 \times 10^{-4}$	$6.362 \times 10^{-5}$	0.115	2093	101	53.42
8–1	250	0.3675	$6.175 \times 10^{-4}$	$6.362 \times 10^{-5}$	0.115	2263	109	62.69
8–2	250	0.3678	$6.178 \times 10^{-4}$	$6.362 \times 10^{-5}$	0.115	2093	101	53.65
9–1	250	0.3635	$6.135 \times 10^{-4}$	$6.362 \times 10^{-5}$	0.115	2093	101	53.28
9–2	250	0.3596	$6.096 \times 10^{-4}$	$6.362 \times 10^{-5}$	0.115	2093	101	52.94
10–1	250	0.3711	$6.211 \times 10^{-4}$	$6.362 \times 10^{-5}$	0.115	2138	103	56.28
10–2	250	0.3649	$6.149 \times 10^{-4}$	$6.362 \times 10^{-5}$	0.115	2093	101	53.40
11–1	250	0.3357	$5.857 \times 10^{-4}$	$6.362 \times 10^{-5}$	0.115	2235	108	58.00
11–2	250	0.3462	$5.962 \times 10^{-4}$	$6.362 \times 10^{-5}$	0.115	2263	109	60.53
12–1	250	0.3597	$6.097 \times 10^{-4}$	$6.362 \times 10^{-5}$	0.115	2235	108	60.37
12–2	250	0.3616	$6.116 \times 10^{-4}$	$6.362 \times 10^{-5}$	0.115	2093	101	53.11
						Среднее		56.23
						Среднекв. откл.		3.76

УДК 577.1:543.422.27

## ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ И ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ В ЦИСТЕИН-СЕРЕБРЯНОМ РАСТВОРЕ С УЧАСТИЕМ ХИТОЗАНА И ЭЛЕКТРОЛИТА

© 2024 г. Г. Р. Зеников<sup>1</sup>\*, С. Д. Хижняк<sup>1</sup>, А. И. Иванова<sup>1</sup>, П. М. Пахомов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
“Тверской Государственный Университет”, ул. Желябова, 33, Тверь, 170100 Россия

\*e-mail: zenikov.german@mail.ru

Поступила в редакцию 01.11.2023 г.

После доработки 08.12.2023 г.

Принята к публикации 08.12.2023 г.

В работе с помощью методов УФ-спектроскопии, динамического светорассеяния, рН-метрии, вискозиметрических испытаний, сканирующей электронной микроскопии изучены процессы самосборки и гелеобразования в низкоконцентрированных водных растворах на основе аминокислоты L-цистеин и нитрата серебра, так называемого цистеин-серебряного раствора, низкомолекулярного водорастворимого хитозана (ХЗ) и инициатора гелеобразования  $\text{CuSO}_4$ . Установлено, что процесс гелеобразования в цистеин-серебряном растворе – гель-прекурсор – под влиянием ХЗ и сульфата меди протекает в узком концентрационном диапазоне:  $C_{\text{ХЗ}} = 0.0100\text{--}0.0150$  мг/мл,  $C_{\text{CuSO}_4} = 0.4\text{--}0.6$  мМ, при этом  $C_{\text{L-Cys}} = 3.00$  мМ,  $C_{\text{AgNO}_3} = 3.75$  мМ, молярное соотношение  $\text{Ag}^+/\text{Cys}$  равняется 1.27. Гидрогели различного композиционного состава: ЦСР-ХЗ, ЦСР-ХЗ- $\text{CuSO}_4$ , ЦСР- $\text{CuSO}_4$  – не обладают высокой механической прочностью, однако устойчивы во времени. Структурные элементы ЦСР – кластерные цепочки цвиттер-ионов меркаптида серебра – имеют положительный заряд, поэтому образование полиэлектролитных комплексов в ЦСР-ХЗ и ЦСР-ХЗ- $\text{CuSO}_4$  гидрогелях не происходит, так как рН цистеин-серебряного раствора – 2.6. Введение в ЦСР-ХЗ образцы сульфата меди способствует формированию более прочного гидрогеля за счет ассоциации кластеров меркаптида серебра и молекул ХЗ с сульфат-анионом и координации ионов  $\text{Cu(II)}$  с депротонированными карбоксильными группами различных кластеров.

**Ключевые слова:** цистеин-серебряный раствор (ЦСР), водорастворимый хитозан, антимикробная активность, супрамолекулярная химия, гидрогели

**DOI:** 10.31857/S0023291224030021, **EDN:** BMNLHW

### ВВЕДЕНИЕ

Супрамолекулярная химия является быстро развивающимся направлением в науке. При этом особый интерес ученых привлекают супрамолекулярные гидрогели, структурными единицами которых являются низкомолекулярные вещества (аминокислоты, пептиды и др. – супрамономеры), поскольку гелеобразование в таких системах является результатом молекулярной самосборки, регулируемой слабыми нековалентными взаимодействиями, такими как водородные связи, металл-лиганд координация, гидрофобные, металлофильные, электростатические взаимодействия, взаимодействия Ван-дер-Ваальса и др. [1–4]. Супрамономеры в результате самосборки выстраиваются в волокна, которые из-за взаимного зацепления при определенной концентрации способны образовывать

пространственную 3D-сетку, иммобилизующую молекулы растворителя. Такие материалы интересны не только процессами самосборки, ведущими к формированию гель-сетки, но и с точки зрения практического применения. Например, возможно конструировать стимул-чувствительные супрамолекулярные гели, проявляющие свойства биосовместимости и биodeградации [5–7]. Использование супрамолекулярных структур открывает новые возможности в получении наноматериалов в комбинации с хитозаном [8, 9].

Хитозан является линейным полисахаридом, имеющим в своем строении два структурных звена: D-глюкозамин и N-ацетил-D-глюкозамин, которые соединены  $\beta$  (1→4) гликозидной связью. Получение хитозана основано на деацетилировании хитина (химический аналог хитозана) в щелочной

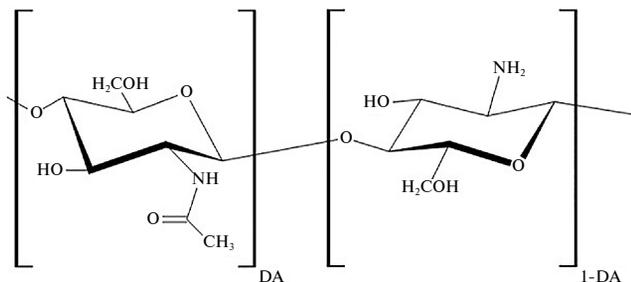


Рис. 1. Структурная формула хитозана.

или кислой среде. Молекула ХЗ содержит одну  $-\text{NH}_2$  группу и две  $-\text{OH}$  группы на каждый гликозидный остаток (рис. 1).

Хитозан относится к перспективным природным полимерам, который проявляет антимикробную и антиоксидантную активность, свойства биодеградации, биосовместимости и мукоадгезивности [10]. Положительный заряд молекул данного биополимера способствует тому, что он может взаимодействовать с отрицательно заряженными функциональными группами белков, анионными полисахаридами и нуклеиновыми кислотами. При взаимодействии хитозана с ДНК в клетках патогенных микроорганизмов предотвращается синтез их молекул РНК. Кроме этого, хитозан может проявлять и анестезирующие свойства. В области воспаления обычно образуется избыток катионов водорода, обуславливающих боль. Хитозан за счет аминогрупп способен связывать протоны и тем самым оказывать обезболивающее действие [11, 12]. В настоящий момент ХЗ применяется при разработке различных лекарственных форм. Например, композиция на основе хитозана, фосфата кальция  $\beta$ -гидроксипапатита ( $\beta$ -ТСР) и гидроксиапатита используется для регенерации клеток тканей человека [13]. Нанесение ХЗ на поверхность титановых костных имплантов придает им большую коррозионную устойчивость и улучшает остеоинтеграцию – процесс вживления титанового импланта в костную ткань [14], а гидрогели на основе модифицированного хитозана, например, N,N,N-триметилхитозана или N-сукцинилхитозана, применяются для заживления ран [15]. Следует отметить, что хитозан является рН-чувствительным полимером, изменяющим свою конформацию в зависимости от рН среды [16], что позволяет использовать его в качестве носителя для точечной адресной доставки лекарственных средств, например, к раковым клеткам, имеющим низкий рН [17]. Получение наночастиц хитозана и его производных с инкапсулированным внутри лекарственным веществом открывает новые возможности применения в медицине благодаря их способности проникать внутрь клетки [18]. Кроме того, хитозан

может выступать в качестве стабилизатора наночастиц серебра [19]. Таким образом, добавление ХЗ в различные системы позволяет расширить область применения композиций на его основе в биомедицине.

В данной работе исследуется влияние хитозана на процесс гелеобразования в низкоконцентрированном цистеин-серебряном растворе, имеющем супрамолекулярную природу. ЦСР – геле-прекурсор – получают путем смешения водных растворов аминокислоты L-цистеин и нитрата серебра при условии избытка ионов серебра, молярное соотношение  $\text{Ag}^+/\text{Cys}$  равняется 1.27, концентрация исходных компонентов составляет  $C_{\text{L-Cys}} = 3.00 \text{ мМ}$ ,  $C_{\text{AgNO}_3} = 3.75 \text{ мМ}$  [20]. ЦСР относится к анион-чувствительным системам, гелеобразование в которых инициируется введением электролитов с различными анионами:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$  [21]. Природа аниона (сульфаты, хлориды и др.) влияет на структурно-механические свойства (вязкость, устойчивость во времени) гидрогелей [22].

Экспериментальными и расчетными методами было установлено [21, 23], что ЦСР состоит из положительно заряженных кластеров меркаптида серебра, которые имеют структуру «ядро–оболочка». При этом внутренняя структура кластеров стабилизируется за счет сильно взаимодействующих атомов серы и серебра, а на поверхности сосредоточены функциональные группы  $\text{NH}_3^+$  и  $\text{COO}^-$ , малая часть SAg-групп присутствует на поверхности супрамономеров МС [21, 23]. Межмолекулярные взаимодействия между функциональными группами ( $\text{NH}_3^+$ ,  $\text{COO}^-$ ) цвиттер-ионов меркаптида серебра разных кластеров способствует формированию фрагментов пространственной сетки [21].

Введение в цистеин-серебряный раствор хитозана представляет практический интерес, поскольку расширяется область потенциального применения ЦСР гидрогелей, а с научной точки зрения интересным является изучение процессов самосборки в системе на основе низкомолекулярных соединений под влиянием положительно заряженных макромолекул полисахарида. В работе [24] детально исследованы антибактериальные свойства ЦСР-ХЗ композиций с различным содержанием исходных компонентов и установлена их эффективность в подавлении роста тестовых культур. Синтезировать ЦСР-ХЗ и ЦСР-ХЗ- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  гидрогели удалось только при использовании низкомолекулярного водорастворимого полисахарида ( $M = 30 \text{ кДа}$ ) и электролита с сульфат-анионом, с хлорид-анионом в ЦСР-ХЗ системах происходила коагуляция [25]. Однако возник новый вопрос: каково влияние катиона электролита на структурно-механические свойства ЦСР-ХЗ- $\text{SO}_4^{2-}$  гидрогелей. В данной работе в качестве инициатора гелеобразования использовали сульфат меди, поскольку ионы  $\text{Cu(II)}$ , обладая

комплексообразующими свойствами, способствуют синтезу наиболее прочных гелей на основе ЦСР не только с сульфат- [26], но и хлорид-анионами [27]. Таким образом, целью работы является изучение процессов самосборки и гелеобразования в цистеин-серебряном растворе – гель-прекурсор – под влиянием поликатиона хитозана и сульфата меди.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы реактивы: серебро азотнокислое (ч.д.а.); L-цистеин, 99%, (Acros); хитозан низкомолекулярный ( $M = 30$  кДа), водорастворимый (ЗАО «Биопрогресс»), ТУ 9289-067-00472124-03, степень деацетилирования 87%; сульфат меди безводный (х.ч.). Все растворы были приготовлены с использованием бидистиллированной воды.

Для изучения влияния ХЗ на строение и свойства гидрогелей, полученных на основе ЦСР, была синтезирована серия образцов различного композиционного состава: ЦСР-ХЗ, ЦСР-ХЗ- $\text{CuSO}_4$ , ЦСР- $\text{CuSO}_4$ . Концентрация раствора хитозана равнялась 0.5 мг/мл, а его рН – 4.34. Цистеин-серебряный раствор, в котором концентрация исходных компонентов составляет  $C_{\text{L-Cys}} = 3.00$  мМ,  $C_{\text{AgNO}_3} = 3.75$  мМ, синтезировали по методике [21, 22], молярное соотношение  $\text{Ag}^+/\text{Cys}$  равнялось 1.27. В предварительных опытах было установлено, что наиболее прочный ЦСР-ХЗ- $\text{CuSO}_4$  гель образуется при условии, что ХЗ и электролит добавляют в равных объемах – 1 : 1. Концентрация хитозана в образцах, исследованных в работе, изменялась в пределах от 0.0075 мг/мл до 0.0175 мг/мл, концентрация  $\text{CuSO}_4 = 0.3$ –0.7 мМ. При синтезе ЦСР-ХЗ- $\text{CuSO}_4$  гидрогелей в ЦСР сначала добавляли определенный объем раствора ХЗ, а затем раствор электролита, после добавления каждого компонента образец энергично перемешивали встряхиванием. Следует заметить, что последовательность введения хитозана и электролита в ЦСР имеет большое значение, изменение этой последовательности приводит к понижению механической прочности гидрогелей. Образцы хранили в недоступном для света месте.

Динамическую вязкость гидрогелей измеряли с помощью вибрационного вискозиметра SV-10 фирмы “A&D” (Япония), в поликарбонатных кюветках объемом 10 мл. В процессе измерения вязкости две покрытые золотом сенсорные пластины, погруженные в образец, осциллируют с частотой 30 Гц и амплитудой в 1 мм. Длительность каждого эксперимента составляет 30 мин, температура измерения – 25°C. Схема эксперимента по измерению вязкости следующая: сначала измеряли вязкость свежеприготовленных образцов – через 30 мин после синтеза, а затем измерение вязкости тех же образцов проводили через 3, 6 и 10 дней

(разное время хранения). Образцы между измерениями хранились в герметично упакованных кюветках без доступа света.

Спектральные измерения гидрогелей в УФ- и видимом диапазонах проведены на спектрометре “Evolution Array” фирмы “Thermo Scientific” (США) в кварцевых кюветках с толщиной поглощающего слоя 1 и 2 мм.

Исследования методом динамического светорассеяния (ДСР) выполнены на анализаторе размера частиц Zetasizer “Nano ZS” фирмы “Malvern” с He-Ne-лазером (633 нм) мощностью 4 мВт при 25°C в конфигурации обратного рассеяния (173°). Для этого эксперимента были синтезированы модельные образцы, содержание в которых исходных компонентов в 4 раза ниже, чем в гелеобразующих системах.

Размер частиц в образцах рассчитывался по формуле Стокса–Эйнштейна:

$$D = kT / 6\pi\eta R,$$

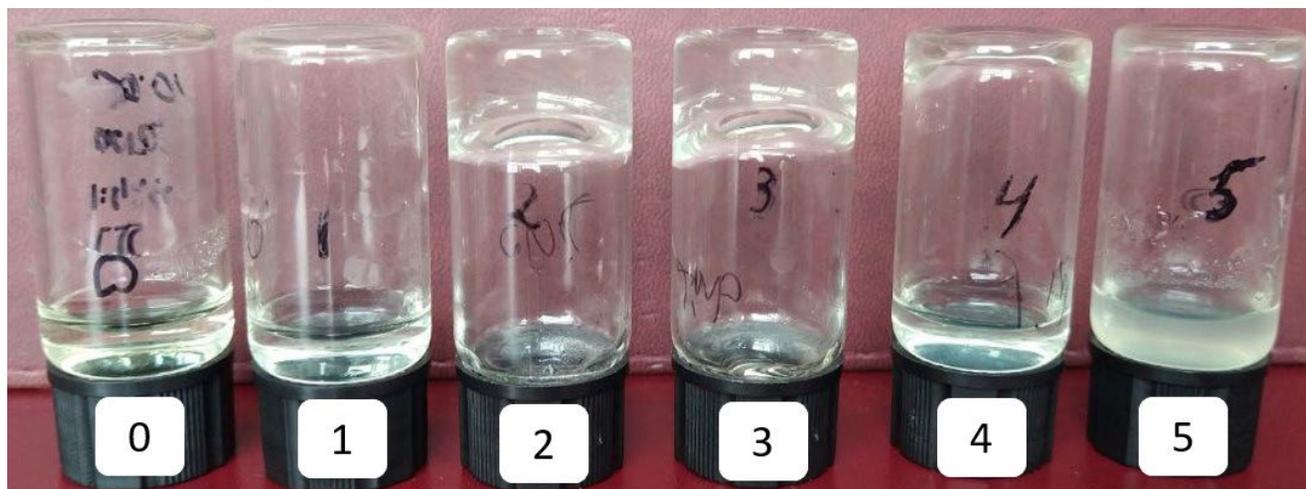
где  $k$  – константа Больцмана,  $T$  – абсолютная температура,  $\eta$  – вязкость среды,  $R$  – радиус рассеивающих частиц. Индекс полидисперсности ( $P_i$ ) в измерениях всех образцов находился в диапазоне от 0.399 до 0.601. Измерение электрокинетического потенциала ( $\zeta$ -потенциала) частиц в различных образцах на основе ЦСР осуществляли методом электрофоретического светорассеяния на этом же приборе.

Величину рН цистеин-серебряного раствора и гидрогелей на его основе измеряли с помощью рН-метра “SevenMult”, “Mettler Toledo”, с использованием универсального электрода InLab415.

Морфологию образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе “JEOL JSM 6610LV” в режиме вторичных электронов с использованием углеродного проводящего скотча; на поверхности исследуемых образцов создавали проводящий слой Pt толщиной 20 нм; ускоряющее напряжение составляло 15 кВ при давлении  $10^{-4}$  Па. С помощью аналитической приставки “Oxford INCA” Energy 350 проведен рентгеновский энергодисперсионный микроанализ образцов.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показаны фотографии ЦСР-ХЗ- $\text{CuSO}_4$  гидрогелей с различным содержанием ХЗ и электролита через 5 дней после синтеза, из которых видно, что гель-структура, не разрушающаяся при переворачивании флакона, в этот момент имеют образцы 2 и 3. В образце 5 наблюдаются признаки коагуляции (мутность). С помощью такой визуальной оценки установлено, что существует определенный, довольно узкий, концентрационный



**Рис. 2.** Фото ЦСР-ХЗ- $\text{CuSO}_4$  гидрогелей через 5 дней после синтеза. Содержание ХЗ и  $\text{CuSO}_4$  в образцах (V мл/1 мл ЦСР): 0 – ЦСР (контроль); 1 –  $C_{\text{ХЗ}} = 0.0075$  мг/мл,  $C_{\text{CuSO}_4} = 0,3$  мМ; 2 –  $C_{\text{ХЗ}} = 0.0100$  мг/мл,  $C_{\text{CuSO}_4} = 0,4$  мМ; 3 –  $C_{\text{ХЗ}} = 0.0125$  мг/мл,  $C_{\text{CuSO}_4} = 0,5$  мМ; 4 –  $C_{\text{ХЗ}} = 0.0150$  мг/мл,  $C_{\text{CuSO}_4} = 0,6$  мМ; 5 –  $C_{\text{ХЗ}} = 0.0175$  мг/мл,  $C_{\text{CuSO}_4} = 0,7$  мМ. ХЗ и электролит в образцы добавляли в равных объемах – 1:1.

диапазон ХЗ и электролита, в котором происходит образование устойчивых во времени гидрогелей.

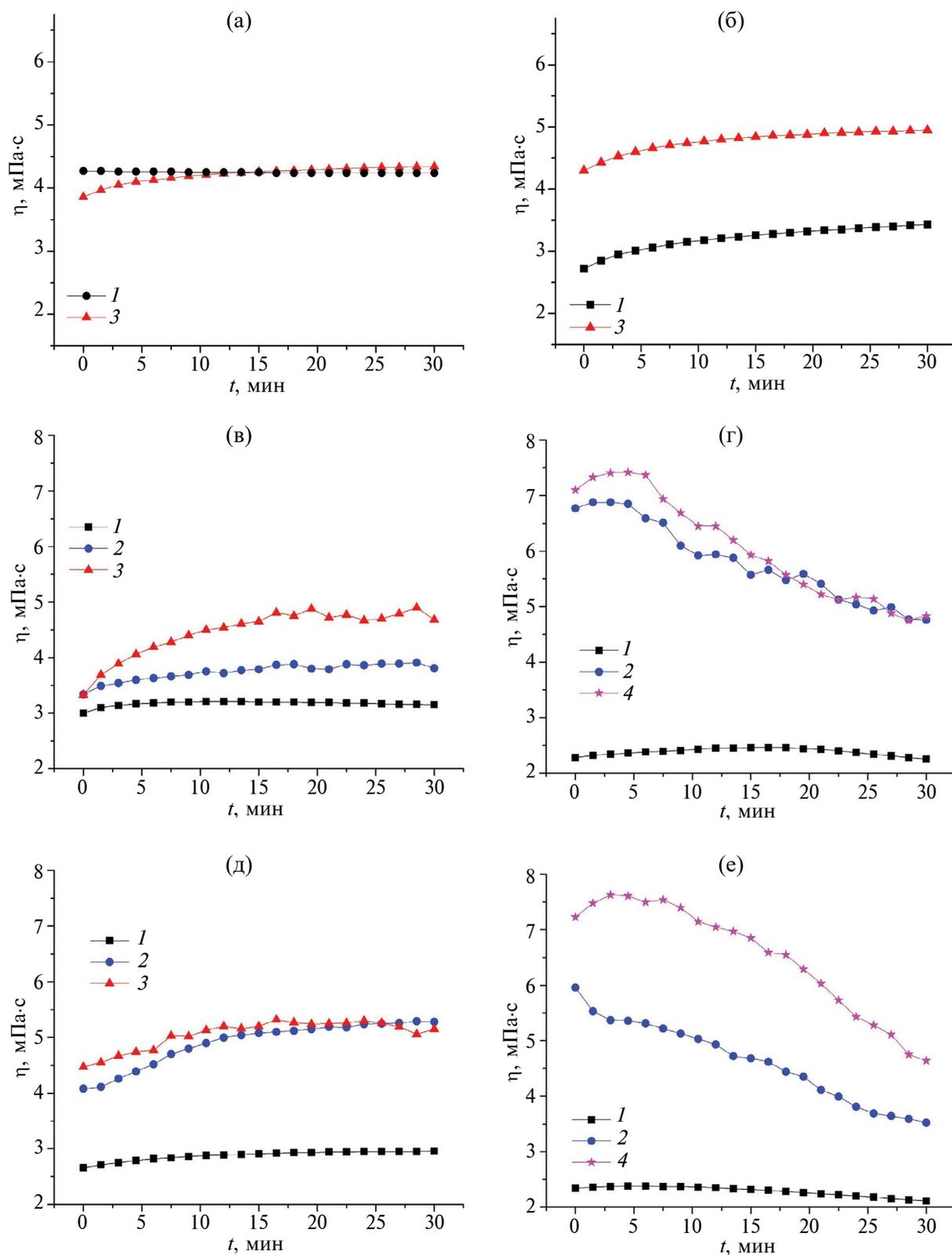
Установлено, что рН гидрогелей с концентрацией  $C_{\text{ХЗ}} = 0.0100\text{--}0.0150$  мг/мл,  $C_{\text{CuSO}_4} = 0.4\text{--}0.6$  мМ, изменяется в диапазоне 2.67–2.71 для ЦСР-ХЗ- $\text{CuSO}_4$  образцов и 2.62–2.67 для ЦСР- $\text{CuSO}_4$  систем, рН ЦСР – 2.60. Как мы видим, при добавлении в ЦСР хитозана и электролита сильного изменения значений кислотности не происходит, и повышение рН в ЦСР-ХЗ- $\text{CuSO}_4$  системах по сравнению с ЦСР- $\text{CuSO}_4$  образцами связано, скорее всего, с протонированием аминогрупп хитозана. Поскольку структурные элементы ЦСР – кластерные цепочки цвиттер-ионов меркаптида серебра – имеют положительный заряд, образование полиэлектролитных комплексов с молекулами полисахарида в ЦСР-ХЗ- $\text{CuSO}_4$  и ЦСР-ХЗ гидрогелях не происходит.

Кроме визуальной оценки прочности гидрогелей путем переворачивания флакона, были проведены вискозиметрические испытания, которые позволили получить количественную оценку механической прочности (структурированности) образцов. Для вискозиметрических исследований были выбраны образцы 2 и 3, как наиболее устойчивые во времени. Динамическая вязкость ЦСР гидрогелей была измерена в разные моменты времени: через 30 мин после синтеза (свежеприготовленные образцы), а затем через 3, 6 и 10 дней, в зависимости от типа образца. На рис. 3а и 3б представлены зависимости динамической вязкости от времени хранения для ЦСР-ХЗ образцов с разной концентрацией ХЗ [25]. Как мы видим из рисунка, значение вязкости гидрогелей с концентрацией ХЗ ( $C_{\text{ХЗ}} = 0.0100$  мг/мл) мало зависит от времени

хранения с момента синтеза (рис. 3а). Увеличение  $C_{\text{ХЗ}}$  до 0.0125 мг/мл приводит к снижению вязкости свежеприготовленного образца (рис. 3б, кривая 1) по сравнению с соответствующим образцом 0.0100 мг/мл на рис. 3а (кривая 1) и возрастанию вязкости через 6 дней, значение которой становится сопоставимо со значением вязкости образца с меньшим содержанием ХЗ. Следует отметить, что величина динамической вязкости ЦСР ~ 3.0 мПа·с.

Теперь рассмотрим, как изменяется вязкость ЦСР-ХЗ- $\text{CuSO}_4$  гидрогелей (образцов 2 и 3) в зависимости от времени (рис. 3в, 3г). Следует напомнить, что при синтезе этих образцов растворы ХЗ и  $\text{CuSO}_4$  добавляли в ЦСР в равных объемах – 1:1. Значение динамической вязкости образца 2 в процессе 30-минутного измерения в режиме осцилляций сенсорных пластин вибровискозиметра мало изменяется в свежеприготовленном образце и после хранения в течение 3 дней (рис. 3в, кривые 1 и 2). Незначительный рост  $\eta$  образца 2 в процессе измерения наблюдается через 6 дней (рис. 3в, кривая 3), что свидетельствует о структурировании образца, возрастании числа межмолекулярных контактов между фрагментами гелевой сетки в результате изменения расстояний между ними из-за осцилляции сенсорных пластин. Если анализировать значение вязкости в начальный момент измерения ( $t = 0$  мин), то можно отметить лишь незначительное увеличение  $\eta$  ЦСР-ХЗ- $\text{CuSO}_4$  гидрогеля в зависимости от времени хранения.

При увеличении концентрации ХЗ и  $\text{CuSO}_4$  в гидрогеле (образец 3) характер зависимости вязкости от времени изменяется (рис. 3г). Наблюдается заметный рост вязкости ЦСР-ХЗ- $\text{CuSO}_4$  гидрогеля в начальный момент измерения ( $t = 0$  мин)



**Рис. 3.** Зависимость динамической вязкости от времени хранения для гидрогелей а, б – ЦСР-ХЗ [25]; в, г – ЦСР-ХЗ- $\text{CuSO}_4$ ; д, е – ЦСР- $\text{CuSO}_4$ . Концентрация ХЗ и  $\text{CuSO}_4$  в образцах: а, в, д –  $C_{\text{ХЗ}} = 0.0100$  мг/мл,  $C_{\text{CuSO}_4} = 0.4$  мМ; б, г, е –  $C_{\text{ХЗ}} = 0.0125$  мг/мл,  $C_{\text{CuSO}_4} = 0.5$  мМ. 1 – через 30 мин после синтеза, 2 – через 3 дня после синтеза, 3 – через 6 дней после синтеза, 4 – через 10 дней после синтеза.

через 3 дня после синтеза (рис. 3г, кривая 2), что особенно очевидно при сравнении с  $\eta$  образца 2 (рис. 3в, кривая 2). Кроме того, вязкость образца 3 через 3 и 10 дней хранения в процессе измерения понижается, предположительно в результате частичной деструкции гель-сетки, однако разрушения 3D-сетки до уровня свежеприготовленного образца или ЦСР ( $\eta = 3.0$  мПа·с) не происходит.

Для выяснения роли ХЗ в структурировании ЦСР-ХЗ- $\text{CuSO}_4$  гидрогелей были исследованы образцы, содержащие ЦСР и сульфат меди (рис. 3д и 3е). Обнаружено сходство в характере концентрационной зависимости вязкости от времени для ЦСР- $\text{CuSO}_4$  и ЦСР-ХЗ- $\text{CuSO}_4$  гидрогелей, следовательно, именно присутствие в образце сульфата меди (инициатора гелеобразования) определяет характер структурированности гидрогелей. Таким образом, роль катиона электролита в процессе гелеобразования в ЦСР-системах становится очевидной благодаря вискозиметрическим испытаниям. Установлено, что вязкость ЦСР-ХЗ- $\text{CuSO}_4$  гидрогелей выше вязкости ЦСР-ХЗ- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  образцов в одном и том же концентрационном диапазоне [25], вероятнее всего, благодаря комплексобразующей способности ионов  $\text{Cu(II)}$  [26, 27]. Ионы меди, координируясь с депротонированными карбоксильными группами цвиттер-ионов различных кластеров, создают дополнительные точки зацепления между супрамолекулярными цепочками, что приводит к формированию более развитой гель-сетки, кроме того, не исключается возможность комплексобразования ионов  $\text{Cu(II)}$  с молекулами ХЗ [28, 29].

Следует отметить, что концентрационная зависимость вязкости от времени хранения имеет куполообразный характер как для ЦСР-ХЗ- $\text{CuSO}_4$ , ЦСР- $\text{CuSO}_4$ , так и ЦСР-ХЗ- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  гидрогелей [25]. Можно предположить, что промежуточные значения концентраций ХЗ и электролита в ЦСР-ХЗ- $\text{SO}_4^{2-}$  гидрогелях позволят реализовать оптимальный баланс межмолекулярных взаимодействий электростатической природы, что приведет к формированию наиболее устойчивой гель-структуры, что требует дополнительных исследований.

Влияние ХЗ на процессы самосборки в цистеин-серебряном растворе анализировали с помощью метода УФ-спектроскопии, исследуя образцы различного композиционного состава (рис. 4).

В электронных спектрах ЦСР, ЦСР-ХЗ, ЦСР-ХЗ- $\text{CuSO}_4$  и ЦСР- $\text{CuSO}_4$  образцов (рис. 4а) наблюдаются две полосы поглощения с максимумами  $\sim 316$  и  $\sim 390$  нм, в области которых обнаружены различия. Согласно нашим исследованиям [21, 23, 30], природа полос поглощения связана с формированием кластерных цепочек, состоящих из молекул меркаптида серебра. Полосы поглощения с максимумами  $\sim 316$  и 390 нм можно отнести

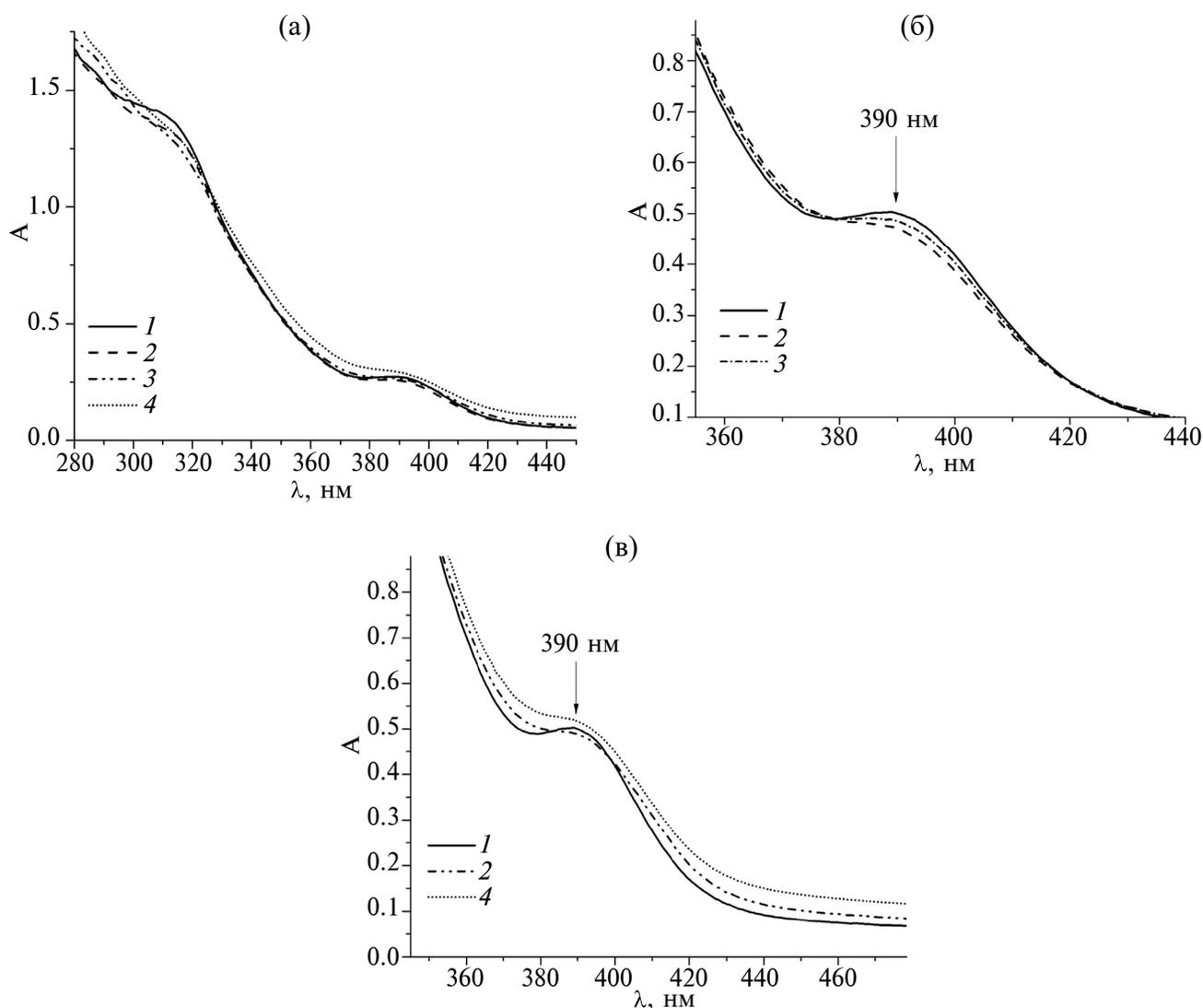
к полосам переноса заряда с лиганда (L-цистеин) на серебро в нанокластерах меркаптида серебра (ligand-to-metal charge transfer) и возникновением аргентофильного взаимодействия  $\text{Ag(I)}\text{---Ag(I)}$  в  $[\text{---Ag-S(R)}\text{---}]_n$  в кластерных цепочках (R – остаток аминокислоты) [31, 32]. Как было указано выше, кластеры в ЦСР имеют структуру “ядро–оболочка”, при этом внутренняя структура кластеров стабилизируется за счет взаимодействующих атомов серы и серебра, а на поверхности кластеров сосредоточены функциональные группы  $\text{NH}_3^+$  и  $\text{COO}^-$ .

Влияние ХЗ на структуру ЦСР проявляется в зависимости электронных спектров ЦСР-ХЗ образцов от концентрации полисахарида (рис. 4б). Как мы видим, увеличение концентрации ХЗ приводит к уменьшению поглощения полосы  $\sim 390$  нм. Кроме того, в результате добавления ХЗ в ЦСР поглощение падает и в области полосы  $\sim 316$  нм (рис. 4а, спектр 2). Можно предположить, что молекулы ХЗ, заряженные положительно, будут распределяться в растворе так, чтобы избежать контактов с положительно заряженными цепочечными фрагментами ЦСР. И тогда основной эффект ХЗ на ЦСР будет состоять в перераспределении противоионов (нитрат-анионов) для компенсации заряда молекул ХЗ. В ЦСР-ХЗ образцах формируются две подсистемы – ЦСР и ХЗ, и при повышении концентрации ХЗ под влиянием молекул ХЗ изменяется геометрия цепочек, нарушается баланс электростатических взаимодействий, в результате чего происходит изменение электронной конфигурации кластерных цепочек.

Электронные спектры гель-образцов, содержащих электролит, ЦСР-ХЗ- $\text{CuSO}_4$  и ЦСР- $\text{CuSO}_4$ , были зарегистрированы на толщине поглощающего слоя, равной 2 мм (рис. 4в). Из рисунка видно, что добавление сульфата меди в ЦСР вызывает рост поглощения в спектре в исследуемом диапазоне, при этом наблюдается и изменение формы полосы в области 390 нм. Поглощение в спектре трехкомпонентной ЦСР-ХЗ- $\text{CuSO}_4$  системы меньше, чем в спектре ЦСР- $\text{CuSO}_4$  образца, вследствие влияния хитозана как поликатиона на структуру положительно заряженных фрагментов гель-сетки.

Результаты, полученные с помощью метода динамического рассеяния света (рис. 5), помогут разобраться в этих эффектах.

Установлено, что через 5 мин после добавления в ЦСР раствора  $\text{CuSO}_4$  фиксируется уменьшение размеров кластеров с 44 до 8 нм (рис. 5а, распределения 1 и 2). Однако с течением времени наблюдается рост размеров частиц – до 18 нм через 30 мин и до 1473 нм через 2 ч, что свидетельствует о формировании фрагментов пространственной сетки. Сульфат-анион, как противоион, сначала

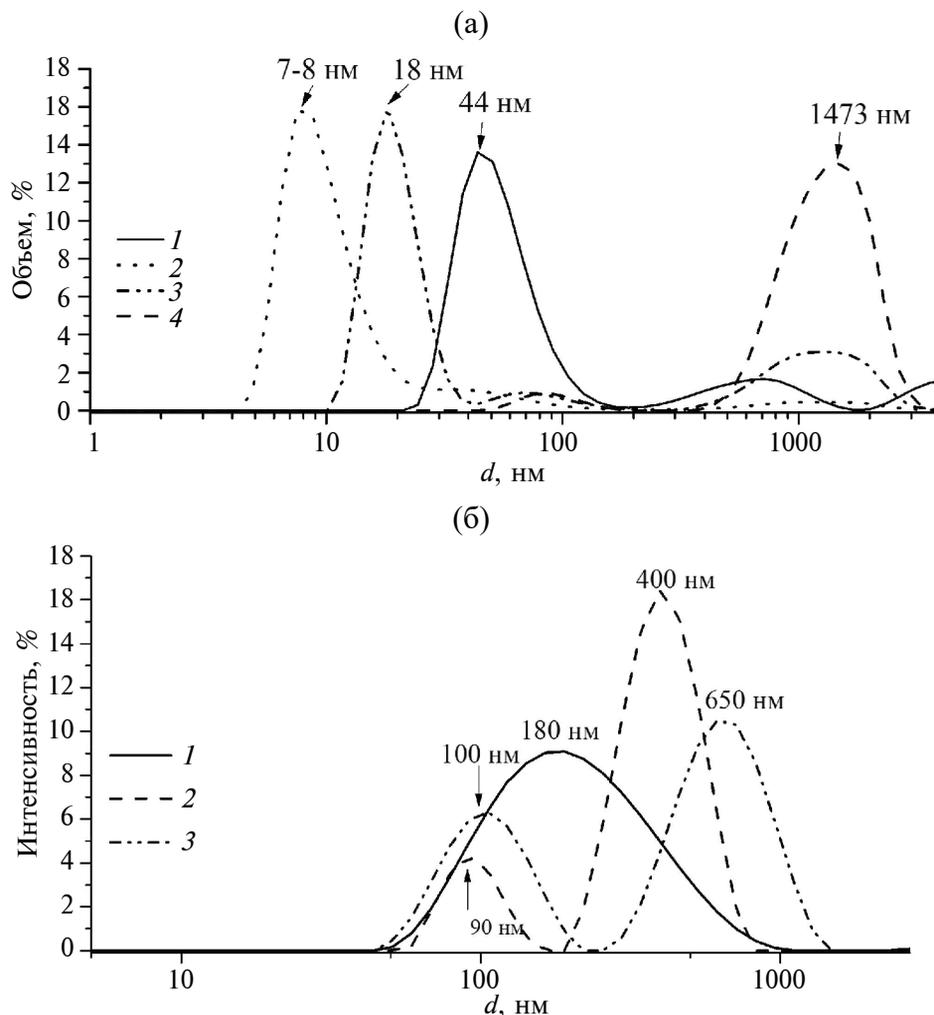


**Рис. 4.** Электронные спектры образцов в зависимости: от состава (а) – ЦСР (1), ЦСР-ХЗ (2), ЦСР-ХЗ- $\text{CuSO}_4$  (3), ЦСР- $\text{CuSO}_4$  (4)  $C_{\text{ХЗ}}=0.0100$  мг/мл,  $C_{\text{CuSO}_4}=0,4$  мМ, толщина кюветы – 1 мм, через 2 дня после синтеза; от концентрации ХЗ (б) – (0 (1), 0.0100 (2), 0.0150 (3) мг/мл) (3), толщина кюветы – 2 мм, через 7 дней после синтеза; от состава (в) – ЦСР (1), ЦСР-ХЗ- $\text{CuSO}_4$  (2), ЦСР- $\text{CuSO}_4$  (4),  $C_{\text{ХЗ}} = 0.0150$  мг/мл,  $C_{\text{CuSO}_4} = 0,6$  мМ; толщина кюветы – 2 мм, через 7 дней после синтеза.

уменьшает заряд нанокластеров, что вызывает их агрегацию вследствие уменьшения кулоновских сил отталкивания, и одновременно с этим двухзарядный анион выполняет роль линкера между кластерами различных цепочек. Таким образом, анион электролита инициирует процессы формирования пространственной геле-сетки.

Влияние ХЗ на ЦСР демонстрирует рис. 5б [25], на котором показано распределение рассеивающих частиц по размерам в образцах ЦСР, ХЗ, ЦСР-ХЗ. В растворе ЦСР достаточно широкое распределение нанокластеров по размерам с максимумом  $\sim 180$  нм (рис. 5б, распределение 1). Раствор ХЗ

характеризуется бимодальным распределением частиц с размерами  $\sim 90$  и  $\sim 400$  нм (рис. 5б, распределение 2). В ЦСР-ХЗ образце, как и в хитозане, наблюдается два типа частиц, однако их размеры увеличились до 100 и 650 нм (рис. 5б, распределение 3). В ЦСР-ХЗ образце существуют две подсистемы – кластерные цепочки МС и молекулы хитозана. Предположительно, вокруг макромолекул хитозана образуется анионное облако противоионов (нитрат ионов), которое позволяет цепочкам МС и молекулам хитозана, как двум положительно заряженным объектам, находиться в растворе в равновесии.



**Рис. 5.** Распределение рассеивающих частиц по размерам: а) ЦСР (1) после добавления сульфат-аниона в зависимости от времени: 2 – 5, 3 – 30, 4 – 120 мин;  $C_{L-Cys} = 0,750$  мМ,  $C_{AgNO_3} = 0,953$  мМ,  $C_{CuSO_4} = 0,025$  мМ. б) в ЦСР (1), 2 – ХЗ (2), 3 – ЦСР-ХЗ (3),  $C_{L-Cys} = 0,750$  мМ,  $C_{AgNO_3} = 0,938$  мМ,  $C_{ХЗ} = 0,0019$  мг/мл [25].

**Таблица 1.**  $\zeta$ -потенциал частиц в анализируемых системах\*

Образец	$\zeta$ , мВ	Стандартное отклонение, мВ
ЦСР	+56,2	$\pm 4,01$
ЦСР- $CuSO_4$	+43,6	$\pm 4,07$
ЦСР-ХЗ- $CuSO_4$	+44,7	$\pm 3,33$
ХЗ	+11,5	$\pm 6,30$

\*Разбавление образцов 1:4.  $C_{L-Cys} = 0,750$  мМ,  $C_{AgNO_3} = 0,953$  мМ,  $C_{CuSO_4} = 0,025$  мМ,  $C_{ХЗ} = 0,0019$  мг/мл.

Значения  $\zeta$ -потенциала различных образцов (табл. 1) подтверждают электростатическую природу взаимодействий, инициирующих процесс гелеобразования в цистеин-серебряном растворе.

Как мы видим,  $\zeta$ -потенциал кластеров ЦСР понижается после добавления  $CuSO_4$  с +56.2 до +43.6 мВ, что согласуется с результатами, полученными с помощью ДСР (рис. 5а), согласно которым, сульфат-анион как противоион уменьшает заряд кластеров и выступает в роли линкера, образуя связи между кластерами различных цепочек.  $\zeta$ -потенциал ЦСР-ХЗ- $CuSO_4$  системы (+44.7 мВ) сопоставим с величиной заряда ЦСР- $CuSO_4$  образца (+43.6 мВ). Хотя макромолекулы хитозана в водном растворе имеют положительный заряд, равный +11.5 мВ, их влияние на заряд агрегатов в ЦСР-ХЗ- $CuSO_4$  образце оказывается незначительным. Вероятнее всего, часть сульфат-анионов аккумулируется вблизи макромолекул ХЗ и частично нейтрализует заряд его групп.

Результаты, полученные с помощью метода СЭМ, позволяют визуализировать изменения

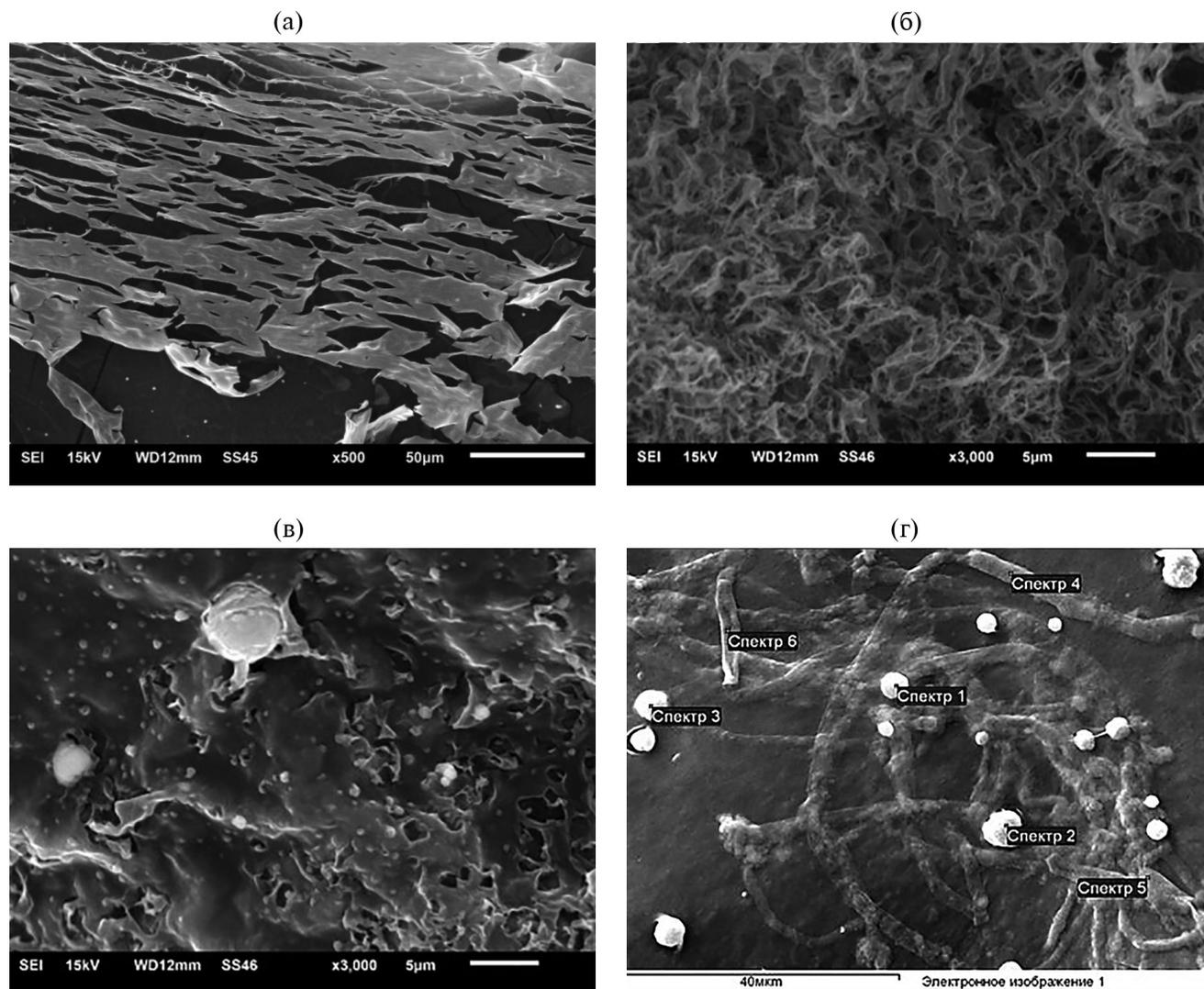


Рис. 6. СЭМ-микрофотографии образцов: а – ЦСР; б, г – ЦСР- $\text{CuSO}_4$ ; в – ЦСР-ХЗ- $\text{CuSO}_4$ ; г – ЦСР-ХЗ.

морфологии ЦСР (рис. 6а) под влиянием хитозана и электролита. В ЦСР- $\text{CuSO}_4$  гидрогеле мы наблюдаем формирование высокопористой сетчатой структуры, характерной для пространственной геле-сетки (рис. 6б). Морфология ЦСР-ХЗ- $\text{CuSO}_4$  гидрогеля отличается от структуры ЦСР- $\text{CuSO}_4$  образца уменьшением пористости и образованием под влиянием хитозана сферических агрегатов. Такие изменения в структуре ЦСР-ХЗ- $\text{CuSO}_4$  гидрогеля могут быть связаны с перераспределением сульфат-анионов между кластерами ЦСР и молекулами ХЗ, вследствие чего в образце формируются более короткие цепочки и более фрагментированная геле-сетка, что подтверждается ПЭМ-изображением ЦСР-ХЗ- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  образца [25]. ПЭМ-изображению ЦСР- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  гидрогеля, в котором формируется волокнообразная пространственная сетка [25], соответствует пористая структура ЦСР- $\text{CuSO}_4$  образца

(рис. 6б). Таким образом, существенные различия в морфологии ЦСР-ХЗ- $\text{CuSO}_4$  и ЦСР- $\text{CuSO}_4$  гидрогелей, вызванные влиянием поликатиона ХЗ, сводятся к перераспределению сульфат-аниона между двумя подсистемами: ЦСР и ХЗ.

Данные энергодисперсионного анализа ЦСР-ХЗ образца (рис. 6г, табл. 2) подтверждают наши предположения о существовании двух подсистем – кластерных цепочек МС и молекул хитозана. На рисунке мы видим два типа структур: сферические агрегаты с повышенным содержанием серы/серебра (спектры 1–3), предположительно цепочечные кластеры меркаптида серебра в ЦСР, и волокнообразные структуры на основе хитозана (спектры 4–6), характеризующиеся пониженным содержанием серы/серебра.

Таким образом, в работе удалось синтезировать и исследовать гидрогели супрамолекулярной

**Таблица 2.** Энергодисперсионный анализ ЦСР-ХЗ образца, атомные проценты (к рис. 6г)

Спектр	C	N	O	S	Ag
Спектр 1	40.43	23.94	18.81	7.48	9.34
Спектр 2	38.67	26.34	16.34	9.02	9.63
Спектр 3	42.34	27.74	17.73	5.60	6.58
Спектр 4	48.04	23.02	24.21	2.43	2.30
Спектр 5	44.38	19.31	27.59	3.88	4.85
Спектр 6	65.09	11.35	20.79	1.56	1.20

природы различного композиционного состава: ЦСР-ХЗ, ЦСР-ХЗ-CuSO<sub>4</sub>, ЦСР-CuSO<sub>4</sub>. Установлено, что гелеобразование в ЦСР системах, содержащих ХЗ и CuSO<sub>4</sub>, происходит в узком концентрационном диапазоне ( $C_{ХЗ} = 0.0100-0.0150$  мг/мл),  $C_{CuSO_4} = 0.4-0.6$  мМ). Результаты энергодисперсионного анализа ЦСР-ХЗ образца (рис. 6г, табл. 2) подтверждают существование в гидрогеле двух подсистем – кластерных цепочек МС, формирующих пространственную гель-сетку, и молекул хитозана. В ЦСР-ХЗ-CuSO<sub>4</sub> гидрогелях предположительно происходит перераспределение сульфат-анионов между кластерами ЦСР и ХЗ, вследствие чего формируется более фрагментированная пространственная гель-сетка. Введение в ЦСР-ХЗ образцов сульфата меди способствует формированию более прочного гидрогеля за счет ассоциации с сульфат-анионом кластеров меркаптида серебра и молекул ХЗ, а также координации ионов Cu(II) с депротонированными карбоксильными группами различных кластеров МС [27], при этом не исключается возможность комплексообразования ионов Cu(II) с молекулами ХЗ [28, 29]. Роль катиона электролита в процессе гелеобразования в ЦСР системах установлена благодаря вискозиметрическим испытаниям: вязкость ЦСР-ХЗ-CuSO<sub>4</sub> гидрогелей выше ЦСР-ХЗ-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> образцов в одном и том же концентрационном диапазоне [25], как следствие комплексообразующей способности ионов Cu(II). Подобные системы можно рассматривать не только как перспективную матрицу для разработки материалов биомедицинского назначения, но и как объект для изучения процессов самосборки и гелеобразования в ЦСР системе под влиянием полимерных молекул.

Данная работа выполнена на оборудовании лабораторий спектроскопии и электронной микроскопии ЦКП ТвГУ.

#### 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. Jagrosse M.L., Agredo P., Abraham B.L., Toriki E.S., Nilsson B.L. Supramolecular phenylalanine-derived hydrogels for the sustained release of functional proteins // ACS Biomater. Sci. Eng. 2023. V. 9. № 2. P. 784–796. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.2c01299>
2. Alam N., Sarma D. Thixotropic supramolecular met-allogel with 2D sheet morphology: Iodine sequestration and column based dye // Soft Matter. 2020. V. 16. № 47. P. 10620–10627. <https://doi.org/10.1039/D0SM00959H>
3. Du X., Zhou J., Shi J., Bing Xu B. Supramolecular hydrogelators and hydrogels: From soft matter to molecular biomaterials // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 24. P. 13165–13307. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00299>
4. Pramanik B. Short peptide-based smart thixotropic hydrogels // Gels. 2022. V. 8. № 9. P. 569. <https://doi.org/10.3390/gels8090569>
5. Liangchun L., Rongqin S., Renlin Z., Yi H. Anions-responsive supramolecular gels: A review // Materials & Design. 2021. № 205. P. 109759. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109759>
6. Qin L., Wang P., Guo Y., Chen C., Liu M. Self-assembled soft nanomaterials via silver(I)-coordination: Nanotube, nanofiber, and remarkably enhanced antibacterial effect // Advanced Science. 2015. V. 2. № 11. P. 1500134. <https://doi.org/10.1002/advs.201500134>
7. Ma Y., Shi L., Liu F., Zhang Y., Pang Y., Shena X. Self-assembled thixotropic silver cluster hydrogel for anticancer drug release // Chemical Engineering J.

2019. V. 362. P. 650–657.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.096>
8. *Vandera K.-K.A., Pague C., Omar J., González-Gaitano G., Twana M.W., Khutoryanskiy V.V., Dreiss C.A.* Formation of supramolecular gels from host-guest interactions between PEGylated chitosan and  $\alpha$ -cyclodextrin // *Macromol. Mater. Eng.* 2023. V. 308. № 6. P. 2200646.  
<http://dx.doi.org/10.1002/mame.202200646>
  9. *Furlani F., Marfoglia A., Marsich E., Donati I., Sacco P.* Strain hardening in highly acetylated chitosan gels // *Biomacromolecules*. 2021. V. 22. № 7. P. 2902–2909.  
<https://doi.org/10.1021/acs.biomac.1c00293>
  10. *Azam A., Ziafat S., Anjum F., Faseeh H., Ban, R., ur Rehman A., Bashir A.* Application of chitosan-based polysaccharide biomaterials in tissue engineering: Chitosan-based polysaccharide biomaterials // *Pakistan Journal of Health Sciences*. 2023. V. 4. № 9. P. 10–16.  
<https://doi.org/10.54393/pjhs.v4i09.1038>
  11. *Liu H., Wang C., Li C., et al.* A functional chitosan-based hydrogel as a wound dressing and drug delivery system in the treatment of wound healing // *RSC Advances*. 2018. V. 8 № 14. P. 7533–7549.  
<https://doi.org/10.1039/C7RA13510F>
  12. *Kaur M., Sharma A., Puri V., et al.* Chitosan-based polymer blends for drug delivery systems // *Polymers*. 2023. V. 15. № 9. P. 2028.  
<https://doi.org/10.3390/polym15092028>
  13. *Paradowska-Stolarz A., Milkulewicz M., Laskowska J., Karolewicz B., Owczarek A.* The importance of chitosan coatings in dentistry // *Mar. Drugs*. 2023. V. 21. № 12. P. 613.  
<https://doi.org/10.3390/md21120613>
  14. *García-Cabezón C., Godinho V., Salvo-Comino C., Torres Y., Martín-Pedrosa F.* Improved corrosion behavior and biocompatibility of porous titanium samples coated with bioactive chitosan-based nanocomposites // *Materials*. 2021. V. 14. № 21. P. 6322.  
<https://doi.org/10.3390/ma14216322>
  15. *Bashir S., Teo Y.Y., Ramesh S., Ramesh K., Khan A.A.* N-succinyl chitosan preparation, characterization, properties and biomedical applications: A state of the art review // *Reviews in Chemical Engineering*. 2015. V. 31. № 6. P. 563–597.  
<http://dx.doi.org/10.1515/revce-2015-0016>
  16. *He R., Sun S., Wang Z., Hu S.* Synthesis and performance study of pH/magnetic dual response chitosan based emulsifiers // 2023 9th International Conference on Applied Materials and Manufacturing Technology (ICAMMT-2023) 24/04/2023–26/04/2023 Qingyuan, China. 2023. V. 2587. P. 012019.  
<https://doi.org/10.1088/1742–6596/2587/1/012019>
  17. *Lee S., Shanti A.* Effect of exogenous pH on cell growth of breast cancer cells // *Int. J. Mol. Sci.* 2021. V. 22. № 18. P. 9910.  
<https://doi.org/10.3390/ijms22189910>
  18. *Tenorio-Barajas A.Y., Olvera M.L., Romero-Paredes G., Altuzar V., Garrido-Guerrero E., Mendoza-Barbarrera C.* Chitosan, chitosan/IgG-loaded, and N-trimethyl chitosan chloride nanoparticles as potential adjuvant and carrier-delivery systems // *Molecules*. 2023. V. 28. № 10. P. 4107.  
<https://doi.org/10.3390/molecules28104107>
  19. *Begum R., Shenbagarathai R., Lavanya U., Bhavan K.* Synthesis, characterization, and antimicrobial activity of extracted chitosan-based silver nanoparticles // *Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences*. 2023. V. 12. № 5. P. e4215.  
<https://doi.org/10.55251/jmbfs.4215>
  20. *Pakhomov P.M., Ovchinnikov M.M., Khizhnyak S.D., Roshchina O.A., Komarov P.V.* A supramolecular medical hydrogel based on L-cysteine and silver ions // *Polym. Sci. Ser. A*. 2011. V. 53. № 9. P. 820–826.  
<http://dx.doi.org/10.1134/S0965545X11090094>
  21. *Khizhnyak S., Komarov P., Ovchinnikov M., Zherenkova L., Pakhomov P.* Mechanism of gelation in low-concentration aqueous solutions of silver nitrate with L-cysteine and its derivatives // *Soft Matter*. 2017. V. 30. № 13. P. 5168–5184.  
<https://doi.org/10.1039/C7SM00772H>
  22. *Komarov P., Ovchinnikov M., Khizhnyak S., Alekseev V., Mikhailov I., Pakhomov P.* On molecular gelation mechanism of L-cysteine based hydrogel // *Nanoscience and Nanoengineering*. 2013. V. 1. № 1. P. 23–35.  
<http://dx.doi.org/10.13189/nn.2013.010104>
  23. *Бабуркин П.О., Комаров П.В., Малышев М.Д., Хижняк С.Д., Пахомов П.М.* Компьютерное моделирование структурообразования в водных растворах L-цистеина и нитрата серебра под влиянием соли-инициатора // *Коллоидн. журн.* 2017. Т. 79. № 5. С. 534–543.  
<https://doi.org/10.7868/S0023291217050020>
  24. *Овчинников М.М., Червинец В.М., Червинец Ю.В., Михайлова Е.С., Хижняк С.Д., Пахомов П.М.* Новые катионные антисептики на основе композиций L-цистеин-серебряного раствора и хитозана // *Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия*. 2016. № 1. С. 140–151.
  25. *Зеников Г.Р., Хижняк С.Д., Пахомов П.М.* Супрамолекулярные гидрогели на основе аминокислоты L-цистеин, нитрата серебра и хитозана // *Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия*. 2021. Т. 4. № 46. С. 131–141.
  26. *Андреанова Я.В., Вишневецкий Д.В., Хижняк С.Д., Пахомов П.М.* Исследование процессов гелеобразования в цистеин-серебряном растворе при добавлении сульфатов металлов // *Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия*. 2023. Т. 3. № 53. С. 21–29.
  27. *Андреанова Я.В., Вишневецкий Д.В., Иванова А.И., Хижняк С.Д., Пахомов П.М.* Процессы гелеобразования в водном растворе L-цистеин/AgNO<sub>3</sub> под влиянием солей металлов различной

- валентности // Известия Академии Наук. Серия Химическая. 2023. Т. 72. № 9. С. 2171–2179.
28. Brunel F., El Gueddari N.E., Moerschbacher B.M. Complexation of copper(II) with chitosan nanogels: Toward control of microbial growth // Carbohydrate Polymers. 2013. V. 92. № 2. P. 1348–1356. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.10.025>
29. Mekahlia S., Bouzid B. Chitosan-Copper (II) complex as antibacterial agent: Synthesis, characterization and coordinating bond- activity correlation study // Physics Procedia. 2009. V. 2. № 3. P. 1045–1053. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2009.11.061>
30. Malyshev M.D., Khizhnyak S.D., Zherenkova L.V., Pakhomov P.M., Komarov P.V. Self-assembly in systems based on L-cysteine–silver–nitrate aqueous solution: Multiscale computer simulation // Soft Matter. 2022. V. 18. № 39. P. 7524–7536. <https://doi.org/10.1039/D2SM00846G>
31. Shen J.-S., Li D.-H., Zhang M.-B., Zhou J., Zhang H., Jiang Y.-B. Metal-metal-interaction-facilitated coordination polymer as a sensing ensemble: A case study for cysteine sensing // Langmuir. 2011. V. 27. № 1. P. 481–486. <https://doi.org/10.1021/la103153e>
32. Odriozola I., Casuso P., Loinaz I., Cabanero G., Grande H.J. Designing neutral metallophilic hydrogels from di- and tripeptides // Org. Biomol. Chem. 2011. V. 9. № 14. P. 5059–5061. <http://dx.doi.org/10.1039/c1ob05520h>

УДК 532.5

## К ТЕОРИИ ДИНАМИЧЕСКОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ МЯГКИХ МАГНИТНЫХ КОЛЛОИДОВ

© 2024 г. А. Ю. Зубарев<sup>1</sup>, Л. Ю. Искакова<sup>1</sup>, А. Ю. Мусихин<sup>1, \*</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет им. Б. Н. Ельцина, просп. Ленина, 51, Екатеринбург, 620002 Россия

\*e-mail: Antoniusmagna@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.10.2023 г.

После доработки 02.12.2023 г.

Принята к публикации 15.12.2023 г.

Теоретически рассмотрена кинетика перемагничивания наноразмерной ферромагнитной частицы в мягкой упруго-вязкой среде. В отличие от известных работ, мы рассматриваем одновременное действие неелевского механизма перемагничивания частицы (преодоления ее магнитным моментом потенциального барьера магнитной анизотропии) и вращения (поворота) тела частицы при изменении внешнего магнитного поля. Рассмотрен случай большой магнитной анизотропии частицы, т.е. предполагается, что ее энергия существенно превышает тепловую энергию системы и энергию взаимодействия частицы с магнитным полем. Других ограничений на напряженность поля не предполагается. Более подробно рассмотрен случай малых полей в линейном приближении зависимости намагниченности от поля. В рамках этого приближения рассчитаны компоненты комплексной восприимчивости композита. Показано, что реальная часть восприимчивости монотонно убывает с частотой поля. Если жесткость композита велика или мала, мнимая часть имеет один максимум, соответствующий неелевскому механизму перемагничивания или повороту частицы в упруго-вязкой среде соответственно. При промежуточных значениях жесткости композита частотная зависимость мнимой восприимчивости имеет два максимума.

*Ключевые слова:* магнитная жидкость, магнитная восприимчивость, неелевский механизм, магнитная гипертермия

DOI: 10.31857/S0023291224030034, EDN: BMNDEV

### ВВЕДЕНИЕ

Коллоидно-дисперсные магнитополимерные композиты (феррогели, магнитные эластомеры) состоят из полимерной среды и внедренных в нее нано- или микроразмерных магнитных частиц. Эти многофункциональные интеллектуальные материалы привлекают интерес исследователей и практиков благодаря богатому набору уникальных физических свойств, важных для многих существующих и перспективных высоких технологий. Обзоры работ по этим направлениям можно найти, например, в [1–14]. Эти системы используются как материалы для изготовления магнито-полимерных актуаторов и стабилизаторов механических напряжений; нано- микрокапсул для транспорта и высвобождения лекарств в организме; для создания магнитоуправляемых матриц роста, инженерии и регенерации биологических тканей. Внедрение магнитных наночастиц в большие клетки используется в магнито-гипертермическом методе терапии раковых и других опухолевых заболеваний.

Динамическая реакция магнитных гелей и подобных им мягких композитных сред на меняющееся магнитное поле является одной из наиболее интересных, с научной точки зрения, и важных в прикладном смысле характеристик этих систем. Для частиц в жидких магнитных коллоидах (феррожидкостях), а также частиц, иммобилизованных в достаточно жестком материале (твердые магнитные коллоиды), задача о динамическом перемагничивании полностью иммобилизованной частицы рассматривалась в работах [15–18] на основе различных приближенных методов решения уравнения Фоккера–Планка для плотности вероятности различных ориентаций магнитного момента частицы. Теоретические модели динамической восприимчивости композита с неподвижными взаимодействующими феррочастицами были предложены в [19, 20].

Однако композитные среды, содержащие магнитные наночастицы (особенно биологические среды), могут быть достаточно мягкими, чтобы позволить хотя бы частичное вращение (поворот)

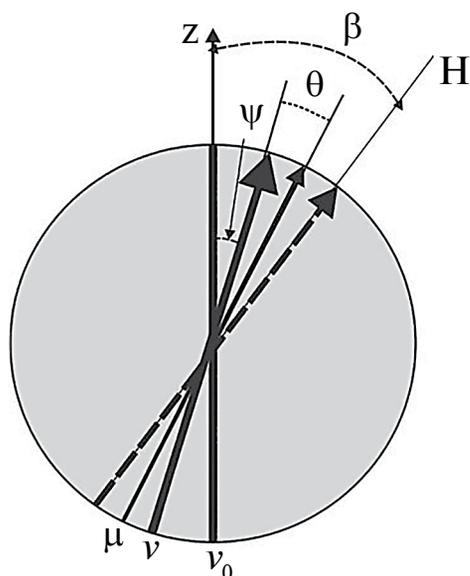


Рис. 1. Иллюстрация феррочастицы и используемой системы координат.

частицы вслед за меняющимся полем. В то же время, если размер частицы не особенно велик, характерное время ее неелевского перемагничивания может быть сопоставимо со временем наблюдения перемагничивания композита или же с характерным временем (периодом) изменения поля. В этом случае можно ожидать комбинированного действия обоих механизмов перемагничивания частицы (ее вращения в окружающей среде и неелевского перехода магнитного момента частицы через потенциальный барьер ее магнитной анизотропии). Отметим, что компьютерное моделирование динамики перемагничивания феррочастицы в жидкой вязкоупругой среде было выполнено в работе [21]. Комбинированное перемагничивание магнитных композитов, включающее неелевский и «вращательный» механизмы, насколько нам известно, в литературе не рассматривалось.

В этой работе мы предлагаем теоретическую модель динамики комбинированного перемагничивания мягкой упруго-вязкой среды с внедренными в нее однодоменными магнитными феррочастицами. Концентрация частиц мала, и любым их взаимодействием можно пренебречь. Предполагается, что магнитная анизотропия частицы достаточно велика, чтобы соответствующая энергия потенциального барьера существенно превосходила тепловую энергию системы и энергию взаимодействия частицы с магнитным полем. Других ограничений на напряженность приложенного магнитного поля не предполагается. Мы пренебрегаем гиромангнитными эффектами в частице, так как они проявляются при слишком высоких частотах внешнего

поля (в области гигагерц), намного выходящих за рамки, допустимые во многих приложениях магнитных нанокompозитов, в частности, при их био-медицинских приложениях.

Структура работы следующая. В разделе 2 обсуждается физическая модель и приводится вывод основных уравнений динамики вектора намагниченности ферромагнитной частицы в упруго-вязкой среде. Эти уравнения приведены и обсуждаются в разделе 3. В разделе 4 работы подробно рассмотрен случай кинетики перемагничивания частицы в слабых магнитных полях, когда выполняется приближение линейной зависимости ее намагниченности от внешнего поля. Раздел 5 посвящен описанию магнито-гипертермического эффекта, продуцируемого частицей в упруго-вязкой среде.

## 2. ОСНОВНЫЕ ПРИБЛИЖЕНИЯ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Рассмотрим ферромагнитную однодоменную частицу, помещенную в магнитное поле  $\mathbf{H}$ . Схематическая ее иллюстрация приведена на рис. 1. Обозначим  $\boldsymbol{\mu}$  – единичный вектор, направленный вдоль магнитного момента частицы;  $\mathbf{v}$  – единичный вектор вдоль оси легкого намагничивания частицы;  $\mathbf{v}_0$  – начальное, до приложения поля, значение вектора  $\mathbf{v}$ .

Мы предполагаем, что частица находится в немагнитной упруго-вязкой среде. Под упруго-вязкой мы будем понимать среду, которая при малых статических нагрузках ведет себя как упругое тело (эффекты ползучести на больших временах не учитываем), а при динамических нагрузках механическая энергия в ней диссипирует. Необходимо отметить, что мягкие материалы чрезвычайно разнообразны по своим физическим и реологическим свойствам и сколько-нибудь общее уравнение их реологического состояния в литературе отсутствует. Поэтому, чтобы сконцентрировать внимание на принципиальной стороне проявления упругих и диссипативных эффектов при динамической деформации среды, мы будем описывать ее в рамках простейшего уравнения Кельвина-Фойгхта  $\boldsymbol{\Sigma} = G\boldsymbol{\gamma} + \eta\dot{\boldsymbol{\gamma}}$ , где  $\boldsymbol{\Sigma}$  – напряжение,  $G$  – статический модуль упругости,  $\eta$  – вязкость среды,  $\boldsymbol{\gamma}$  – величина ее деформации.

Вследствие своего малого размера частица вовлечена в интенсивное вращательное броуновское движение, поэтому ориентации векторов  $\boldsymbol{\mu}$  и  $\mathbf{v}$  имеют случайный характер.

Учитывая это, введем нормализованную на единицу функцию распределения (плотность вероятности)  $w(\boldsymbol{\mu}, \mathbf{v} | \beta)$  по ориентациям  $\boldsymbol{\mu}$  и  $\mathbf{v}$  при заданном  $\mathbf{v}_0$ , где  $\beta$  – угол между векторами  $\mathbf{H}$  и  $\mathbf{v}_0$  (рис. 1). В рамках приближения Кельвина–Фойгхта рео-

логического поведения несущей среды функция  $w$  может быть найдена как решение уравнения Фоккера-Планка:

$$\frac{\partial w}{\partial t} = -\frac{1}{2\tau_D} \operatorname{div}_{\mu} \mathbf{j}_{\mu} - \frac{1}{2\tau_{\eta}} \operatorname{div}_{\nu} \mathbf{j}_{\nu}. \quad (1)$$

Здесь и далее  $\tau_D$  – характерное время вращательной диффузии магнитного момента частицы относительно ее тела, определяемое внутренней кристаллической структурой частицы;  $\tau_{\eta} = 3\eta v_p/kT$  – характерное время вращательной диффузии тела частицы [22] в несущей среде;  $v_p$  – объем частицы;  $\psi$  – полярный угол между векторами  $\mathbf{v}$  и  $\mathbf{v}_0$ , показанный на рис. 1;  $\theta$  – полярный угол между вектором момента  $\boldsymbol{\mu}$  и вектором оси легкого намагничивания  $\mathbf{v}$ ; нижние индексы  $\boldsymbol{\mu}$  и  $\mathbf{v}$  отмечают операторы и векторы, относящиеся к соответствующим векторам;  $\mathbf{j}_{\mu}$  и  $\mathbf{j}_{\nu}$  – безразмерные плотности потоков вероятности изменения векторов  $\boldsymbol{\mu}$  и  $\mathbf{v}$  соответственно. Они могут быть записаны в следующем виде (см. аналогичные формы в [16–18]):

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_{\mu} &= -(\mathbf{w} \operatorname{grad}_{\mu} u + \operatorname{grad}_{\mu} w), \\ \mathbf{j}_{\nu} &= -(\mathbf{w} \operatorname{grad}_{\nu} u + \operatorname{grad}_{\nu} w), \end{aligned} \quad (2)$$

где  $u$  – безразмерная (отнесенная к тепловой энергии  $kT$ ) энергия частицы:

$$u(\theta, \psi, \varphi) = u_h(\theta, \varphi) + u_{\sigma}(\theta, \psi) + u_e(\psi). \quad (3)$$

Первый член в правой части (3) – безразмерная энергия Зеемана взаимодействия частицы с полем  $\mathbf{H}$ , равная:

$$\begin{aligned} u_h &= -(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{h}) = -h\mu_h, \\ \mathbf{h} &= \mu_0 \frac{m}{kT} \mathbf{H}. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь  $\mu_0$  – магнитная проницаемость вакуума;  $\mu_h$  – проекция вектора  $\boldsymbol{\mu}$  на поле  $\mathbf{H}$ . Параметр  $h$  может рассматриваться как безразмерное напряжение поля  $\mathbf{H}$ .

Безразмерная энергия магнитной анизотропии частицы в известном приближении Стонера-Вольфара может быть записана в виде:

$$\begin{aligned} u_{\sigma} &= -\sigma(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{v})^2, \\ \sigma &= \frac{Kv_p}{kT}, \end{aligned} \quad (5)$$

где  $K$  – параметр этой анизотропии.

Потенциал  $u_e$  – безразмерная энергия упругой деформации несущей среды при повороте частицы

на угол  $\psi$ . Мы оценим эту энергию в простейшем квадратичном приближении:

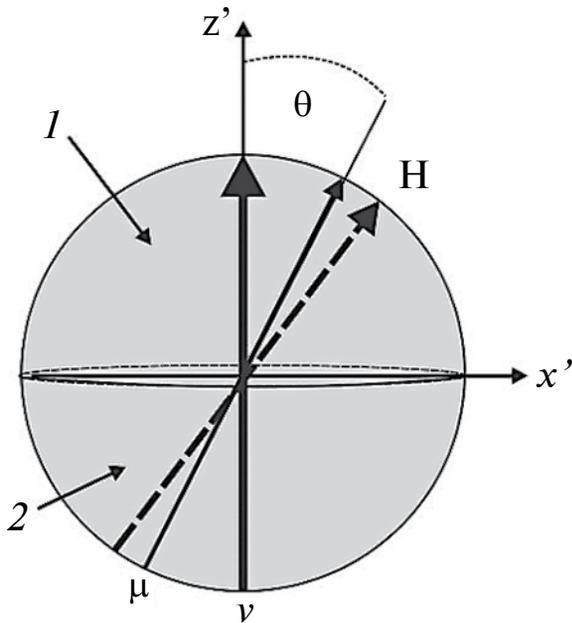
$$\begin{aligned} u_e &= \frac{1}{2} g \psi^2, \\ g &\sim \frac{Gv_p}{kT}, \end{aligned} \quad (6)$$

где  $g$  – безразмерный модуль упругости несущей среды.

Отметим, что если вектор  $\mathbf{v}$  направления оси анизотропии частицы фиксирован (т.е.  $\tau_{\eta} \rightarrow \infty$  или  $g \rightarrow \infty$ ), то уравнение (1) совпадает с хорошо известным уравнением Фоккера-Планка для ориентационного вектора  $\boldsymbol{\mu}$  момента полностью неподвижной ферромагнитной частицы (см., например, [15, 17, 18]). Ниже будет показано, что, когда неелевская переориентация вектора  $\boldsymbol{\mu}$  невозможна ( $\sigma \rightarrow \infty$ ) и упругие силы в среде отсутствуют ( $g = 0$ ), уравнение (1) совпадает с уравнением [16] вращения частицы в жидкости. Форма (1) является естественным обобщением этих уравнений на рассматриваемый “двухвекторный” процесс.

Мы ограничимся исследованием частиц с высокой магнитной анизотропией, для которых выполняются неравенства  $\sigma \gg 1$ ,  $\sigma \gg h$ . К примеру, для частиц окислов железа, часто используемых в различных приложениях, параметр магнитной анизотропии  $K \approx 14$  кДж/м<sup>3</sup> [22]. Следовательно, при комнатных температурах неравенство  $\sigma > 10$  выполняется, когда диаметр частицы  $d_p > 17$ –18 нм. Такой размер частиц часто встречается в экспериментах и практических применениях магнитных наноконструктов, во-первых, в силу практически неизбежной и часто широкой полидисперсности синтезируемых систем магнитных наночастиц (см., например, [22]); во-вторых, композиты с диаметром частиц, превышающим 17–18 нм, часто специально изготавливаются, чтобы получить сильный отклик композита на магнитное поле (см., например, [23, 24]). Отметим, что очень часто структурные особенности поверхности ферромагнитных наночастиц вносят дополнительный и очень существенный вклад в общую энергию их магнитной анизотропии и условие  $\sigma > 10$  выполняется для частиц, размер которых меньше 10 нм (см., например, [25, 26]).

Учитывая, что намагниченность насыщения окислов железа  $M_p \approx 400$ –500 кА/м (таблицы физических характеристик магнитных наночастиц можно найти в [22]), при учете только объемной магнитной анизотропии получаем, что неравенство  $\sigma > h$  выполняется при напряженности магнитного поля в диапазоне  $H < 22$ –27 кА/м. Отметим, что многие эксперименты (например, по биомедицинским применениям феррогелей) выполнены в этих рамках напряженности магнитного



**Рис. 2.** Система координат с полярной осью, направленной вдоль вектора  $\mathbf{v}$  оси легкого намагничивания частицы. Азимутальный угол не показан для простоты. Знаки 1 и 2 обозначают полусферические потенциальные области, обсуждаемые в тексте.

поля. Учет поверхностной магнитной анизотропии частиц может существенно расширить область полей, для которых выполняется условие  $\sigma > h$ .

Для дальнейшего удобно ввести систему координат с осью  $Oz'$ , направленной вдоль вектора  $\mathbf{v}$ , и осью  $Ox'$  в плоскости, образуемой векторами  $\mathbf{v}$  и  $\mathbf{H}$ . Обозначим  $\theta$  и  $\phi$  полярный и азимутальный углы вектора  $\mu$  в этой системе координат (рис. 2).

Потенциал  $u_\mu = u_h + u_\sigma$  в этой системе координат может быть представлен в виде:

$$u_\mu = -h(\zeta_z \cos\theta + \zeta_x \sin\theta \cos\phi) - \sigma \cos^2\theta, \tag{7}$$

$$u_h = \zeta_z \cos\theta + \zeta_x \sin\theta \cos\phi,$$

где  $\zeta = \mathbf{h}/h$  – единичный вектор вдоль поля  $\mathbf{h}$ . Поскольку выполняется сильное неравенство  $h \ll \sigma$ , минимальные значения потенциала  $u_\mu$  приблизительно соответствуют  $\theta = 0$  и равны

$$u_{\mu 1} = -h\zeta_z - \sigma, \quad u_{\mu 2} = h\zeta_z - \sigma \tag{8}$$

соответственно.

При заданном азимутальном угле  $\phi$  максимальное значение потенциала  $u_\mu$  соответствует примерно полярному углу  $\theta = \pi/2$  и равно

$$u_{\mu \max} = -h\zeta_x \cos\phi. \tag{9}$$

Член  $\text{div}_\mu \mathbf{j}_\mu$  уравнения (1) в системе координат  $(\theta, \phi)$  может быть представлен в виде:

$$\text{div}_\mu \mathbf{j}_\mu = \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} j_{\mu\theta} + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\phi} j_{\mu\phi}, \tag{10}$$

где функции

$$j_{\mu\theta}(\theta, \phi) = -\sin\theta \left( w \frac{\partial u}{\partial\theta} + \frac{\partial w}{\partial\theta} \right),$$

$$j_{\mu\phi}(\theta, \phi) = -\frac{1}{\sin\theta} \left( w \frac{\partial u}{\partial\phi} + \frac{\partial w}{\partial\phi} \right)$$

являются полярной и азимутальной компонентами вектора  $\mathbf{j}_\mu$  соответственно.

Мы будем отмечать все физические величины, относящиеся к областям “1”  $\left(0 < \theta < \frac{\pi}{2}\right)$  и “2”  $\left(\frac{\pi}{2} < \theta < \pi\right)$  на рис. 2 нижними индексами 1 и 2. Пусть  $P_1$  и  $P_2$  вероятности того, что момент частицы принадлежит областям “1” и “2” соответственно:

$$P_1(\psi) = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} w(\theta, \phi | \psi) \sin(\theta) d\theta d\phi, \tag{11}$$

$$P_2(\psi) = \int_0^{2\pi} \int_{\pi/2}^\pi w(\theta, \phi | \psi) \sin(\theta) d\theta d\phi.$$

Чтобы получить уравнение для  $P_1(\psi)$ , мы проинтегрируем уравнение (1) так же, как  $w$  в первом соотношении (11). Учитывая периодическую зависимость компоненты  $j_{\mu\phi}$  от угла  $\phi$ , после вычислений получаем:

$$\frac{\partial P_1}{\partial t} = -\frac{1}{2\tau_D} J_\mu - \frac{1}{2\tau_\eta} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \text{div}_\nu \mathbf{j}_\nu \sin(\theta) d\theta d\phi, \tag{12}$$

$$J_\mu = \int_0^{2\pi} j_{\mu\theta}(\pi/2, \phi) d\phi.$$

Физический смысл величины  $J_\mu$  – поток вероятности перехода вектора  $\mu$  из области “1” в область “2” через плоскость  $\theta = \pi/2$ .

Чтобы оценить  $J_\mu$ , мы используем идеи классической теории Крамерса диффузии броуновской частицы через потенциальный барьер. А именно, представим:

$$j_{\mu\theta}(\theta, \phi) = -\sin(\theta) e^{-u(\theta, \phi)} \frac{\partial}{\partial\theta} \left( w(\theta, \phi) e^{u(\theta, \phi)} \right). \tag{13}$$

Далее, после простых преобразований уравнения (13), приходим к соотношению:

$$\int_0^{\pi/2} \frac{j_{\mu\theta}(\theta, \phi)}{\sin(\theta)} e^{u(\theta, \phi)} d\theta = -\left( w_2(\phi) e^{u_2} - w_1(\phi) e^{u_1} \right), \tag{14}$$

где

$$u_1 = u(0, \phi) = u_{\mu 1} + \frac{1}{2} g \Psi^2 = -h \zeta_{z'} - \sigma + \frac{1}{2} g \Psi^2,$$

$$u_2 = u(\pi, \phi) = u_{\mu 2} + \frac{1}{2} g \Psi^2 = h \zeta_{z'} - \sigma + \frac{1}{2} g \Psi^2,$$

$$w_1(\phi) = w(0, \phi); \quad w_2(\phi) = w(\pi, \phi),$$

$$u_{\mu 1} = -h \zeta_{z'} - \sigma, \quad u_{\mu 2} = h \zeta_{z'} - \sigma.$$

Поскольку магнитная анизотропия частицы предполагается сильной ( $\sigma \gg 1$ ), функция  $\exp(u(\theta))$  имеет острый максимум в точке  $\theta_{\max} \approx \pi/2$ . Используя стандартные соображения метода перевала, получаем:

$$\int_0^{\pi/2} \frac{j_{\mu\theta}(\theta)}{\sin(\theta)} e^{u(\theta, \phi)} d\theta \approx \frac{j_{\mu\theta}\left(\frac{\pi}{2}, \phi\right)}{\sin(\theta_{\max}, \phi)} e^{u_{\max}} \sqrt{\frac{\pi}{\Omega}} \approx j_{\mu\theta}\left(\frac{\pi}{2}, \phi\right) e^{u_{\max}} \sqrt{\frac{\pi}{\Omega}}, \quad (15)$$

$$u_{\max} = u_{\mu\max} + \frac{1}{2} g \Psi^2 = -h \zeta_{x'} \cos \phi + \frac{1}{2} g \Psi^2,$$

$$\Omega = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2 u}{\partial \theta^2} \Big|_{\theta=\theta_{\max}} \approx \sigma.$$

Комбинируя уравнения (12)–(15), приходим к следующему соотношению:

$$\frac{\partial P_1}{\partial t} = \frac{1}{2\tau_1} \int_0^{2\pi} \left( w_2(\phi) e^{h\zeta_{z'} + h\zeta_{x'} \cos \phi} - w_1(\phi) e^{-h\zeta_{z'} + h\zeta_{x'} \cos \phi} \right) d\phi - \frac{1}{2\tau_\eta} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \operatorname{div}_v j_v \sin(\theta) d\theta d\phi, \quad (16)$$

$$\tau_1 = \tau_D \sqrt{\frac{\pi}{\Omega}} e^\sigma.$$

По порядку величины параметр  $\tau_1$  – характерное время перехода момента частицы через потенциальный барьер магнитной анизотропии из области “1” в область “2”. Поскольку  $\sigma \gg 1$ , то выполняется сильное неравенство  $\tau_1 \gg \tau_D$ . Заметим, что по порядку величины  $\tau_D$  равно времени релаксации функции распределения  $w$  к своей равновесной форме в каждой из областей 1 и 2. Так как  $\tau_1 \gg \tau_D$ , следуя методу Крамерса, можно принять, что за время перехода момента частицы через потенциальный барьер в каждой из этих областей успевает установиться практически равновесное распределение по ориентациям момента, т.е. равновесное распределение по углам  $\theta, \phi$ . Заметим, что это не означает равновесного распределения между областями “1” и “2”. Таким образом, в областях “1” и “2” соответственно получаем:

$$w_1(\phi) \approx w_1^0 e^{u_1 - u(0, \phi)} = w_1^0,$$

$$w_2(\phi) \approx w_1^0 e^{u_2 - u(\pi, \phi)} = w_2^0,$$

$$w_{1,2}^0 = w_{1,2}(\phi = 0).$$

Следовательно, уравнение (16) может быть переписано в виде:

$$\frac{\partial P_1}{\partial t} = \frac{1}{2\tau_1} Q(h, \zeta_{x'}) [w_2^0 e^{h\zeta_{z'}} - w_1^0 e^{-h\zeta_{z'}}] - \frac{1}{2\tau_\eta} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \operatorname{div}_v j_v \sin(\theta) d\theta d\phi, \quad (17)$$

$$Q(h, \zeta_{x'}) = \int_0^{2\pi} e^{h\zeta_{x'} \cos \phi} d\phi.$$

В рамках квазиравновесного приближения Крамерса в каждой потенциальной области выполняются следующие соотношения:

$$w(\theta, \phi) \approx w_1^0 e^{u_1 - u(\theta, \phi)} \approx w_1^0 e^{-\sigma(1 - \cos^2(\theta)) - h(\zeta_{z'}(1 - \cos(\theta)) - \zeta_{x'} \sin(\theta) \cos \phi)}, \quad (18)$$

$$0 < \theta < \frac{\pi}{2}$$

и

$$w(\theta, \phi) \approx w_2^0 e^{u_2 - u(\theta, \phi)} \approx w_2^0 e^{-\sigma(1 - \cos^2(\theta)) + h(\zeta_{z'}(1 + \cos(\theta)) + \zeta_{x'} \sin(\theta) \cos \phi)}, \quad (19)$$

$$\frac{\pi}{2} < \theta < \pi.$$

Используя эти соотношения, можно следующим образом оценить вероятности  $P_1$  и  $P_2$ :

$$P_1 = w_1^0 q_1, \quad P_2 = w_2^0 q_2, \quad q_1 = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} e^{-\sigma(1 - \cos^2(\theta))} \times e^{-h(\zeta_{z'}(1 - \cos(\theta)) - \zeta_{x'} \sin(\theta) \cos \phi)} \sin(\theta) d\theta d\phi, \quad (20)$$

$$q_2 = \int_0^{2\pi} \int_{\pi/2}^{\pi} e^{-\sigma(1 - \cos^2(\theta))} \times e^{h(\zeta_{z'}(1 + \cos(\theta)) + \zeta_{x'} \sin(\theta) \cos \phi)} \sin(\theta) d\theta d\phi.$$

Параметры  $q_{1,2}$  без труда могут быть вычислены численно. Однако полезно также получить их аналитические оценки. Вследствие сильного неравенства  $s \gg 1$ , экспонента  $e^{-\sigma(1 - \cos^2(\theta))}$  имеет резкий максимум при  $\theta = 0$  и  $\pi$ . Поскольку  $s \gg h$ , экспоненты  $e^{-h(\zeta_{z'}(1 - \cos(\theta)) - \zeta_{x'} \sin(\theta) \cos \phi)}$  и  $e^{h(\zeta_{z'}(1 + \cos(\theta)) + \zeta_{x'} \sin(\theta) \cos \phi)}$  меняются с углом  $\theta$  намного медленнее, чем  $e^{-\sigma(1 - \cos^2(\theta))}$ . Учитывая это,

используя стандартные соображения метода перевала, представив  $\cos^2 \theta \approx 1 - \theta^2$  и  $\sin \theta \approx \theta$  вблизи  $\theta = 0$ , можно получить оценку:

$$q_1 = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} e^{-\sigma(1-\cos^2(\theta))} \times \\ \times e^{-h(\zeta_{z'}(1-\cos(\theta)) - \zeta_{x'} \sin(\theta) \cos \phi)} \sin(\theta) d\theta d\phi \approx \\ \approx \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} e^{-\sigma\theta^2} \theta d\theta d\phi = \pi(1 - e^{-\pi\sigma/2}) \approx \frac{\pi}{\sigma}. \quad (21)$$

Аналогично

$$q_2 \approx \frac{\pi}{\sigma}. \quad (22)$$

Используя уравнения (20)–(22) в уравнении (17), приходим к следующему уравнению:

$$\frac{\partial w_1^0}{\partial t} = \frac{1}{2\tau_{II}} [(w_2^0 e^{h\zeta_{z'}} - w_1^0 e^{-h\zeta_{z'}}] - \\ - \frac{\sigma}{2\pi\tau_{II}} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \operatorname{div}_{\mathbf{v}} j_{\mathbf{v}} \sin(\theta) d\theta d\phi, \quad (23) \\ \tau_{II} = \frac{\pi\tau_I}{\sigma Q} \approx \tau_D \sqrt{\frac{1}{\pi\sigma^3} \frac{e^\sigma}{Q}}.$$

Используя аналогичные соображения, получаем:

$$\frac{\partial w_2^0}{\partial t} = -\frac{1}{2\tau_{II}} [w_2^0 e^{h\zeta_{z'}} - w_1^0 e^{-h\zeta_{z'}}] - \\ - \frac{\sigma}{2\pi\tau_{II}} \int_0^{2\pi} \int_{\pi/2}^{\pi} \operatorname{div}_{\mathbf{v}} j_{\mathbf{v}} \sin(\theta) d\theta d\phi. \quad (24)$$

Рассмотрим сейчас интегральный член в (23). В системе координат, показанной на рис. 1, имеем:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \operatorname{div}_{\mathbf{v}} j_{\mathbf{v}} \sin(\theta) d\theta d\phi = \\ = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \frac{1}{\sin\psi} \left( \frac{\partial}{\partial\psi} j_{\mathbf{v}\psi} \right) \sin(\theta) d\theta d\phi = \\ = \int_0^{2\pi} \frac{1}{\sin\psi} \frac{\partial}{\partial\psi} \int_0^{\pi/2} j_{\mathbf{v}\psi} \sin(\theta) d\theta. \quad (25)$$

Здесь и ниже  $\psi$  и  $\phi$  – полярный и азимутальный углы вектора  $\mathbf{v}$  в системе координат с полярной осью, направленной вдоль вектора  $\mathbf{v}_0$ .

Принимая во внимание уравнение (2), получаем:

$$\int_0^{\pi/2} j_{\mathbf{v}\psi} \sin(\theta) d\theta = \\ = -\sin\psi \int_0^{\pi/2} e^{-u} \frac{\partial}{\partial\psi} (we^u) \sin(\theta) d\theta. \quad (26)$$

В системе координат  $(\psi, \phi)$  имеем:

$$j_{\mathbf{v}\psi}(\theta, \phi) = -\sin\psi \left( w \frac{\partial u}{\partial\psi} + \frac{\partial w}{\partial\psi} \right), \\ j_{\mu\phi}(\psi, \phi) = -\frac{1}{\sin\psi} \left( w \frac{\partial u}{\partial\phi} + \frac{\partial w}{\partial\phi} \right). \quad (27)$$

Комбинируя уравнения (26) и (14), приходим к соотношению:

$$\int_0^{\pi/2} e^{-u} \frac{\partial}{\partial\psi} (we^u) \sin(\theta) d\theta \approx \\ \approx \int_0^{\pi/2} e^{-u} \frac{\partial}{\partial\psi} (w_1^0 e^{u_1}) \sin(\theta) d\theta = \\ = \int_0^{\pi/2} e^{-u} \sin(\theta) d\theta \cdot \frac{\partial}{\partial\psi} (w_1^0 e^{u_1}). \quad (28)$$

Далее:

$$\int_0^{\pi/2} e^{-u} \sin(\theta) d\theta = e^{-\frac{1}{2}g\psi^2} \times \\ \times \int_0^{\pi/2} e^{\sigma\cos^2(\theta)} e^{h(\zeta_{z'} \cos(\theta) + \zeta_{x'} \sin(\theta) \cos\phi)} \sin(\theta) d\theta. \quad (29)$$

Снова, как и в (21), (22), используя соображения метода перевала, получаем

$$\int_0^{\pi/2} e^{\sigma\cos^2(\theta)} e^{h(\zeta_{z'} \cos(\theta) + \zeta_{x'} \sin(\theta) \cos\phi)} \sin\theta d\theta \approx \\ \approx e^{\sigma+h\zeta_{z'}} \int_0^{\pi/2} e^{-\sigma\theta^2} \theta d\theta = \\ = \frac{1}{2\sigma} e^{\sigma+h\zeta_{z'}} (1 - e^{-\sigma(\pi/2)^2}) \approx \frac{1}{2\sigma} e^{\sigma+h\zeta_{z'}} = \frac{1}{2\sigma} e^{-u_{\mu 1}}. \quad (30)$$

Следовательно, интеграл в (25) может быть оценен следующим образом:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \operatorname{div}_{\mathbf{v}} j_{\mathbf{v}} \sin(\theta) d\theta d\phi \approx \\ \approx \frac{\pi}{\sigma} \frac{1}{\sin\psi} \frac{\partial}{\partial\psi} \left( \sin\psi e^{-u_{\mu 1}} \frac{\partial}{\partial\psi} (w_1^0 e^{u_{\mu 1}}) \right). \quad (31)$$

Уравнение (23) сейчас может быть представлено в форме:

$$\frac{\partial w_1^0}{\partial t} = \frac{1}{2\tau_{II}} [(w_2^0 e^{h\zeta_{z'}} - w_1^0 e^{-h\zeta_{z'}}] - \\ - \frac{1}{2\tau_{II}} \frac{1}{\sin\psi} \frac{\partial}{\partial\psi} \left( \sin\psi e^{-u_{\mu 1}} \frac{\partial}{\partial\psi} (w_1^0 e^{u_{\mu 1}}) \right). \quad (32)$$

Аналогично, уравнение (24) может быть переписано в виде:

$$\frac{\partial w_2^0}{\partial t} = -\frac{1}{2\tau_{II}} [(w_2^0 e^{h\zeta_z} - w_1^0 e^{-h\zeta_z}] - \frac{1}{2\tau_{II}} \frac{1}{\sin\psi} \frac{\partial}{\partial\psi} \left( \sin\psi e^{-u_{\mu 2}} \frac{\partial}{\partial\psi} (w_2^0 e^{u_{\mu 2}}) \right). \quad (33)$$

В рамках используемого приближения  $\sigma \gg 1$ ,  $\sigma \gg h$ , в областях 1 и 2, проиллюстрированных на рис. 2, вектор  $\mu$  магнитного момента частиц, в основном, направлен вдоль и противоположно вектору  $\mathbf{v}$  оси легкого намагничивания частицы. Следовательно, при заданном угле  $\beta$  между  $\mathbf{H}$  и  $\mathbf{v}_0$  (рис. 1), статистически средняя проекция вектора  $\mu$  на направление поля  $\mathbf{H}$  может быть представлена в виде:

$$\begin{aligned} \langle \mu_h \rangle (\beta) &= \langle \mu_1 \rangle (\beta) + \langle \mu_2 \rangle (\beta), \\ \langle \mu_1 \rangle (\beta) &= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \mu_h w_1^0 \sin\psi d\psi d\varphi, \\ \langle \mu_2 \rangle (\beta) &= -\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \mu_h w_2^0 \sin\psi d\psi d\varphi. \end{aligned} \quad (34)$$

В рамках обсужденного приближения выполняется приближенное равенство  $(\mu \cdot \mathbf{H}) \approx (\mathbf{v} \cdot \mathbf{H})$ . Следовательно, можно записать:

$$\mu_h = \zeta_z' = \cos\beta \cos\psi + \sin\beta \sin\psi \cos\varphi. \quad (35)$$

Наша цель сейчас определить функции  $w_{1,2}^0$ . В общем случае решение кинетических уравнений (32), (33) неизвестно. Чтобы найти приближенные решения, введем вероятности

$$W_{1,2}(t|\beta) = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi w_{1,2}^0 \sin\psi d\psi d\varphi \quad (36)$$

того, что магнитный момент частицы находится соответственно в областях “1” и “2” на рис. 2. Учитывая, что магнитная анизотропия частицы предполагается сильной, т.е. то, что неравенства  $\sigma \gg 1$ ,  $\sigma \gg h$  выполняются, справедливо сильное неравенство  $\tau_{II} \gg \tau_{II}$ . Это означает, что релаксация ориентации вектора  $\mathbf{v}$ , связанная с поворотом частицы в окружающей среде, происходит намного быстрее, чем неелевский переход момента частицы через потенциальный барьер ее внутренней магнитной анизотропии из области “1” в область “2”.

В рамках этого приближения можно записать

$$\begin{aligned} w_{1,2}^0(\psi, t|\beta) &\approx W_{1,2}(t|\beta) f_{1,2}(\psi, t|\beta), \\ \int_0^{2\pi} \int_0^\pi f_{1,2} \sin\psi d\psi d\varphi &= 1, \end{aligned} \quad (37)$$

где  $f_{1,2}(\psi, t|\beta)$  – плотность вероятности отклонения вектора  $\mathbf{v}$  от  $\mathbf{v}_0$  на угол  $\psi$  (рис. 1), если магнитный

момент частицы находится в области 1 или 2 соответственно.

Подставляя (37) в (32) и (33), после преобразований получаем:

$$\begin{aligned} W_{1,2} \frac{\partial f_{1,2}}{\partial t} + f_{1,2} \frac{\partial W_{1,2}}{\partial t} &= \\ &= \frac{1}{2\tau_{II}} (W_{2,1}(t|\beta) f_{2,1} e^{h\mu_h} - W_{1,2}(t|\beta) f_{1,2} e^{-h\mu_h}) + \\ &+ \frac{W_{1,2}}{2\tau_{II}} \left[ \frac{1}{\sin\psi} \frac{\partial}{\partial\psi} \left( \sin\psi e^{-u_{\mu 1,2}} \frac{\partial}{\partial\psi} (f_{2,1} e^{u_{\mu 1,2}}) \right) + \right. \\ &\left. + \frac{1}{\sin^2\psi} \frac{\partial}{\partial\beta} \left( e^{-u_{\mu 1,2}} \frac{\partial}{\partial\beta} (f_{2,1} e^{u_{\mu 1,2}}) \right) \right]. \end{aligned} \quad (38)$$

Поскольку переход момента частицы между потенциальными областями “1” и “2” является относительно редким событием ( $\tau_{II} \gg \tau_{II}$ ), мы можем искать функции  $f_{1,2}$  в квазистационарном приближении, предполагая, что за характерное время изменения  $f_{1,2}$  вероятности  $W_{1,2}$  остаются практически неизменными. В этом приближении из уравнения (38) приходим к уравнению

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_{1,2}}{\partial t} &= \frac{1}{2\tau_{II}} \times \\ &\times \left[ \frac{1}{\sin\psi} \frac{\partial}{\partial\psi} \left( \sin\psi e^{-u_{\mu 1,2}} \frac{\partial}{\partial\psi} (f_{1,2} e^{u_{\mu 1,2}}) \right) + \right. \\ &\left. + \frac{1}{\sin^2\psi} \frac{\partial}{\partial\beta} \left( e^{-u_{\mu 1,2}} \frac{\partial}{\partial\beta} (f_{1,2} e^{u_{\mu 1,2}}) \right) \right]. \end{aligned} \quad (39)$$

Отметим, что в случае отсутствия упругих сил в среде ( $g = 0$ ), уравнение (39) совпадает с уравнением Фоккера–Планка для ферромагнитной частицы в жидкой среде.

В течение относительно длительного времени между двумя переходами момента частицы из области “1” в область “2” угол  $\psi$  успевает принять практически все значения в промежутке от 0 до  $\pi$ , а азимутальный угол  $\varphi$  – все значения от 0 до  $2\pi$ . Учитывая это, усредним (39) по всем  $\psi$  и  $\varphi$ , соответствующих областям 1 и 2. Учитывая, что функция  $f_{1,2}$  нормализована на единицу, приходим к следующему соотношению

$$\begin{aligned} \frac{\partial W_1}{\partial t} &= (W_2(t|\beta) G_2 - W_1(t|\beta) G_1), \\ \frac{\partial W_2}{\partial t} &= -(W_2(t|\beta) G_2 - W_1(t|\beta) G_1), \\ G_1 &= \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{f_1}{\tau_{II}} e^{-h\mu_h} \sin\psi d\psi d\varphi, \\ G_2 &= \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{f_2}{\tau_{II}} e^{h\mu_h} \sin\psi d\psi d\varphi. \end{aligned} \quad (40)$$

Напомним, что величина  $\tau_{11}$  определена в (23).

По основному свойству вероятности должно выполняться равенство  $W_1 + W_2 = 1$ . Следовательно, уравнение (40) может быть представлено в виде

$$\frac{\partial W_1(t|\beta)}{\partial t} = [G_2 - W_1(t|\beta)(G_2 + G_1)]. \quad (41)$$

Дальнейшая программа действий должна быть такой. Во-первых, необходимо решить уравнение (39) для функций  $f_{1,2}$ . Затем – решить релаксационное уравнение (41) для  $W_1$ . После этого, используя соотношения (34)–(37), можно найти статистически среднюю проекцию магнитного момента  $\langle \mu_h \rangle$ .

Строгое аналитическое решение уравнения (39) неизвестно. Чтобы найти приближенное решение, мы воспользуемся методом “эффективного поля”, предложенного в [16]. Этот метод, являющийся вариантом общего метода пробных функций, был многократно успешно применен для описания кинетики перемангничивания и магнитовязких эффектов в жидких магнитных коллоидах (см. обсуждение, например, в [27–30]). Ключевая идея этого метода состоит в том, чтобы представить неравновесные функции  $f_{1,2}$  в виде равновесных функций распределения, однако не в реальном магнитном поле  $\mathbf{H}$ , а в некотором эффективном  $\mathbf{H}_{\text{ef}}$ , компоненты которого необходимо определить. Эти компоненты определяются из уравнений для первых статистических моментов функции  $f_{1,2}$ .

Равновесная функция  $f_1$  в реальном поле  $\mathbf{H}$  может быть представлена в бoльцмановской форме

$$f_1^{\text{eq}}(\psi | \varphi) = \frac{1}{Z} \exp(-u_{\mu 1}) = \frac{1}{Z} \exp\left(h\mu_h - \frac{1}{2}g\psi^2\right),$$

$$Z = \int_0^\pi \exp\left(h\mu_h - \frac{1}{2}g\psi^2\right) \sin\psi d\psi.$$

Следуя идеям [16], мы представим искомую неравновесную функцию  $f_1$  в виде

$$f_1(\psi | \beta) = \frac{1}{Z_1^{\text{ef}}} \exp\left(h_1^{\text{ef}}\mu_h - \frac{1}{2}g\psi^2\right), \quad (42)$$

$$Z_1^{\text{ef}} = \int_0^\pi \exp\left(h_1^{\text{ef}}\mu_h - \frac{1}{2}g\psi^2\right) \sin\psi d\psi.$$

Аналогично для  $f_2$  используем пробную функцию

$$f_2(\psi | \beta) = \frac{1}{Z_2^{\text{ef}}} \exp\left(-h_2^{\text{ef}}\mu_h - \frac{1}{2}g\psi^2\right), \quad (43)$$

$$Z_2^{\text{ef}} = \int_0^\pi \exp\left(h_2^{\text{ef}}\mu_h - \frac{1}{2}g\psi^2\right) \sin\psi d\psi.$$

### 3. УРАВНЕНИЯ КИНЕТИКИ ПЕРЕМАГНИЧИВАНИЯ ЧАСТИЦЫ

Умножая обе части уравнения (39) на  $\mu_h$  и интегрируя их по правилам сферической системы координат, после несложных преобразований приходим к следующим уравнениям:

$$2\tau_\eta \frac{d}{dt} \{\mu_h\}_1 = -\{\mu_h\}_{11} +$$

$$+ \dots + \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{\partial \mu_h}{\partial \psi} \cos \psi f_1 d\psi d\varphi +$$

$$+ h \left\{ \left( \frac{\partial \mu_h}{\partial \psi} \right)^2 \right\}_1 - g \left\{ \psi \frac{\partial \mu_h}{\partial \psi} \right\}_1 \quad (44)$$

и

$$2\tau_\eta \frac{d}{dt} \{\mu_h\}_2 = -\{\mu_h\}_2 +$$

$$+ \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{\partial \mu_h}{\partial \psi} \cos \psi f_2 d\psi d\varphi -$$

$$- h \left\{ \left( \frac{\partial \mu_h}{\partial \psi} \right)^2 \right\}_2 - g \left\{ \psi \frac{\partial \mu_h}{\partial \psi} \right\}_2, \quad (45)$$

где

$$\{\dots\}_{1,2} = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \dots f_{1,2} \sin \psi d\psi d\varphi. \quad (46)$$

Учитывая (35), получаем  $\frac{\partial \mu_h}{\partial \psi} = -\cos\beta \sin\psi + \sin\beta \cos\psi \cos\varphi$ .

Используя здесь функции  $f_{1,2}$  в виде (42) и (43), а также соотношение (35), мы выражаем  $\{\mu_h\}_{1,2}$  через  $h_{1,2}^{\text{ef}}$  и приходим к замкнутым уравнениям относительно  $h_{1,2}^{\text{ef}}$ . Решив эти уравнения, находим функции распределения  $f_1$  и  $f_2$  в форме (42) и (43). Далее, используя уравнения (40), (41), определяем плотности вероятностей  $W_1$  и  $W_2 = 1 - W_1$ . Подставляя полученные результаты в (34), (37), определяем искомую среднюю проекцию  $\langle \mu_h \rangle$  (β) вектора момента частицы  $\boldsymbol{\mu}$  на приложенное поле  $\mathbf{H}$ .

Отметим, что уравнения (44), (45), вообще говоря, не могут быть записаны в форме классических уравнений Дебая. Это значит, что при изменении поля релаксация намагниченности частиц не происходит по простому экспоненциальному закону с определенным временем релаксации, как это имеет место, например, в случае иммобилизованных частиц [15, 17, 18], а также частиц, вращающихся вместе со своим магнитным моментом в вязкой среде [16, 27].

В общем случае уравнения для  $h_1^{\text{ef}}$  и  $h_2^{\text{ef}}$  нелинейны и не могут быть решены аналитически. Однако они могут быть решены численно. Далее мы

рассмотрим подробно случай слабых внешних полей, когда выполняется неравенство  $h < 1$ .

#### 4. ДИНАМИЧЕСКАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ В СЛАБЫХ ПОЛЯХ

В этой части мы рассмотрим слабые магнитные поля, когда выполняются сильные неравенства  $h_{1,2} \ll 1$  и, следовательно,  $h_{1,2}^{ef} \ll 1$ .

В линейном приближении по отношению  $h_{1,2}$  и  $h_{1,2}^{ef}$  соотношения (38), (39) могут быть переписаны в виде

$$f_1(\psi | \beta) = \frac{1}{Z_0} \exp\left(-\frac{1}{2}g\psi^2\right) \times (1 + h_1^{ef}(\mu_h - \cos\beta\langle\cos\psi\rangle^0)) \quad (47)$$

и

$$f_2(\psi | \beta) = \frac{1}{Z_0} \exp\left(-\frac{1}{2}g\psi^2\right) \times (1 - h_2^{ef}(\mu_h - \cos\beta\langle\cos\psi\rangle^0)) \quad (48)$$

соответственно, где снова  $\mu_h = \cos\beta\cos\psi + \sin\beta\sin\psi\cos\varphi$  и

$$\langle \dots \rangle^0 = \frac{1}{Z^0} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \dots \exp\left(-\frac{1}{2}g\psi^2\right) \sin\psi d\psi d\varphi, \quad (49)$$

$$Z^0 = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \exp\left(-\frac{1}{2}g\psi^2\right) \sin\psi d\psi d\varphi.$$

Используя соотношения (48) и (49) в (44) и (45), после простых, но громоздких преобразований, приходим к одному и тому же линейному дифференциальному уравнению относительно  $h_1^{ef}$  и  $h_2^{ef}$ .

$$2\tau_\eta A(\beta, g) \frac{d}{dt} h^{ef} = h - h^{ef},$$

$$A = \frac{2\cos^2\beta \left( \langle \cos^2\psi \rangle^0 - \left( \langle \cos\psi \rangle^0 \right)^2 \right) + \sin^2\beta \langle \sin^2\psi \rangle^0}{2\cos^2\beta \langle \sin^2\psi \rangle^0 + \sin^2\beta \left( 1 + \langle \cos^2\psi \rangle^0 \right)}. \quad (50)$$

Здесь и далее

$$h_1^{ef} = h_2^{ef} = h^{ef}.$$

Пусть поле  $H$  по закону  $H = H_0 \cos\omega t$ . Безразмерное магнитное поле запишем в виде

$$h(t) = h_0 \cos\omega t, \quad (51)$$

где  $h_0 = \mu_0 \frac{\mu}{kT} H_0$  – безразмерная амплитуда поля.

Решение уравнения (50) может быть представлено в виде:

$$h^{ef} = (\kappa' \cos\omega t + \kappa'' \sin\omega t) h_0, \quad (52)$$

$$\kappa' = \frac{1}{1 + (2\omega A \tau_\eta)^2}; \quad \kappa'' = \frac{2\omega A \tau_\eta}{1 + (2\omega A \tau_\eta)^2}.$$

Здесь  $2A\tau_\eta$  является временем вязкой релаксации магнитного момента частицы при ее вращении в окружающей среде. Отметим, что в чисто жидкой среде это время равно  $\tau_\eta$ . Поэтому коэффициент  $A$ , зависящий от модуля  $g$ , характеризует влияние упругости несущей среды на этот релаксационный процесс. Некоторые результаты расчета  $A$  приведены на рис. 3.

Отметим, что в отсутствие упругих эффектов ( $g = 0$ ) параметр  $A$  равен  $\frac{1}{2}$  и не зависит от угла  $\beta$  между  $\mathbf{H}$  и  $\mathbf{v}_0$ , как это и должно быть из физических соображений. Кривые на рис. 3 симметричны относительно  $\beta = \pi/2$ .

На рис. 3 показано, что увеличение безразмерного модуля упругости  $g$  уменьшает время  $2A\tau_\eta$  вязкой релаксации. Отметим, что для частицы с диаметром  $d_p \sim 20$  нм при комнатных температурах значения  $g = 0.5$  и  $1.5$  соответствуют значениям модуля упругости несущей среды  $G \sim 0.5$  и  $1.5$  кПа соответственно. Это вполне соответствует мягким гелям.

Подставляя  $h_1^{ef} = h_2^{ef} = h^{ef}$  из (52) в (47) и (48), получаем явные выражения для неравновесных функций распределения  $f_1$  и  $f_2$ .

Вернемся теперь к уравнению (41). После простых, но громоздких преобразований, в линейном приближении по  $h$  это уравнение может быть переписано в виде:

$$\frac{\partial W_1}{\partial t} = \frac{1}{2\tau_N} \left[ 1 + h \cos(\beta) \left( \langle \cos(\psi) \rangle^0 + \langle \sin(\psi) \rangle^0 \right) - 2 \left( 1 + h \cos(\beta) \langle \sin(\psi) \rangle^0 \right) W_1 \right], \quad (53)$$

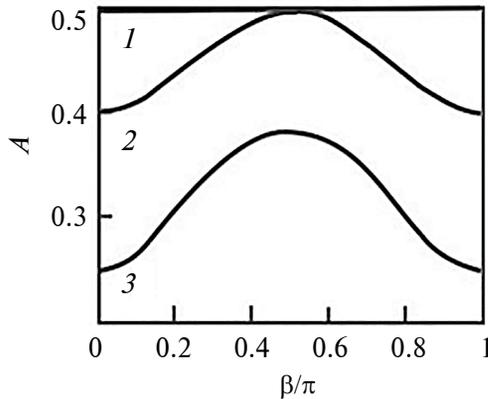
$$\tau_N = \tau_D \sqrt{\frac{\pi}{\sigma^3}} \exp(\sigma).$$

Здесь  $\tau_N$  – характерное время неелевского перемагничивания неподвижной частицы при исчезающе малых магнитных полях [15].

Уравнение (53) может быть решено аналитически. В линейном приближении по  $h = h_0 \cos(\omega t)$  это решение имеет вид:

$$W_1 = \frac{1}{2} \left( 1 + h_0 \chi_N^0 \left( \frac{1}{1 + (\omega\tau_N)^2} \cos\omega t + \frac{\omega\tau_N}{1 + (\omega\tau_N)^2} \sin\omega t \right) \right), \quad (54)$$

$$\chi_N^0 = \left( \langle \cos(\psi) \rangle^0 + 2 \langle \sin(\psi) \rangle^0 \cos^2(\varphi) \langle \cos(\psi) \rangle^0 \right).$$



**Рис. 3.** Зависимость множителя  $A$  в (48.50) от угла  $b$ , показанного на рис. 1 для трех безразмерных модулей упругости несущей среды. Кривые 1, 2, 3:  $g = 0, 0.5$  и  $1.5$  соответственно.

Статистически средняя компонента  $\langle \mu_h \rangle$  единичного вектора  $\boldsymbol{\mu}$  (см. уравнение (34)) может быть представлена в виде:

$$\begin{aligned} \langle \mu_h \rangle(\beta) &= \langle \mu_{h1} \rangle(\beta) + \langle \mu_{h2} \rangle(\beta), \\ \langle \mu_{h1} \rangle &= W_1(t) \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \mu_h f_1(\psi, \phi | \beta) \sin \psi d\psi d\phi, \\ \langle \mu_{h2} \rangle &= -W_2(t) \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \mu_h f_2(\psi, \phi | \beta) \sin \psi d\psi d\phi = \\ &= -(1 - W_1(t)) \int_0^\pi \mu_h f_2(\psi | \phi) \sin \psi d\psi = \\ &= -(1 - W_1(t)) \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \mu_h f_2(\psi, \phi | \beta) \sin \psi d\psi d\phi. \end{aligned} \quad (55)$$

Используя уравнение (43), получаем:

$$\mu_1 = W_1(t) \left[ \begin{array}{l} \cos(\beta) \langle \cos(\psi) \rangle^0 + h^{ef} \times \\ \left( \cos^2(\beta) \langle \cos^2(\psi) \rangle^0 + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sin^2(\beta) \langle \sin^2(\psi) \rangle^0 - \right. \\ \left. - (\cos(\beta) \langle \cos(\psi) \rangle^0)^2 \right) \end{array} \right]. \quad (56)$$

Аналогично

$$\begin{aligned} \mu_2 &= -(1 - W_1(t)) \times \\ &\times \left[ \begin{array}{l} \cos(\beta) \langle \cos(\psi) \rangle^0 - \\ \cos^2(\beta) \langle \cos^2(\psi) \rangle^0 + \\ + \frac{1}{2} \sin^2(\beta) \langle \sin^2(\psi) \rangle^0 - \\ - (\cos(\beta) \langle \cos(\psi) \rangle^0)^2 \end{array} \right]. \end{aligned} \quad (57)$$

Используя уравнения (53)–(57), приходим к соотношению

$$\langle \mu_h \rangle(\beta) = h_0 (\chi'(\beta) \cos \omega t + \chi''(\beta) \sin \omega t), \quad (58)$$

где

$$\begin{aligned} \chi'(\beta) &= \chi_N^0 \frac{1}{1 + (\omega \tau_N)^2} + \chi_\eta^0 \frac{1}{1 + (2\omega A \tau_\eta)^2}, \\ \chi''(\beta) &= \omega \left( \begin{array}{l} \chi_N^0 \frac{1}{1 + (\omega \tau_N)^2} \tau_N + \\ + \chi_\eta^0 \frac{1}{1 + (2\omega A \tau_\eta)^2} 2A \tau_\eta \end{array} \right), \end{aligned} \quad (59)$$

$$\chi_N^0 = \left( \langle \cos(\psi) \rangle^0 + 2 \langle \sin \psi \rangle^0 \right) \cos^2(\beta) \langle \cos(\psi) \rangle^0,$$

$$\chi_\eta^0 = \cos^2(\beta) \left( \langle \cos^2(\psi) \rangle^0 - \left( \langle \cos(\psi) \rangle^0 \right)^2 \right).$$

Параметры  $\chi'(\beta)$  и  $\chi''(\beta)$  могут рассматриваться как реальная и мнимая части комплексной восприимчивости, связывающей  $\langle \mu_h \rangle$  и  $h$  при заданном угле  $\beta$  между полем  $\mathbf{H}$  и вектором  $\mathbf{v}_0$  (рис. 1). Отметим, что в предельных случаях, когда первые или вторые слагаемые доминируют в правых частях (59), эти соотношения соответствуют дебаевскому закону релаксации магнитного момента по нелевскому или вязкому механизму соответственно. В общем случае релаксация магнитного момента имеет существенно недебаевский характер.

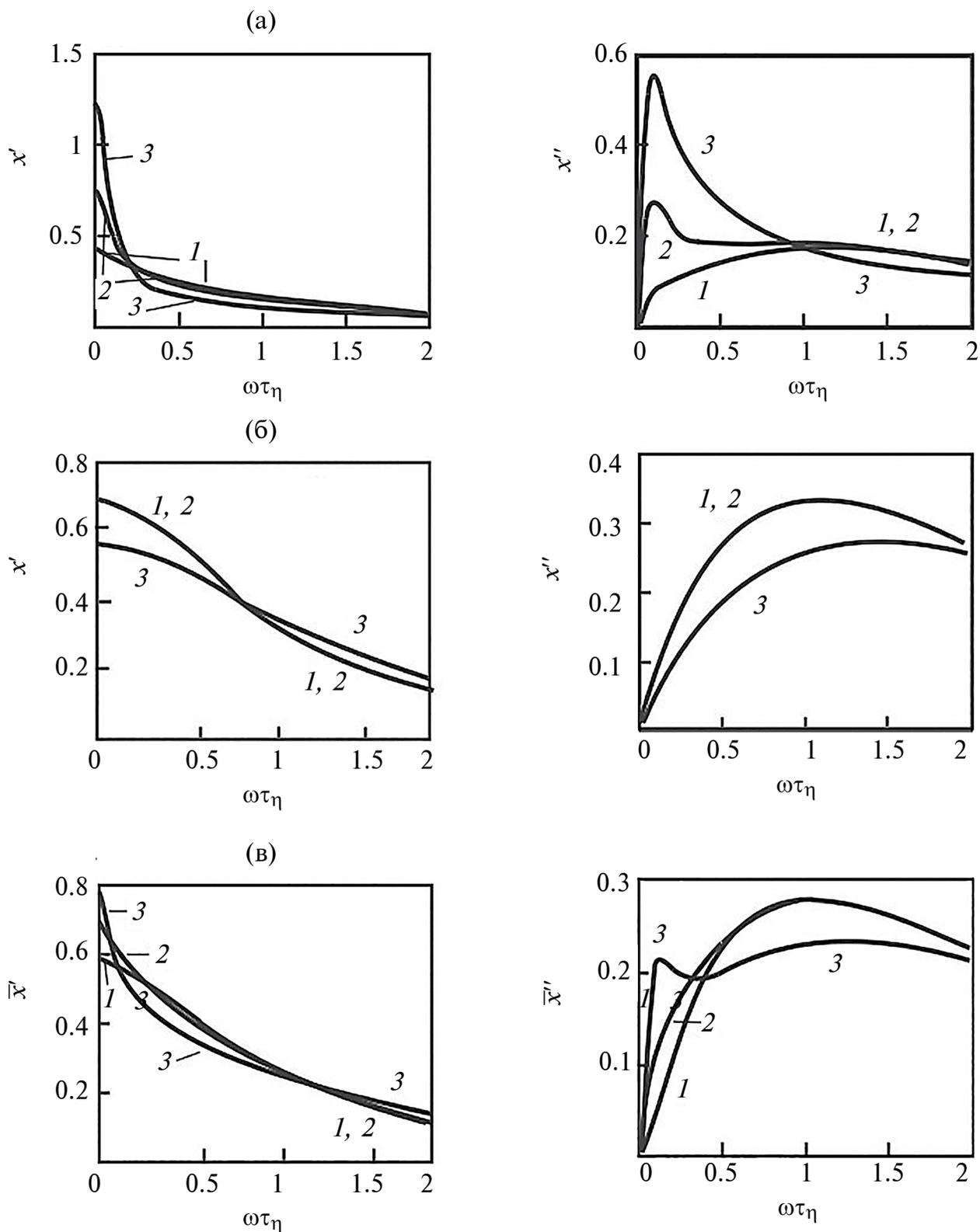
Угол  $\beta$  может считаться заданным для всех частиц композита, если его синтез (полимеризация) происходил под действием достаточно сильного постоянного магнитного поля, задающего ориентации осей легкого намагничивания частиц. После полимеризации материала это поле может быть выключено, а осциллирующее поле включено под углом  $\beta$  к полю полимеризации.

Если синтез композита, или внедрение частиц в мягкую среду, осуществляется в отсутствие поля (как это происходит, например, в большинстве медико-биологических приложений), то следует ожидать хаотической ориентации осей магнитной анизотропии частиц. В этом случае для описания реакции материала нужно использовать усредненные по всем ориентациям  $\mathbf{v}_0$  компоненты комплексной восприимчивости

$$\bar{\chi}' = \frac{1}{2} \int_0^\pi \chi'(\beta) \sin \beta d\beta, \quad \bar{\chi}'' = \frac{1}{2} \int_0^\pi \chi''(\beta) \sin \beta d\beta. \quad (60)$$

Некоторые результаты расчетов  $\chi'(\beta)$  и  $\chi''(\beta)$  для  $\beta = 0$  и  $\pi/2$ , а также их усредненные по всем  $\beta$  значения (60) приведены на рис. 4.

При  $\beta = 0$  (параллельная ориентация  $\mathbf{v}_0$  и  $\mathbf{H}$ , рис. 4а), а также при усреднении по всем возмож-



**Рис. 4.** Реальная и мнимая части комплексной восприимчивости при  $t_N = 10 \tau_\eta$  (а) и (б); угол  $\beta$  равен 0 и  $\pi/2$  соответственно; (в) – усредненные по  $\beta$  компоненты  $\chi$ , определенные в (60). Кривые 1, 2, 3 – безразмерный коэффициент упругости  $g = 0.1, 0.5, 1.5$  соответственно.

ным  $\beta$  (рис. 4в), увеличение безразмерного модуля  $g$  ведет к увеличению реальных восприимчивостей  $\chi'(0)$  и  $\bar{\chi}'$  при малых частотах  $\omega$  и к их уменьшению при достаточно больших  $\omega$ . Для этих ориентаций  $\mathbf{v}_0$  относительно  $\mathbf{H}$  при малых  $g$  мнимые восприимчивости  $\chi''(0)$  и  $\bar{\chi}''$  имеют единственный максимум, соответствующий вязкой релаксации частицы. При достаточно больших  $g$  каждая из этих мнимых восприимчивостей имеет один максимум, соответствующий неелевской релаксации магнитного момента. При промежуточных значениях  $g$  мнимые части восприимчивости имеют по два максимума. Таким образом, релаксация намагниченности, даже при слабых полях, имеет существенно недебавевский характер.

Напротив, если векторы  $\mathbf{v}_0$  и  $\mathbf{H}$  взаимно перпендикулярны (рис. 4б), увеличение  $g$  уменьшает реальную часть  $\chi'\left(\frac{\pi}{2}\right)$  восприимчивости для малых  $\omega$  и увеличивает для больших частот. Мнимая часть  $\chi''\left(\frac{\pi}{2}\right)$  имеет только один максимум, соответствующий вязкой релаксации для всех исследованных значений  $g$ . Отсутствие второго максимума, соответствующего неелевской релаксации, объясняется выбранным приближением сильной магнитной анизотропией частицы.

Оценим теперь параметры системы, соответствующие выбранному при расчетах соотношению  $\tau_N = 10 \tau_\eta$ . Для магнетитовых частиц, наиболее часто используемых в приложениях, параметр объемной магнитной анизотропии  $K \approx \frac{14 \text{ кДж}}{\text{м}^3}$ , а время  $\tau_D \sim 10^{-9}$  с (см., например, [22]). Простые расчеты показывают, что для частиц диаметром 20 нм при учете только ее объемной магнитной анизотропии безразмерный параметр магнитной анизотропии  $\sigma \approx 14$  (т.е. условие сильной анизотропии  $\sigma \gg 1$  выполняется) и соотношение  $\tau_N = 10 \tau_\eta$  соответствуют вполне реалистическому значению вязкости несущей среды  $\eta \approx 3 \cdot 10^{-3}$  Па·с. Если учитывать вклад поверхностных эффектов в магнитную анизотропию частицы, то значение полного параметра  $\sigma$  может существенно увеличиться, а время  $\tau_N$  возрасти на порядки величины. Поэтому выбранное условие  $\tau_N = 10 \tau_\eta$  будет выполняться и для систем с намного более высокой вязкостью.

## МАГНИТНАЯ ГИПЕРТЕРМИЯ

Переменное магнитное поле вызывает нагрев магнитных частиц вследствие диссипации магнитной энергии при их перемагничивании — так называемый эффект магнитной гипертермии [27]. Этот эффект вызывает значительный интерес исследователей, биоинженеров и врачей клиницистов,

поскольку он является перспективным для лечения опухолевых, включая онкологические, заболеваний [7–10, 23, 24, 27, 31–36]. Насколько нам известно, в литературе теоретические модели магнитной гипертермии развиты или применительно к жидким суспензиям магнитных наночастиц, или для жестких сред, в которых магнитные частицы полностью обездвижены. Однако, как уже обсуждалось, в мягких биологических средах перемагничивание частиц может происходить комбинированно как их частичное вращение в упруго-вязкой среде и по сценарию неелевского перехода через барьер магнитной анизотропии.

Используя общий термодинамический подход [27], в случае слабых полей  $h \ll 1$  интенсивность генерации тепла (диссипации магнитной энергии) в частице можно представить в виде

$$p = kT \frac{h_0^2}{\tau_\eta} \xi(\beta), \quad \xi(\beta) = \omega \tau_\eta \chi''(\beta) \quad (61)$$

при фиксированном угле  $\beta$ , или

$$p = kT \frac{h_0^2}{\tau_\eta} \bar{\xi}, \quad \bar{\xi} = \omega \tau_\eta \bar{\chi}'' \quad (62)$$

для среды с хаотической начальной ориентацией осей легкого намагничивания частиц. Отметим, что для случаев предельно мягких ( $g = 0$ ) и жестких ( $g \rightarrow \infty$ ) систем соотношения (61), (62) для интенсивности тепловыделения совпадают с таковыми в [27] для частиц, вращающихся в вязких жидкостях, и иммобилизованных частиц в жестких средах соответственно.

Некоторые результаты расчетов безразмерных параметров  $\xi(\beta)$  и  $\bar{\xi}$  показаны на рис. 5. Для  $\beta = 0$  и для хаотической ориентации осей частиц увеличение коэффициента жесткости  $g$  несущей среды ведет к увеличению безразмерной генерации тепла  $\xi$  для малых частот  $\omega$  и к уменьшению  $\xi$  при достаточно высоких частотах. При  $\beta = \pi/2$  увеличение  $g$  уменьшает значение  $\xi$ .

Форма зависимости параметров  $\xi(\beta)$  и  $\bar{\xi}$ , следовательно, интенсивности тепловыделения  $p$  от частоты поля  $\omega$  определяется тем, что при низких значениях  $g$  (очень мягкий несущий гель) доминирующий вклад в генерирование тепла оказывает механизм вращения частицы в окружающей упруго-вязкой среде. При увеличении  $g$  (жесткость геля растет) относительный вклад неелевского механизма увеличивается. Вначале он доминирует только при малых частотах; при достаточно больших  $g$  неелевский механизм доминирует при всех исследованных нами частотах. Во всех случаях при увеличении  $\omega$  параметр  $\xi$  стремится к насыщению. Некоторые результаты расчетов предельных ( $\omega \rightarrow \infty$ ) значений  $\xi(\beta)$  и  $\bar{\xi}$  показаны на рис. 6.

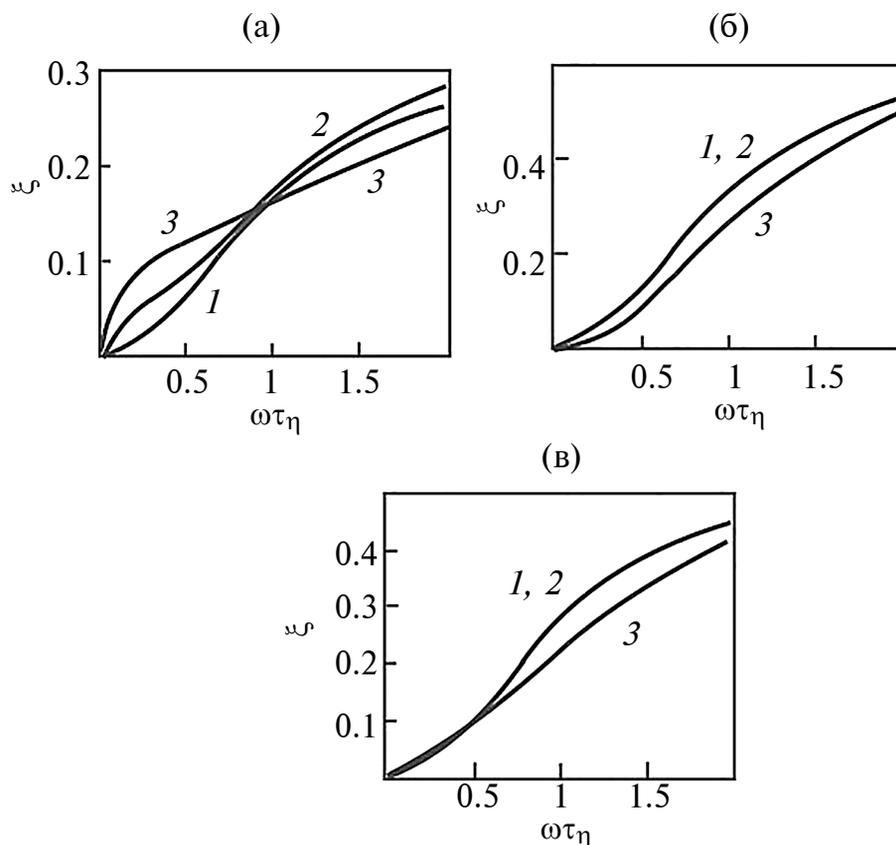


Рис. 5. Безразмерные параметры  $\xi(\beta)$  и  $\bar{\xi}$  генерации тепла частицей как функции от частоты поля. Значки а, б, в и 1, 2, 3 означают то же, что на рис. 4.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты теоретического исследования динамического отклика мягкого упруго-вязкого магнитного композита с однодоменными ферромагнитными наночастицами на осциллирующее магнитное поле. Абсолютное значение магнитного момента частицы предполагается постоянным. Рассмотрено комбинированное действие двух механизмов перемагничивания частицы – неелевский переход магнитного момента частицы через потенциальный барьер ее внутренней магнитной анизотропии, а также вращение (поворот) частицы в несущей среде.

Предполагается сильная магнитная анизотропия частицы ( $\sigma \gg 1$ ). Неелевская релаксация магнитного момента частицы исследована на основе математически регулярного метода Крамерса-Брауна диффузии магнитного момента частицы через потенциальный барьер магнитной анизотропии. Вращательная вязкая релаксация момента частицы – при помощи метода эффективного поля, хорошо описывающего релаксационные процессы в коллоидных магнитных жидкостях. Модель развита для широкого диапазона

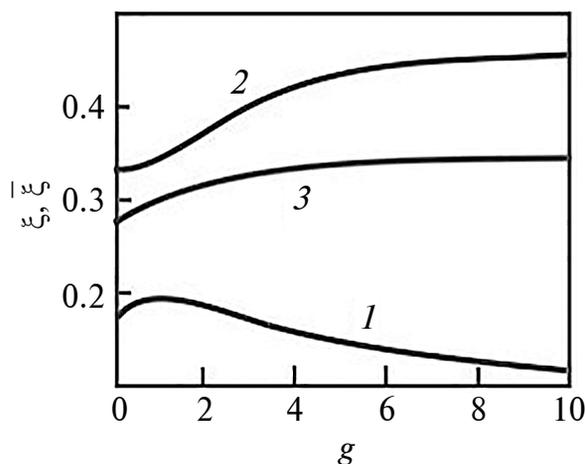


Рис. 6. Предельные ( $\omega \rightarrow \infty$ ) значения  $\xi(\beta)$  и  $\bar{\xi}$  как функции от безразмерного модуля жесткости композита  $g$ . Кривые 1 и 2 – значения  $\xi(\beta)$  при  $\beta = 0$  и  $\pi/2$  соответственно; кривая 3 – усредненное значение  $\bar{\xi}$ .

напряженности приложенного магнитного поля  $H$ , ограниченного только условием, что энергия взаимодействия частицы с полем меньше энергии

ее магнитной анизотропии (в принятых обозначениях  $h < \sigma$ ).

В результате получены уравнения, позволяющие определить статистически среднюю проекцию  $\langle \mu_h \rangle$  единичного вектора  $\mu$  магнитного момента частицы на поле  $\mathbf{H}$ . Это дает возможность рассчитывать макроскопическую намагниченность композита, пропорциональную  $\langle \mu_h \rangle$ .

Более подробно рассмотрен случай слабых полей, когда справедлива линейная зависимость  $\langle \mu_h \rangle$  от  $H$ . Редуцированную комплексную магнитную восприимчивость  $\chi$  мы определяем как коэффициент пропорциональности между  $\langle \mu_h \rangle$  и безразмерным магнитным полем  $h$ . В рамках принятых приближений найдены зависимости реальной  $\chi'$  и мнимой  $\chi''$  частей  $\chi$  от частоты поля, угла  $\beta$  между полем  $\mathbf{H}$  и начальной ориентацией оси легкого намагничивания частицы. Для  $\beta = 0$  (параллельная ориентация этих векторов) и при хаотической начальной ориентации этих осей частиц в очень мягких материалах мнимая восприимчивость  $\chi''$ , как функция от частоты поля  $\omega$ , имеет один максимум, соответствующий вязкой релаксации магнитного момента частицы. Для достаточно жестких композитов мнимая компонента  $\chi''(\omega)$  имеет один максимум, соответствующий неелевскому перемагничиванию частицы. При промежуточных значениях жесткости материала  $\chi''(\omega)$  имеет два максимума. При  $\beta = \pi/2$  (поле и ось магнитной анизотропии частицы перпендикулярны) магнитная часть восприимчивости имеет один максимум, соответствующий вязкой релаксации намагниченности.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

#### СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы не имеют конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Boczkowska A., Awietjan S.F.* Tuning active magnetorheological elastomers for damping applications // *Materials Science Forum*. 2010. V. 636–637. P. 766–771. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.636-637.766>
2. *Lopez-Lopez M.T., Scionti G., Oliveira A.C., Duran J.D., Campos A., Alaminos M., Rodrigues I.A.* Generation and characterization of novel magnetic field-responsive biomaterials // *PLoS One*. 2015. V. 10. № 7. P. e0133878. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0133878>
3. *Bira N., Dhagat P., Davidson J.R.* A review of magnetic elastomers and their role in soft robotics // *Front. Robot. AI*. 2020. V. 7. P. 588391. <https://doi.org/10.3389/frobt.2020.588391>
4. *Kurlyandskaya G.V., Blyakhman F.A., Makarova E.B., et al.* Functional magnetic ferrogels: From biosensors to regenerative medicine // *AIP Advances*. 2020. V. 10. № 12. P. 125128. <https://doi.org/10.1063/9.0000021>
5. *Rajan A., Sahu N.K.* Review on magnetic nanoparticle-mediated hyperthermia for cancer therapy // *J. Nanopart Res.* 2020. V. 22. P. 319. <https://doi.org/10.1007/s11051-020-05045-9>
6. *Vilas-Boas V.* Magnetic hyperthermia for cancer treatment: Main parameters affecting the outcome of in vitro and in vivo studies // *Molecules*. 2020. V. 25. № 12. P. 2874. <https://doi.org/10.3390/molecules25122874>
7. *Lingbing L.* Multifunctional Hybrid Nanogels for Medicine / in *Handbook of Materials for Nanomedicine*. eBook ISBN9781003045113. 2020. <https://doi.org/10.1201/9781003045113>
8. *Chung H-J., Parsons A., Zheng L.* Magnetically controlled soft robotics utilizing elastomers and gels in actuation: A Review // *Adv. Intell. Syst.* 2021. V. 3. № 3. P. 2000186. <https://doi.org/10.1002/aisy.202000186>
9. *Kaewruethai T., Laomeephol C., Pan Y., Luckanagul J.* Multifunctional polymeric nanogels for biomedical applications // *Gels*. 2021. V. 7. № 21. P. 228. <https://doi.org/10.3390/gels7040228>
10. *Sung B., Kim M-H., Abelmann L.* Magnetic microgels and nanogels: Physical mechanisms and biomedical applications // *Bioeng. Transl. Med.* 2021. V. 6. № 1. P. e10190. <https://doi.org/10.1002/btm2.10190>
11. *Imran M., Affandi A.M., Alam M.M., et al.* Advanced biomedical applications of iron oxide nanostructures based ferrofluids // *Nanotechnology*. 2021. V. 32. № 42. P. 422001. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac137a>
12. *Naghdi M., Ghovvati M., Rabiee N., et al.* Magnetic nanocomposites for biomedical applications // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2022. V. 308. P. 102771. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2022.102771>
13. *Socoliuc V., Avdeev M.V., Kuncser V., Turcu R., Tombacz E., Vekas L.* Ferrofluids and bio-ferrofluids: Looking back and stepping forward // *Nanoscale*. 2022. V. 14. № 13. P. 4786–4886. <https://doi.org/10.1039/D1NR05841J>
14. *Montiel Schneider M.G., Martín M.J., Otarola J., et al.* Biomedical applications of iron oxide nanoparticles: Current insights progress and perspectives //

- Pharmaceutics. 2022. V. 14. № 1. P. 204.  
<https://doi.org/10.3390/pharmaceutics14010204>
15. *Brown Jr W.F.* Thermal fluctuations of a single-domain particle // *J. Phys. Rev.* 1963. V. 130. № 5. P. 1677.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.130.1677>
16. *Марценюк М.А., Райхер Ю.Л., Шлюomis М.И.* К кинетике намагничивания суспензий ферромагнитных частиц // *Журнал экспериментальной и теоретической физики.* 1973. V. 65. № 2. P. 834–841.
17. *Kalmykov Yu.* The relaxation time of the magnetization of uniaxial single-domain ferromagnetic particles in the presence of a uniform magnetic field // *J. Appl. Phys.* 2004. V. 96. № 2. P. 1138.  
<https://doi.org/10.1063/1.1760839>
18. *Poperechny I.S., Raikher Yu.L., Stepanov V.I.* Dynamic magnetic hysteresis in single-domain particles with uniaxial anisotropy // *Phys. Rev. B.* 2010. V. 82. № 17. P. 174423.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.174423>
19. *Zubarev A. Yu.* Magnetic hyperthermia in a system of immobilized magnetically interacting particles // *Phys. Rev. E.* 2019. V. 99. № 6. P. 062609.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.99.062609>
20. *Ambarov A.V., Zverev V.S., Elfimova E.A.* Numerical modeling of the magnetic response of interacting superparamagnetic particles to an ac field with arbitrary amplitude // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering.* 2020. V. 28. № 8. P. 085009.  
<https://doi.org/10.1088/1361-651X/abbfbb>
21. *Kreiser P., Holm C., Weeber R.* Interplay between steric and hydrodynamic interactions for ellipsoidal magnetic nanoparticles in a polymer suspension // *Soft Matter.* 2023. V. 19. № 6. P. 1186–1193.  
<https://doi.org/10.1039/D2SM01428A>
22. *Odenbach S.* *Magnetoviscous Effect in Ferrofluids / Springer-Verlag, BerlinHeidelberg.* 2002.
23. *Guibert C., Fresnais J., Peyre V., Dupuis V.* Magnetic fluid hyperthermia probed by both calorimetric and dynamic hysteresis measurements // *J. Magn. Magn. Mat.* 2017. V. 421. P. 384–392.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.08.015>
24. *Rodrigues H.F., Capistrano G., Bakuzis A.F.* In vivo magnetic nanoparticle hyperthermia: A review on preclinical studies, low-field nano-heaters, noninvasive thermometry and computer simulations for treatment planning // *Int. J. Hyperthermia.* 2020. V. 37. № 3. P. 76–99.  
<https://doi.org/10.1080/02656736.2020.1800831>
25. *Lartigue L., Innocenti C., Kalaivani T., et al.* Water-dispersible sugar-coated iron oxide nanoparticles. An evaluation of their relaxometric and magnetic hyperthermia properties // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. № 27. P. 10459–10472.  
<https://doi.org/10.1021/ja111448t>
26. *Tong S., Quinto C.A., Zhang L., Mohindra P., Bao G.* Size-dependent heating of magnetic iron oxide nanoparticles // *ACS Nano.* 2017. V. 11. № 7. P. 6808–6816.  
<https://doi.org/10.1021/acsnano.7b01762>
27. *Rosensweig R.E.* Heating magnetic fluid with alternating magnetic field // *J. Magn. Magn. Materials.* 2002. V. 252. P. 370–374.  
[https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(02\)00706-0](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00706-0)
28. *Blums E., Cebers A., Majorov M.* *Magnetic Fluids / Walter de Gruyter, Berlin, New York.* 1997.
29. *Berkov D.V., Iskakova L. Yu., Zubarev A. Yu.* Theoretical study of the magnetization dynamics of nondilute ferrofluids // *Physica Review E.* 2009. V. 79. № 2. P. 021407.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.79.021407>
30. *Ilg P., Odenbach S.* *Ferrofluid, Structure and Rheology in Colloidal Magnetic Fluids / Basics, Development and Application of Ferrofluids.* Springer, Berlin Heidelberg. 2009. 249 p.
31. *Sharma A., Jangam A.A., Yung Shen J.L., et al.* Design of a temperature-feedback controlled automated magnetic hyperthermia therapy device // *Front. Therm. Eng.* 2023. V. 3. P. 1131262.  
<https://doi.org/10.3389/ftther.2023.1131262>
32. *Włodarczyk A., Gorgon S., Radon A., Bajdak-Rusinek K.* Magnetite nanoparticles in magnetic hyperthermia and cancer therapies: Challenges and perspectives // *Nanomaterials.* 2022. V. 12. № 11. P. 1807.  
<https://doi.org/10.3390/nano12111807>
33. *Peiravi M., Eslami H., Ansari M., Zare-Zardini H.* Magnetic hyperthermia: Potentials and limitations // *Journal of the Indian Chemical Society.* 2022. V. 99. № 1. P. 100269.  
<https://doi.org/10.1016/j.jics.2021.100269>
34. *Pan J., Xu Y., Wu Q., Hu P., Shi J.* Mild magnetic hyperthermia-activated innate immunity for liver cancer therapy // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. V. 143. № 21. P. 8116–8128.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.1c02537>
35. *Liu X.* Comprehensive understanding of magnetic hyperthermia for improving antitumor therapeutic efficacy // *Theranostics.* 2020. V. 10. № 8. P. 3793–3815.  
<https://doi.org/10.7150/thno.40805>
36. *Chang D., Lim M., Goos J., Qiao R., Ng Y.Y., Mansfeld F., Jackson M., Davis T., Kavallaris M.* Biologically targeted magnetic hyperthermia: Potential and limitations // *Front. Pharmacol.* 2018. V. 9. P. 386237.  
<https://doi.org/10.3389/fphar.2018.00831>

УДК 541.18:544.52

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ УЛЬТРАМАЛЫХ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА С ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ МИКРОЧАСТИЦАМИ ДНК: РАЗРУШЕНИЕ VS СТАБИЛИЗАЦИЯ

© 2024 г. М. А. Колыванова<sup>1,2</sup>, М. А. Климович<sup>1,2</sup>, Е. М. Шишмакова<sup>3</sup>, А. А. Маркова<sup>1</sup>, О. В. Дементьева<sup>3</sup>, В. М. Рудой<sup>3</sup>, В. А. Кузьмин<sup>1</sup>, В. Н. Морозов<sup>1, \*</sup>

<sup>1</sup>Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119334 Россия

<sup>2</sup>Федеральный медицинский биофизический центр им. А. И. Бурназяна ФМБА России, ул. Живописная, 46, Москва, 123098 Россия

<sup>3</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

\*e-mail: morozov.v.n@mail.ru

Поступила в редакцию 02.11.2023 г.

После доработки 16.12.2023 г.

Принята к публикации 16.12.2023 г.

Исследована взаимосвязь между деструктивным и стабилизирующим действием синтезированных по методу Даффа ультрамалых наночастиц золота (НЧЗ) по отношению к внутренней структуре частиц жидкокристаллических дисперсий (ЖКД) ДНК в зависимости от степени упорядоченности последних. Показано, что “стабилизация” упорядоченной структуры частиц фактически оказывается следствием ее “разрушения”. При этом доминирование того или другого эффекта сложным образом зависит от расстояния между соседними молекулами ДНК в частицах ЖКД, определяемого осмотическими условиями, и эффективностью проникновения НЧЗ в эти частицы.

**Ключевые слова:** жидкие кристаллы, ДНК, круговой дихроизм, наночастицы золота

**DOI:** 10.31857/S0023291224030049, **EDN:** BMLGLG

### ВВЕДЕНИЕ

Исследование взаимодействия нанообъектов, в особенности неорганических наночастиц (НЧ), с жидкокристаллическими системами представляет несомненный интерес с точки зрения создания новых функциональных материалов [1–3]. Поскольку к мезогенам среди прочих относятся некоторые белки [4], полисахариды [5] и нуклеиновые кислоты [6–10], в отдельное направление можно выделить работы с использованием “биологических” жидких кристаллов. Так, значительное внимание уделяется взаимодействию НЧ золота (НЧЗ) с мезофазами ДНК [11–14]. Весьма интересный пример подобных систем представляют получаемые методом *psi*-конденсации (также  $\psi$ ; акроним слов “*Polymer and Salt Induced*” [15]) жидкокристаллические дисперсии (ЖКД) низкомолекулярных ДНК. С одной стороны, они являются удобными биофизическими моделями, поскольку плотная упаковка молекул нуклеиновой кислоты в дисперсных частицах может в определенной степени воспроизводить ее организацию *in vivo* [16–18], а с другой,

представляют собой многофункциональную платформу для биомедицины [19–21]. Примечательной особенностью ЖКД ДНК является также возможность целенаправленного инкорпорирования в их частицы НЧЗ как метода конструирования, к примеру, флуоресцентных сенсорных систем, в которых НЧЗ могут выступать тушителями или, напротив, усилителями сигнала. Изучению структурных аспектов такого инкорпорирования посвящены работы Евдокимова и соавторов [22–28], а также нашей научной группы [29–31]. Тем не менее, несмотря на достаточно большое число публикаций, некоторые из этих аспектов остаются не до конца изученными. Так, например, не ясно, как взаимосвязаны процессы разрушения и стабилизации упорядоченной внутренней структуры частиц ЖКД ДНК при их взаимодействии с гидрозолем НЧЗ. Также неизвестно, как глубина протекания этих процессов соотносится со степенью внутренней упорядоченности (разупорядоченности) частиц дисперсии. Поиск ответов на эти вопросы и явился целью настоящего исследования. Они представляются нам тем более важными, что полученные

закономерности могут быть вполне актуальными и применительно к другим биомакромолекулярным жидкокристаллическим системам, функционализируемым НЧ.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для приготовления ЖКД использовали коммерческий препарат выделенной из молок осетровых или лососевых рыб и деполимеризованной ультразвуком ДНК (Деринат®;  $(0.25\text{--}0.5) \times 10^6$  Да ( $\approx 400\text{--}800$  п.о.); Техномедсервис, Россия) и полиэтиленгликоль (ПЭГ, 4000 Да; Sigma, США). Их растворы приготавливали на основе водно-солевого буфера, содержащего  $0.01$  М  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и  $0.3$  М  $\text{NaCl}$  ( $\text{pH} \approx 7.4$ ), а полученные после смешения этих растворов образцы интенсивно перемешивали и в соответствии с известными данными о кинетике формирования оптически активных ЖКД ДНК (см. [31, 32]) выдерживали при комнатной температуре не менее  $1.5$  ч. Содержание ДНК в образцах было фиксированным и составляло  $1.35 \times 10^{-4}$  М (для ее спектрофотометрического определения использовали значение коэффициента экстинкции  $\epsilon_{260} \approx 6600$  М $^{-1}$  см $^{-1}$  [33]), тогда как концентрацию ПЭГ варьировали в диапазоне  $0\text{--}300$  мг/мл ( $0\text{--}30$  масс. %), используя для этого в качестве исходного раствор полимера с концентрацией  $60$  масс. %.

Процедура синтеза гидрозоля сферических НЧЗ детально описана в наших предыдущих работах [34, 35]. Для характеристики частиц использовали просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) Libra 120 (Carl Zeiss, Германия) и спектрометр динамического рассеяния света Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания). В последнем случае измерения проводили под углом  $173^\circ$  при  $25^\circ\text{C}$ , а экспериментальные данные усредняли по пяти последовательным циклам измерений, каждый из которых включал  $10\text{--}15$  “прогонов”.

В настоящем исследовании были использованы НЧЗ золя возрастом  $5$  мес, для которых уже наблюдается эффект локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР). Все это время золь после анализа исходных характеристик хранили в холодильнике при  $4^\circ\text{C}$ . Затем он был повторно охарактеризован и сразу же использован в экспериментах.

Готовые образцы ЖКД ДНК с различным содержанием ПЭГ титровали дистиллированной водой или гидрозолем НЧЗ. Для этого к  $1$  мл образца добавляли до  $200$  мкл (с шагом  $20$  мкл) воды или золя золота, что в последнем случае соответствует максимальной концентрации НЧЗ в ЖКД, равной  $19.33 \times 10^{-8}$  М. Поскольку в предыдущих публикациях мы оперировали величиной концентрации НЧЗ, а не вносимого объема золя, на рис. 1 для удобства представлен график сопоставления этих параметров.

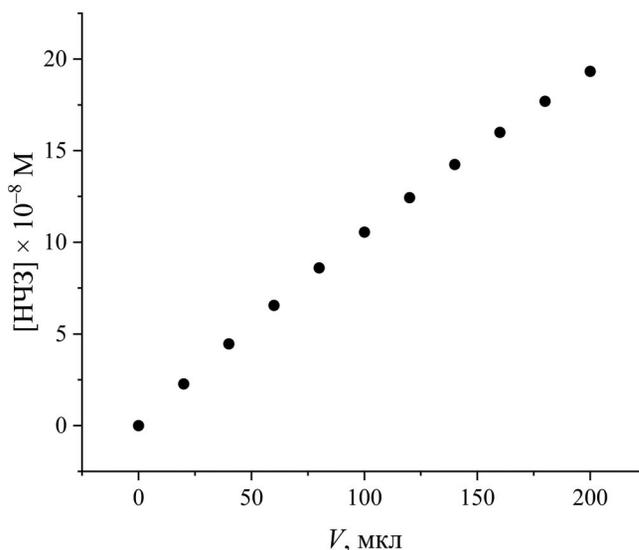
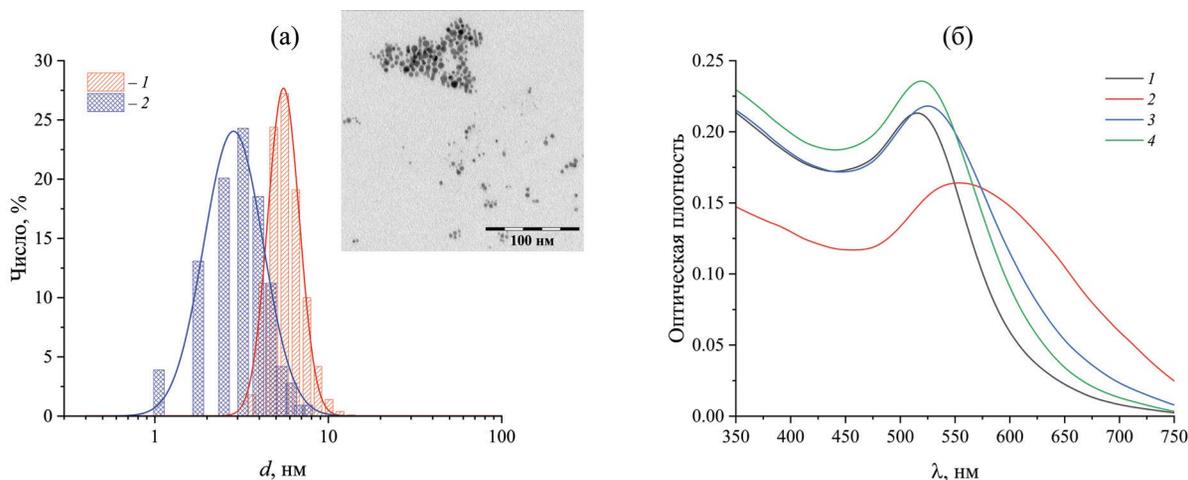


Рис. 1. Сопоставление вносимого объема гидрозоля НЧЗ и их конечной концентрации в системе с учетом разбавления.

Регистрацию спектров поглощения проводили с помощью спектрофотометра UV-3101 PC (Shimadzu, Япония). Спектры кругового дихроизма (КД) измеряли, используя дихрограф СКД-2 (Институт спектроскопии РАН, Россия), и представляли в виде зависимости разницы поглощения лево- и правополяризованного света  $\Delta A = A_L - A_R$  от длины волны  $\lambda$ . Все измерения проводили в кварцевых кюветах (Hellma, Германия). Частицы ЖКД ДНК визуализировали в лазерном сканирующем конфокальном микроскопе Leica TCS SP5 (Leica Microsystem, Германия). Для этого использовали флуоресцентный краситель SYBR Green I (SG; Lumiprobe, США). Этот краситель имеет низкий квантовый выход флуоресценции в свободном состоянии ( $\approx 10^{-4}$ ), который при его связывании с ДНК увеличивается более чем в  $1000$  раз [36]. К  $1$  мл образца ЖКД ДНК добавляли  $2.5$  мкл раствора красителя с концентрацией  $7 \times 10^{-4}$  М, т.е. концентрация SG в системе составляла  $1.75 \times 10^{-6}$  М. Затем  $20$  мкл полученной дисперсии помещали на предметное стекло (Menzel-Gläser, Германия). Краситель возбуждали аргоновым лазером на длине волны  $488$  нм, а его флуоресценцию регистрировали в диапазоне  $500\text{--}600$  нм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе использовали гидрозоль сферических НЧЗ, синтезированный путем восстановления ионов  $\text{AuCl}_4^-$  хлоридом тетраакс(-гидроксиметил)фосфония (ТГФХ): этот способ, получивший известность как метод Даффа, был разработан группой Эдвардса [37–39]. Средний



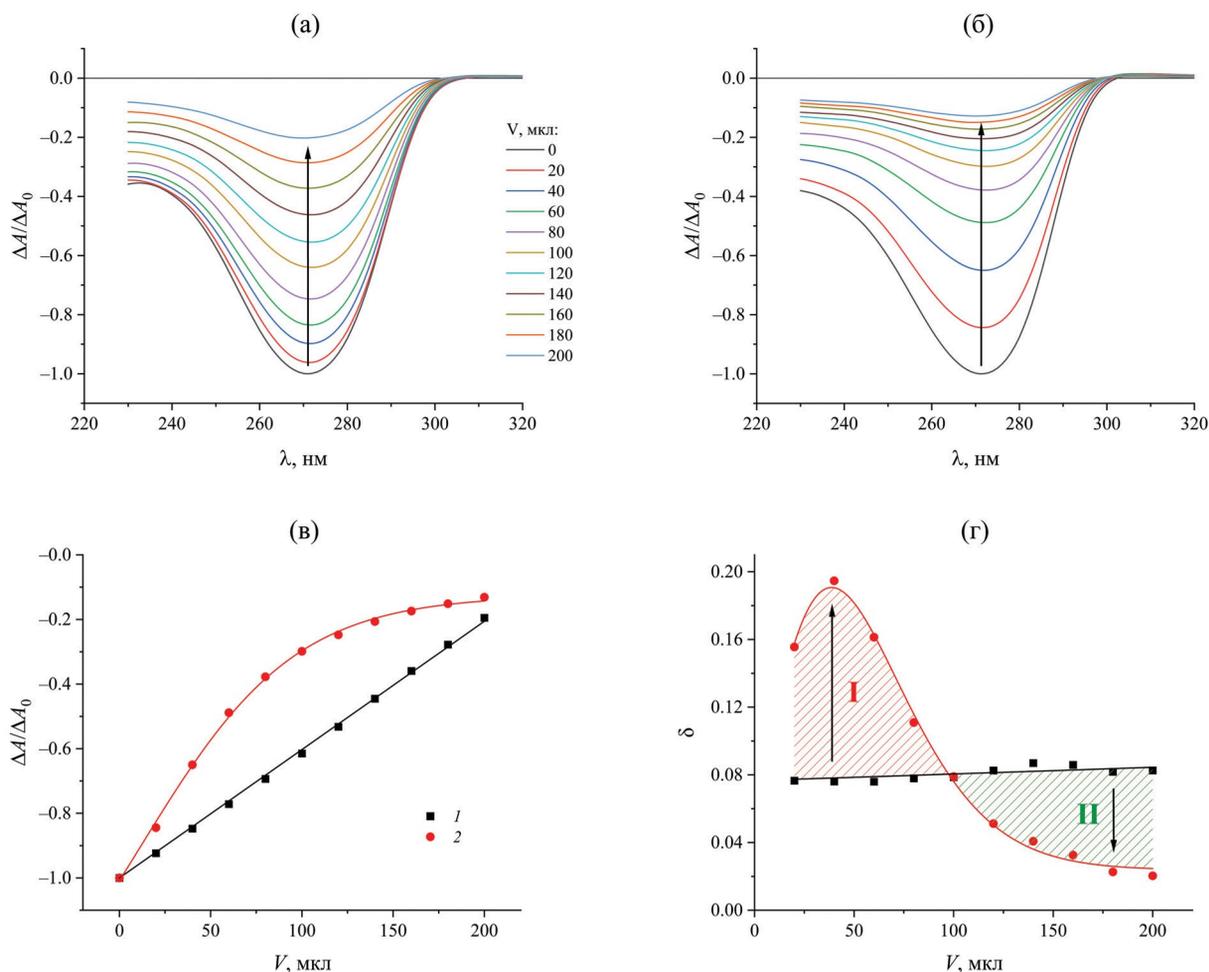
**Рис. 2.** (а) Распределения НЧЗ по размерам, построенные по данным динамического рассеяния света (1) и ПЭМ (2); на вставке – микрофотография этих НЧЗ. (б) Спектры поглощения  $10.45 \times 10^{-8}$  М НЧЗ в дистиллированной воде (1) и буферном растворе (2), а также в буферном растворе в присутствии  $1.35 \times 10^{-4}$  М ДНК (3) или 18 масс. % ПЭГ (4).

размер таких частиц непосредственно после получения обычно составляет  $\approx 2.5$  нм, тогда как при их “старении”, равно как и при воздействии различных внешних факторов (см., например, [40–42]), он может заметно увеличиваться. После выдержки гидрозоля в течение 5 мес при  $4^\circ\text{C}$  средний размер НЧЗ согласно данным динамического рассеяния света составлял около 5–6 нм (рис. 2а), а по данным ПЭМ – примерно 3.4 нм (см. вставку на том же рисунке). Спектр поглощения таких НЧЗ в дистиллированной воде характеризуется выраженным пиком вблизи 500 нм (кривая 1 на рис. 2б), свидетельствующим о наличии у них ЛППР, тогда как непосредственно после синтеза их спектр поглощения представляет собой плавно спадающую кривую [38]. При введении частиц в буферный раствор, содержащий 0.3 М NaCl, полоса ЛППР заметно уширяется, ее интенсивность снижается, а максимум батохромно смещается с 515 до 553 нм (кривая 2 на рис. 2б). Такое поведение спектра обусловлено агрегацией НЧЗ, вызванной экранированием катионами соли отрицательного заряда их поверхности [43, 44]. В присутствии в буферном растворе ПЭГ или ДНК спектр поглощения НЧЗ изменяется гораздо меньше (так, плазмонный пик смещается до 520 или 526 нм соответственно – см. кривые 3 и 4 на рис. 2б) и по форме он значительно ближе к их спектру в дистиллированной воде. Сохранение агрегативной устойчивости таких систем в условиях высокой ионной силы свидетельствует о взаимодействии молекул ДНК и ПЭГ с НЧЗ, обеспечивающем стабилизацию гидрозоля золота, очевидно, по стерическому механизму.

Рассмотрим сначала титрование гидрозоля золота “классической” холестерической ЖКД ДНК

с 18%-м содержанием ПЭГ (рис. 3). Ее спектр КД характеризуется интенсивной отрицательной полосой с максимумом вблизи 270 нм (так называемый аномальный КД-сигнал [45]), примерно в 20 раз превосходящей по амплитуде КД-сигнал изотропного раствора ДНК. Расстояние между соседними слоями, формируемыми молекулами нуклеиновой кислоты, согласно данным малоуглового рентгеновского рассеяния, в этом случае близко к 3.5 нм [25]. Как при пошаговом разбавлении этой системы дистиллированной водой, так и при добавлении к ней гидрозоля золота амплитуда аномального КД-сигнала постепенно уменьшается: в первом случае – вплоть до  $\approx 5.12$  раз (рис. 3а), а во втором – до  $\approx 7.63$  раз (рис. 3б). Сопоставляя эти результаты с полученными ранее, можно отметить более сильное (до  $\approx 1.9$  раз) ослабление сигнала, чем, например, в работах [29, 31]. По этому параметру они значительно ближе к результатам работы [30]. В то же время, поскольку в работе [30] был использован свежеприготовленный гидрозоль золота, а в настоящей работе – выдержанный в течение 5 мес, можно заключить, что сохраняется показанная нами ранее (см. подробнее в [31]) практическая независимость степени воздействия НЧЗ на величину аномального КД-сигнала готовой ЖКД ДНК от возраста гидрозоля.

Обратим теперь внимание на принципиальные различия в характере изменений амплитуды аномального КД-сигнала, наблюдаемые при титровании рассматриваемой ЖКД ДНК дистиллированной водой и золев НЧЗ. Как мы отмечали в предыдущей статье [31], в случае разбавления этой системы водой (равно как и, например, водным раствором ТГФХ) зависимость отношения

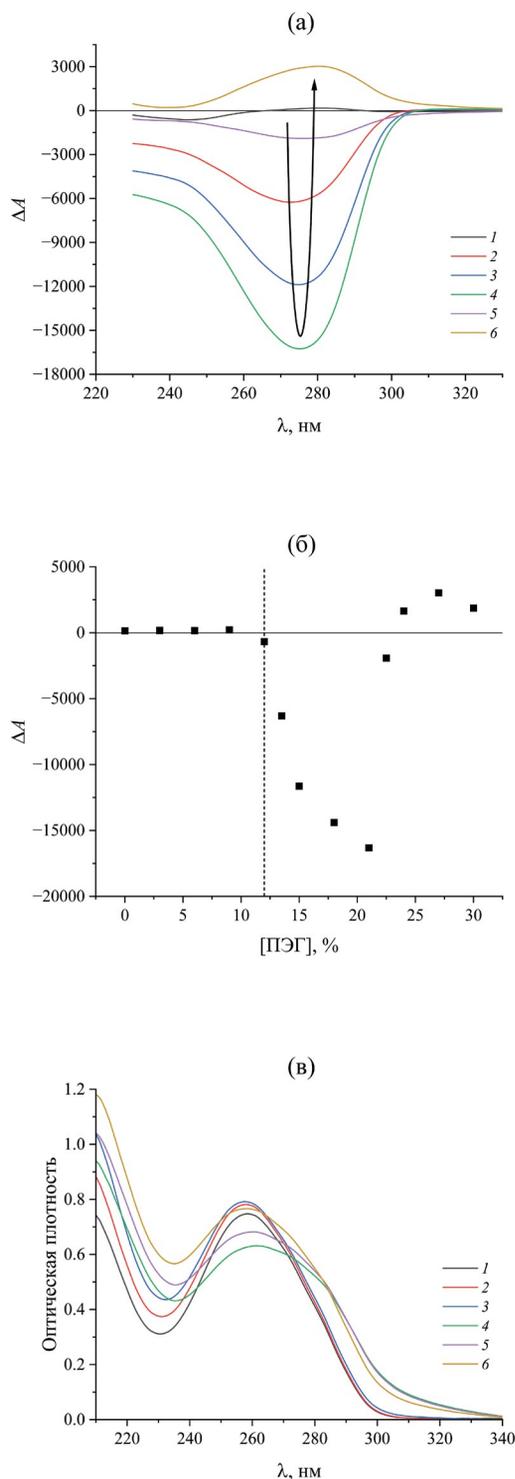


**Рис. 3.** Спектры КД, полученные при титровании ЖКД ДНК с 18%-м содержанием ПЭГ дистиллированной водой (а) или золей НЧЗ (б). (в) Зависимости пиковой интенсивности КД-сигнала от объема добавляемых к ЖКД ДНК воды (1) или золя НЧЗ (2). (г) Зависимости величины декремента, рассчитываемого по формуле (1), от вносимого в систему объема жидкости. Цветовая легенда аналогична рисунку (в). Красной и зеленой штриховкой обозначены соответственно области разрушения и стабилизации частиц ЖКД ДНК. Все значения  $\Delta A$  нормированы на абсолютное значение амплитуды КД-сигнала для соответствующего контрольного образца. Стандартные отклонения, рассчитанные по трем независимым измерениям, не превышают 7% (в) и 14% (г).

$\Delta A/\Delta A_0$  от величины вносимого объема жидкости  $V$  линейна (кривая 1 на рис. 3в). Уменьшение амплитуды КД-сигнала при этом обусловлено, во-первых, понижением осмотического давления раствора ПЭГ, стабилизирующего частицы ЖКД ДНК, и, во-вторых, уменьшением числа самих этих частиц в единице объема образца (однако, поскольку здесь мы сопоставляем действие одинаковых объемов дистиллированной воды и гидрозоля, вторым фактором можно пренебречь). Вместе с тем при добавлении к ЖКД ДНК золя золота помимо ее разбавления имеет место непосредственное воздействие НЧЗ на упорядоченную внутреннюю структуру частиц дисперсии. То есть в соответствии с известными литературными данными, с точки зрения изменения амплитуды аномального

КД-сигнала, НЧЗ в принципе могут как усиливать, так и ослаблять эффект разбавления; будем далее называть это их действие соответственно деструктивным и стабилизирующим (соответствующие механизмы весьма подробно разобраны в обзоре [46]). В случае титрования ЖКД ДНК гидрозолем зависимость  $\Delta A/\Delta A_0$  от  $V$  на начальном этапе характеризуется более крутым подъемом, за которым, однако, следует постепенное уменьшение ее наклона (ср. кривые 1 и 2 на рис. 3в). Такая же форма этой кривой наблюдалась в ряде работ, опубликованных ранее [27, 29, 31, 46].

Для более детального анализа зависимостей  $\Delta A/\Delta A_0$  от  $V$  введем понятие декремента  $\delta(V)$  – величины, на которую изменяется амплитуда



**Рис. 4.** (а) Спектры КД систем с различным содержанием ПЭГ (масс. %): 1 – 0, 2 – 13.5, 3 – 16.5, 4 – 21, 5 – 22.5, 6 – 27. (б) Зависимость амплитуды КД-сигнала от концентрации ПЭГ в системе. Стандартные отклонения, рассчитанные по трем независимым измерениям, не превышают 7%. (в) Спектры поглощения систем с различным содержанием ПЭГ (масс. %): 1 – 0, 2 – 6, 3 – 12, 4 – 18, 5 – 24, 6 – 30.

КД-сигнала системы на каждом шаге ее титрования дистиллированной водой или золем НЧЗ, отнесенной к амплитуде исходного сигнала:

$$\delta(V) = \left| \frac{\Delta A_i - \Delta A_j}{\Delta A_0} \right|. \quad (1)$$

Сопоставляя полученные графические зависимости  $\delta(V)$ , можно выделить две области (рис. 3г): область I, в которой действие НЧЗ сильнее, чем эффект разбавления, и область II, в которой эффект разбавления, напротив, сильнее, чем действие НЧЗ (в первой области доминирует деструктивное действие НЧЗ, а во второй – стабилизирующее; на рисунке они обозначены соответственно красной и зеленой штриховкой). Можно заключить, что в “красной” области внутренняя структура частиц дисперсии возмущается вследствие накопления в них НЧЗ, встраивающихся между холестерическими слоями ДНК. Согласно существующим представлениям, ее возмущение заключается в раздвижении и изменении угла закрутки слоев, формируемых молекулами ДНК. В “зеленой” области НЧЗ, инкорпорированные в частицы дисперсии, по-видимому, стабилизируют их структуру за счет связывания/”сшивания” молекул ДНК соседних слоев и, таким образом, препятствуют разрушению ЖКД при снижении осмотического давления раствора ПЭГ. Действительно, как отмечено в обзоре [46], “металлизированные” (т.е. содержащие значительное число НЧЗ) частицы ЖКД ДНК могут существовать даже в отсутствие высокого осмотического давления раствора.

Оптически активные дисперсии ДНК при прочих равных условиях формируются в широком диапазоне концентраций ПЭГ (рис. 4а и 4б). Достаточно точно установлено, что критическая (минимальная) концентрация этого полимера<sup>1</sup>, при которой начинается их образование, составляет 12–12.5 масс. % [32, 48]. Дальнейшее повышение концентрации ПЭГ<sup>2</sup> приводит сначала к интенсивному росту амплитуды аномального КД-сигнала, а затем к ее резкому скачкообразному падению (экстремум, согласно литературным данным, обычно наблюдается в диапазоне концентраций от 17 до 21 масс. %). Отметим, что вплоть до значений 22–24 масс. % такой ход зависимости  $\Delta A$  от [ПЭГ] хорошо воспроизводится в независимых экспериментах. Сложнее обстоит дело с предельной

<sup>1</sup> Здесь мы говорим о ПЭГ с молекулярной массой, равной 4000 Да. Для полимера с другой молекулярной массой она может отличаться. Кроме того, критическая концентрация ПЭГ зависит от природы катионов и свойств молекул ДНК (например, нуклеотидного состава или молекулярной массы); см. подробнее в [47].

<sup>2</sup> Речь идет о ее повышении именно при приготовлении ЖКД ДНК. Этот процесс не эквивалентен увеличению концентрации ПЭГ в готовой ЖКД.

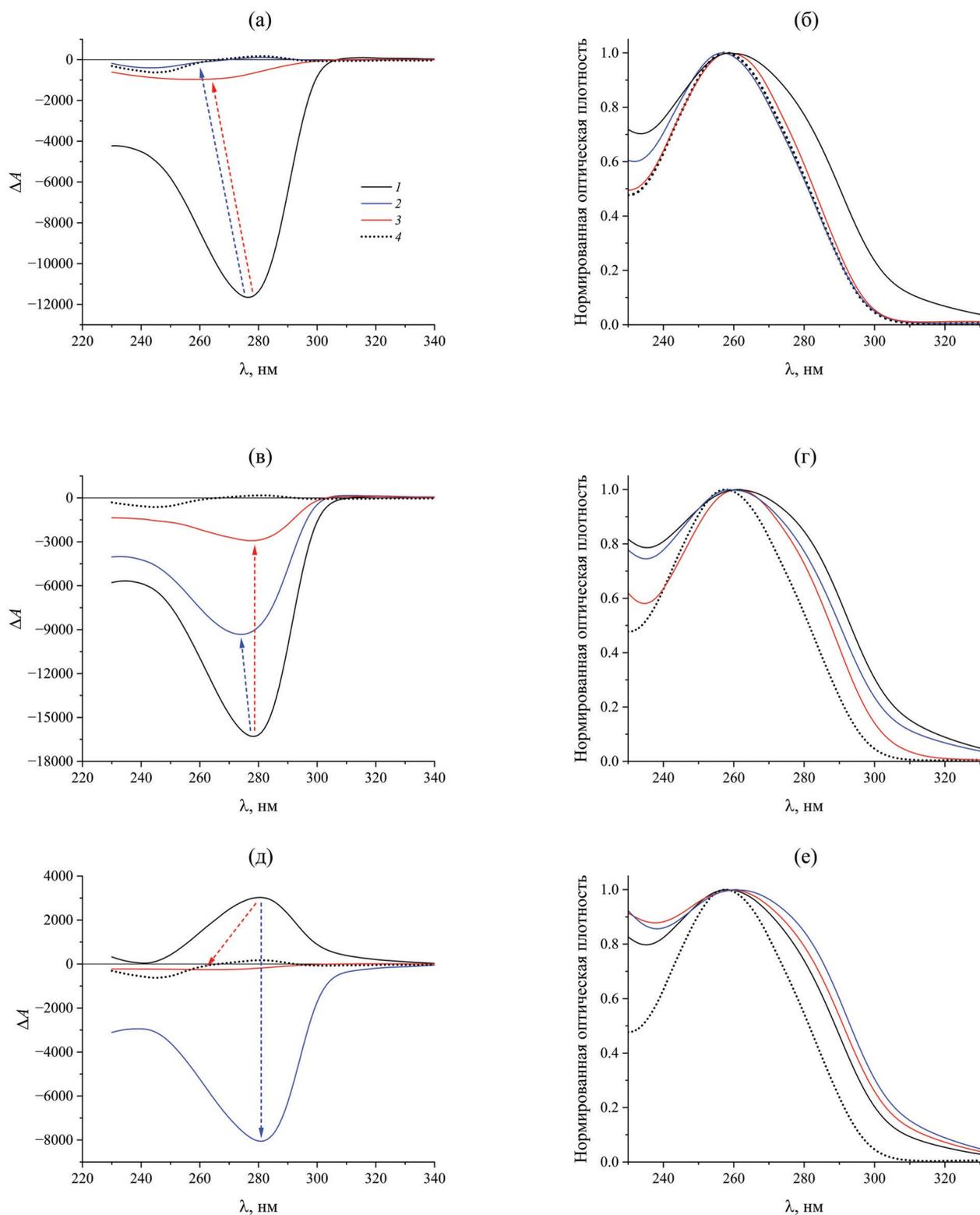
(максимальной) концентрацией полимера. В ряде работ аномальный КД-сигнал не обнаруживался при содержании ПЭГ в системе свыше 22 масс. % [49, 50]. Было сделано предположение, что в этой области концентраций ПЭГ холестерическая организация ДНК в частицах ее ЖКД трансформируется в гексагональную, для которой не характерна оптическая активность [51]. В то же время Сакураи и др. наблюдали характерные для холестерических дисперсных систем аномальные КД-сигналы со знаком, зависящим от длины молекул ДНК, даже при 40%-м содержании ПЭГ [52]. Возможность существования оптической активности у агрегатов ДНК при [ПЭГ]  $\geq 24$  масс. % продемонстрирована и в нашей недавней работе, причем было установлено, что знак аномального КД-сигнала зависит от концентрации исходного раствора полимера [32]. Так, в случае приготовления ЖКД ДНК по “классической” методике при смешении водно-солевых растворов ПЭГ и ДНК в объемном соотношении 1:1 (т.е. когда для получения системы с конечным содержанием ПЭГ, равным 30 масс. %, используется его 60%-й исходный раствор) на спектре КД наблюдаются положительные сигналы. На данный момент мы не имеем точного представления о внутренней организации формирующихся при этом частиц и не можем однозначно объяснить такое поведение оптической активности системы. Отметим, что относительно небольшие положительные КД-сигналы при высоком содержании ПЭГ также наблюдали Евдокимов и др. [53, 54].

Для дальнейшего обсуждения важно упомянуть, что образование ЖКД сопровождается специфическими изменениями спектра поглощения нуклеиновой кислоты (рис. 4в): характерная для ее изотропного раствора полоса с максимумом вблизи 260 нм заметно уширяется, сложным образом изменяются ее амплитуда и положение пика, кроме того, в области, где отсутствует поглощение как ДНК, так и ПЭГ ( $\geq 310$  нм), возникает “кажушаяся оптическая плотность”, обусловленная рассеянием излучения на частицах дисперсии. Отметим, однако, что явное изменение спектра поглощения немного “запаздывает” относительно появления аномального КД-сигнала. Так, при 12%-м содержании ПЭГ в системе уже наблюдается характерная для холестерической дисперсии аномальная оптическая активность (рис. 4б), тогда как ее спектр поглощения все еще близок к спектру изотропного раствора (ср. кривые 1 и 3 на рис. 4в).

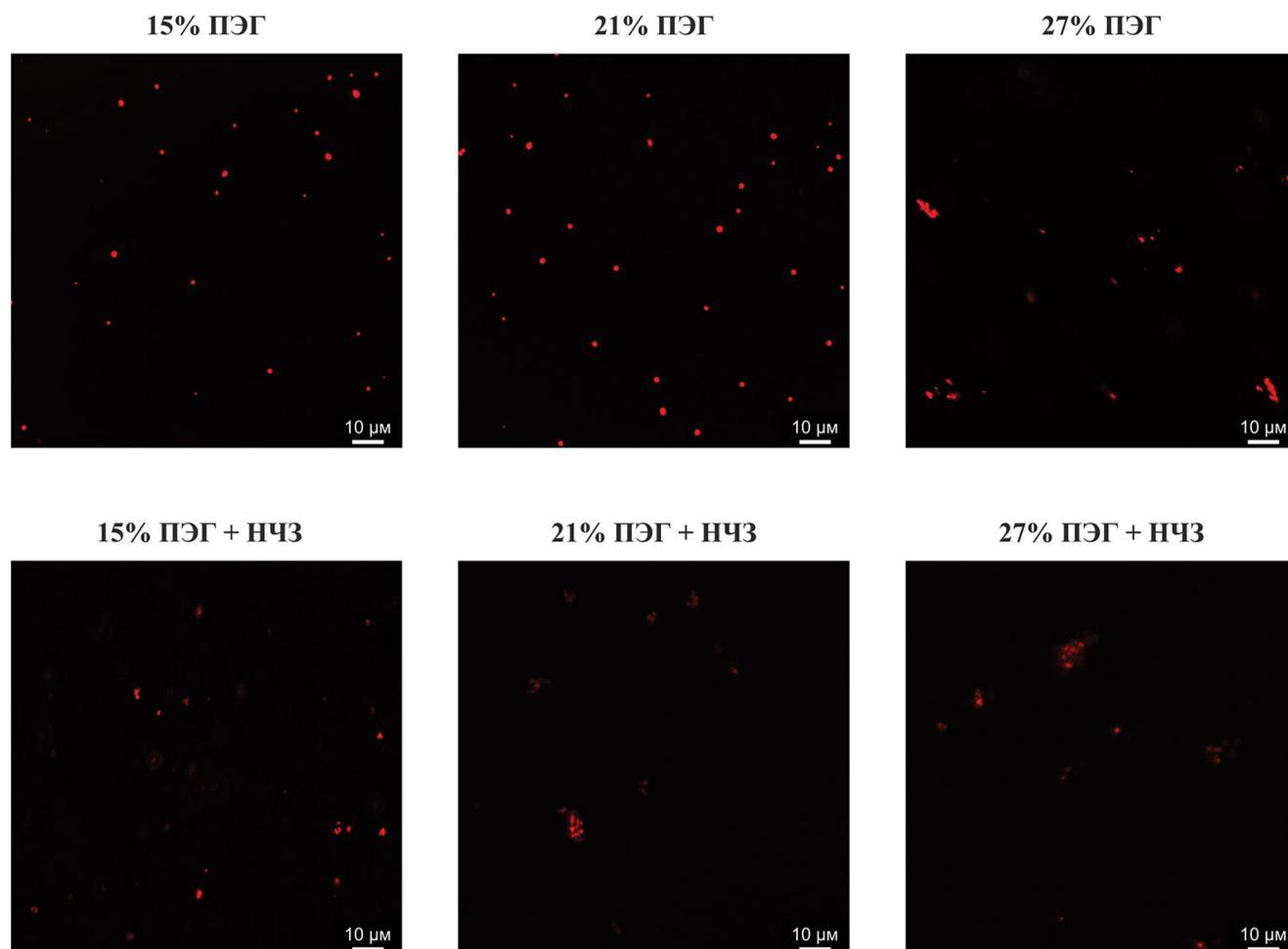
Методами малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и флуоресцентной спектроскопии установлено, что увеличение осмотического давления с повышением концентрации ПЭГ приводит к сближению молекул ДНК в частицах получаемых дисперсий [32, 48]. При этом известно, что характерные расстояния между молекулами ДНК в ее холестерических мезофазах составляют

от  $\approx 4.9$  до  $\approx 3.2$  нм, а в гексагональных – от  $\approx 3.2$  до  $\approx 2.4$  нм [55]. Таким образом, учитывая близость размеров используемых нами ультрамалых НЧЗ и “свободного” межмолекулярного пространства в мезофазах, логично предположить, что изменение [ПЭГ] может влиять на проникновение таких НЧЗ в частицы ЖКД ДНК и, как следствие, на эффективность их деструктивного и стабилизирующего действия. Вместе с тем, роль стерических ограничений, накладываемых плотной упаковкой молекул ДНК, во взаимодействии НЧ с частицами ее ЖКД ясна не до конца. С одной стороны, было показано, что степень уменьшения амплитуды аномального КД-сигнала, ассоциированного с разрушением холестерической структуры частиц дисперсии, различается для НЧЗ разного размера [22]. Кроме того, в работах [24, 46, 56] подразумевается (согласно представленным в них схемам, хотя авторы не всегда прямо об этом говорят), что НЧЗ относительно больших размеров могут иметь стерические ограничения на проникновение в частицы ЖКД и взаимодействуют преимущественно с их “поверхностными” молекулами ДНК. С другой стороны, при обработке положительно заряженными НЧ феррита кобальта со средним размером около 5.5 нм холестерической ЖКД ДНК, для которой средние межмолекулярные расстояния составляли  $\approx 3.3$  нм, наблюдалось полное разрушение упорядоченной надмолекулярной структуры [57]. Такое различие, полученное для НЧ двух типов, свидетельствует о том, что, по всей видимости, электростатическое взаимодействие НЧ и молекул ДНК может способствовать преодолению стерических затруднений.

Рассмотрим теперь особенности взаимодействия НЧЗ с частицами ЖКД ДНК, содержащих 15, 21 и 27 масс. % ПЭГ. Соответствующие спектры КД и поглощения до и после добавления в эти дисперсные системы дистиллированной воды или гидрозоля НЧЗ представлены на рис. 5. Видно, что высказанное выше предположение подтверждается – действие НЧЗ на них заметно различается. Так, если при добавлении к ЖКД ДНК с 15%-м содержанием ПЭГ 200 мкл воды наблюдается превращение упорядоченной системы в изотропный раствор (кривые 2 и 4 на рис. 5а и 5б), то после внесения в эту систему такого же объема гидрозоля вид как спектра КД, так и спектра поглощения свидетельствует о сохранении холестерической дисперсной мезофазы (кривые 3 и 4 на тех же рисунках). В случае ЖКД ДНК с 21%-м содержанием ПЭГ падение амплитуды аномального КД-сигнала при ее титровании гидрозолем золота, напротив, значительно сильнее, чем в случае разбавления водой (кривые 2 и 3 на рис. 5в и 5г). Особенно интересен результат для дисперсии с 27%-м содержанием ПЭГ: при добавлении 200 мкл гидрозоля ее оптическая активность практически исчезает – амплитуда



**Рис. 5.** Спектры КД и нормированные спектры поглощения исходных ЖКД ДНК с различным содержанием ПЭГ (1) и тех же систем после добавления 200 мкл дистиллированной воды (2) или золя НЧЗ (3;  $19.33 \times 10^{-8}$  М частиц). Содержание ПЭГ (масс. %): а, б – 15, в, г – 21, д, е – 27. Нормирование спектров поглощения в каждом случае проведено на соответствующее пиковое значение оптической плотности. В качестве контроля использованы обозначенные пунктиром спектры КД и поглощения изотропного раствора ДНК (4).



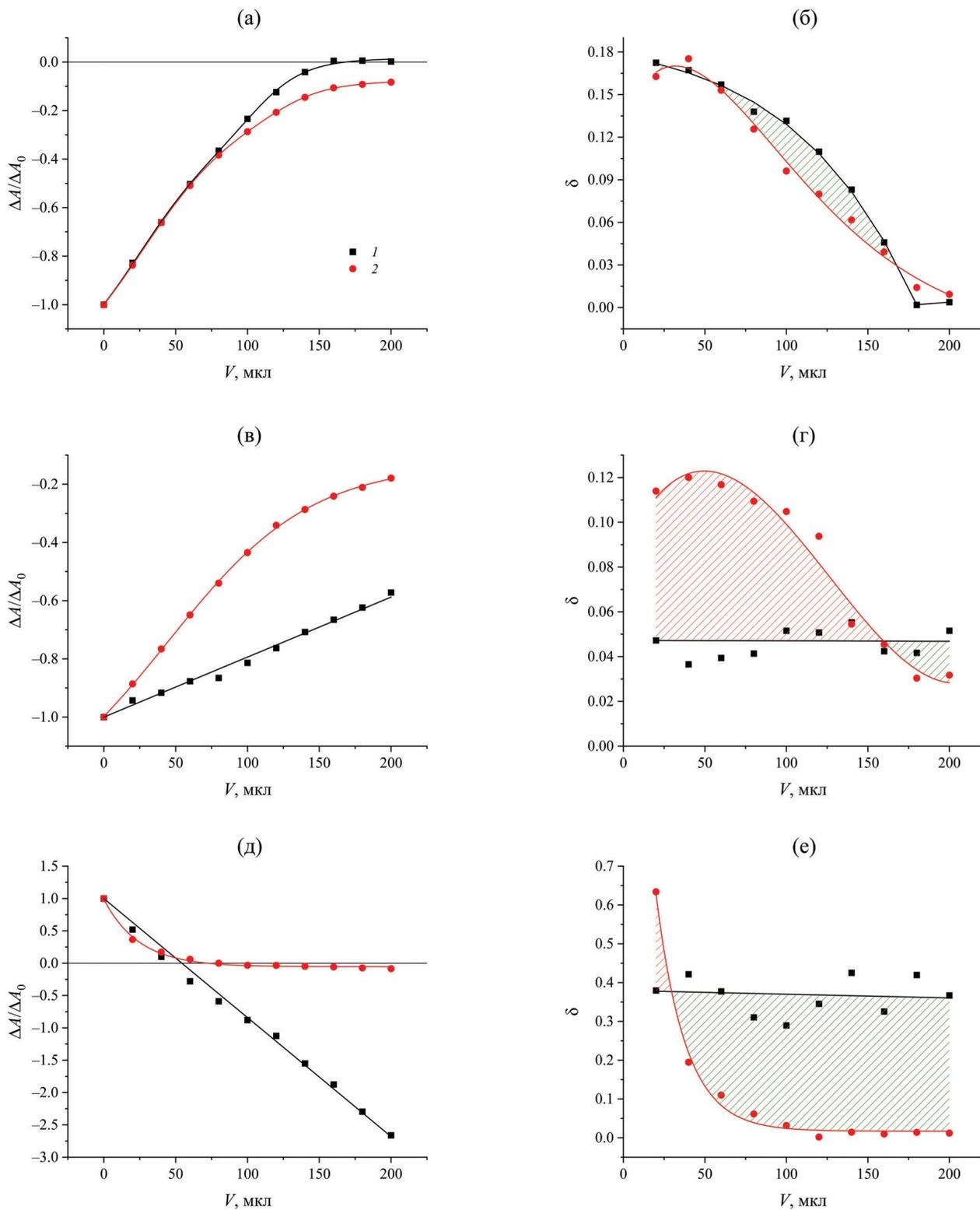
**Рис. 6.** Микрофотографии исходных образцов ЖКД ДНК, сформированных при разном содержании ПЭГ (верхний ряд), и тех же систем после добавления 200 мкл золя НЧЗ (нижний ряд).

КД-сигнала оказывается даже меньше сигнала изотропного раствора ДНК (кривые 3 и 4 на рис. 5д). Спектр поглощения, однако, однозначно свидетельствует о сохранении в этом случае фазового разделения (кривые 3 и 4 на рис. 5е).

Этот вывод подтверждается данными конфокальной микроскопии. На рис. 6 представлены микрофотографии частиц исследуемых ЖКД ДНК, окрашенных ДНК-специфичным флуоресцентным красителем SG. Видно, что разделение фаз ДНК и ПЭГ в присутствии НЧЗ сохраняется во всех образцах. Отметим также, что в полном соответствии с данными, полученными нами ранее (см. [32, 34]), с ростом концентрации ПЭГ наблюдается агрегация частиц дисперсии – наряду с “классическими” частицами сферической формы и субмикронного/микронного размера видны их крупные несимметричные агрегаты в форме гроздьев.

Рассмотрим различия в поведении ЖКД ДНК с разным содержанием ПЭГ более подробно и для

этого сравним зависимости  $\Delta A/\Delta A_0$  и  $\delta$  от  $V$ , полученные при титровании этих систем дистиллированной водой и гидрозолем НЧЗ (рис. 7). В первую очередь отметим, что тенденция линейного изменения амплитуды аномального КД-сигнала при разбавлении водой наблюдается для всех из них. Обратим также внимание на то, что инверсия КД-сигнала в системе с 27%-м содержанием ПЭГ происходит без какого-либо скачка. Оценим теперь действие НЧЗ. Хорошо видно, что в системе с 15%-м содержанием ПЭГ они вплоть до концентрации  $6.57 \times 10^{-8}$  М (т.е. вплоть до введения в систему 60 мкл гидрозоля) не оказывают сколь-нибудь значимого структурного эффекта (рис. 7а и 7б). Можно предположить, что “большие” (относительно размеров НЧЗ) межмолекулярные расстояния позволяют им свободно проникать в частицы дисперсии, а уменьшение амплитуды аномального КД-сигнала в этом случае обусловлено исключительно ее разбавлением. Вместе с тем НЧЗ



**Рис. 7.** Зависимости пиковой интенсивности КД-полосы, нормированной на абсолютное значение амплитуды сигнала для соответствующего контрольного образца (а, в, д), и рассчитанных значений  $\delta$  (б, г, е) от вносимого объема дистиллированной воды (1) и гидрозоля НЧЗ (2) в ЖКД ДНК с разным содержанием ПЭГ (масс. %): 15 (а, б), 21 (в, г), 27 (д, е). Стандартные отклонения, рассчитанные по трем независимым измерениям, не превышают 7% (а, в, д) и 14% (б, г, е).

несколько стабилизируют структуру частиц ЖКД ДНК, начиная с концентрации  $8.59 \times 10^{-8}$  М (т.е. после введения в нее 80 мкл гидрозоль). Тот факт, что сами по себе НЧЗ не оказывают деструктивного эффекта, но при этом способствуют сшивке холестерических слоев, может косвенно свидетельствовать об образовании ими кластеров. Для системы с 21%-м содержанием ПЭГ деструктивное действие НЧЗ, напротив, ярко выражено (рис. 7в и 7г). По-видимому, “свободного” пространства для их беспрепятственного проникновения в частицы ЖКД в этом случае уже недостаточно, поэтому НЧЗ, взаимодействуя с молекулами ДНК, сильно возмущают их упорядоченную организацию. Другими словами, доступных центров связывания НЧЗ еще довольно много, однако “сопротивление” системы возрастает. Вместе с тем, можно предположить, что в результате раздвижения холестерических слоев могут возникать и новые центры связывания. Размеры “красной” области в этом случае являются наибольшими по сравнению с таковыми для других рассмотренных в настоящей работе систем. Стабилизирующее действие НЧЗ оказывается при этом довольно слабым. При 27%-м содержании ПЭГ частицы ЖКД ДНК очень быстро насыщаются НЧЗ (рис. 7д и 7е): межмолекулярные расстояния уже не позволяют им в большом количестве проникать внутрь, кроме того, их проникновение может значительно ограничиваться “сопротивлением” системы, в том числе из-за более высокого осмотического давления ( $\approx 15.3$  атм vs  $\approx 3.4$  атм при 15% ПЭГ и  $\approx 7.9$  атм при 21% ПЭГ; методика расчета детально описана в [58]). Столь быстрый выход зависимости  $\Delta A/\Delta A_0$  от  $V$  на плато ставит вопрос о взаимосвязи эффективности сшивания молекул ДНК, свободного расстояния между ними и размеров кластеров НЧЗ. Отметим, что возникновение межмолекулярных сшивок уже при низких концентрациях НЧЗ также может ограничивать количество НЧЗ, проникающих затем в частицы дисперсии.

Суммируя полученные результаты, можно отметить весьма интересное поведение зависимости отношения площадей “красной” и “зеленой” областей на графиках зависимости  $\delta$  от  $V$ . Если при 15%-м содержании полимера в системе эта величина равна  $\approx 0.90$ , то затем она увеличивается до  $\approx 1.08$  при [ПЭГ] = 18% и до  $\approx 1.78$  при [ПЭГ] = 21%. Далее наблюдается ее резкое падение до  $\approx 0.01$  при значении [ПЭГ] = 24%, которое, к слову, практически совпадает с отвечающим переходу от отрицательного КД-сигнала к положительному. При дальнейшем увеличении содержания ПЭГ в системе величина отношения площадей снова начинает возрастать: при [ПЭГ] = 27% она равна  $\approx 0.21$ , а при [ПЭГ] = 30% составляет уже  $\approx 0.58$ . Так наглядно проявляется взаимосвязь расстояния между соседними молекулами ДНК в частицах ее

ЖКД и эффективности проникновения НЧЗ в эти частицы. Отметим также, что во всех случаях “зеленая” область на зависимости  $\delta(V)$  идет после “красной” – это подтверждает предположение о том, что НЧЗ сначала нужно проникнуть в частицы дисперсии, возмущая при этом их упорядоченную внутреннюю структуру, чтобы затем обеспечить ее же стабилизацию.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итог, резюмируем основные выводы настоящего исследования. НЧЗ оказывают дуальное действие на ЖКД ДНК: с одной стороны, их встраивание между соседними молекулами нуклеиновой кислоты возмущает упорядоченную структуру частиц дисперсии, с другой – образование межмолекулярных сшивок с участием НЧЗ обуславливает стабилизацию упаковки ДНК. Два этих на первый взгляд антагонистичных процесса тесно связаны, причем “стабилизация” фактически оказывается следствием “разрушения”. Кроме того, оба этих эффекта НЧЗ зависят от плотности упаковки ДНК в частицах ее ЖКД, задаваемой осмотическими условиями (в частности, содержанием ПЭГ). При низких концентрациях ПЭГ расстояния между соседними молекулами ДНК позволяют НЧЗ свободно проникать в частицы дисперсии, практически не оказывая деструктивного воздействия на их упорядоченную структуру. С ростом осмотического давления раствора ПЭГ проникновение НЧЗ ограничивается, с одной стороны, уменьшением межмолекулярных расстояний, а с другой, “сопротивлением” системы оказываемому ими возмущению. Вместе с тем близость соседних молекул ДНК значительно упрощает образование сшивок – при высоких концентрациях ПЭГ даже весьма небольшие количества НЧЗ могут стабилизировать внутреннюю структуру частиц ЖКД. Возможности появления дополнительных центров связывания НЧЗ, равно как и существования стерических ограничений на проникновение НЧЗ в частицы дисперсии из-за уже сформировавшихся межмолекулярных сшивок, пока не определены. В целом, полученные данные подтверждают существующие представления о том, что введение НЧЗ в холестерическую ЖКД ДНК приводит к потере ее частицами оптической активности при сохранении самой дисперсной системы.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена по заданию Министерства науки и высшего образования РФ. Авторы выражают благодарность М. С. Стальцову (НИЯУ МИФИ) за помощь в исследовании характеристик синтезированных наночастиц методом просвечивающей электронной микроскопии.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hegmann T., Qi H., Marx V.M.* Nanoparticles in liquid crystals: Synthesis, self-assembly, defect formation and potential applications // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2007. V. 17. P. 483–508.  
<https://doi.org/10.1007/s10904-007-9140-5>
2. *Stamatoiu O., Mirzaei J., Feng X. et al.* Nanoparticles in liquid crystals and liquid crystalline nanoparticles. In: Tschierske C. (eds) *Liquid Crystals. Topics in Current Chemistry*, vol 318. Berlin: Springer, 2012.  
[https://doi.org/10.1007/128\\_2011\\_233](https://doi.org/10.1007/128_2011_233)
3. *Smaisim G.F., Mohammed K.J., Hadrawi S.K. et al.* Properties and application of nanostructure in liquid crystals: Review // *BioNanoScience*. 2023. V. 13. P. 819–839.  
<https://doi.org/10.1007/s12668-023-01082-5>
4. *Knight D.P., Vollrath F.* Biological liquid crystal elastomers // *Philosophical Transactions of the Royal Society B*. 2002. V. 357. № 1418. P. 155–163.  
<https://doi.org/10.1098/rstb.2001.1030>
5. *Saleem S., Muhammad G., Iqbal M.M. et al.* Polysaccharide-based liquid crystals. In: Inamuddin, Ahamed M.I., Boddula R., Altalhi T. (eds) *Poly-saccharides: Properties and applications*. Hoboken: Wiley, 2021.  
<https://doi.org/10.1002/9781119711414.ch27>
6. *Brandes R., Kearns D.R.* Magnetic ordering of DNA liquid crystals // *Biochemistry*. 1986. V. 25. № 20. P. 5890–5895.  
<https://doi.org/10.1021/bi00368a008>
7. *Strzelecka T.E., Davidson M.W., Rill R.L.* Multiple liquid crystal phases of DNA at high concentrations // *Nature*. 1998. V. 331. P. 457–460.  
<https://doi.org/10.1038/331457a0>
8. *Livolant F., Maestre M.F.* Circular dichroism microscopy of compact forms of DNA and chromatin in vivo and in vitro: Cholesteric liquid-crystalline phases of DNA and single dinoflagellate nuclei // *Biochemistry*. 1988. V. 27. № 8. P. 3056–3068.  
<https://doi.org/10.1021/bi00408a058>
9. *Zakharova S.S., Jesse W., Backendorf C. et al.* Liquid crystal formation in supercoiled DNA solutions // *Biophysical Journal*. 2002. V. 83. № 2. P. 1119–1129.  
[https://doi.org/10.1016/s0006-3495\(02\)75235-1](https://doi.org/10.1016/s0006-3495(02)75235-1)
10. *Nakata M., Zanchetta G., Chapman B.D. et al.* End-to-end stacking and liquid crystal condensation of 6 to 20 base pair DNA duplexes // *Science*. 2007. V. 318. № 5854. P. 1276–1279.  
<https://doi.org/10.1126/science.1143826>
11. *Olesiak-Banska J., Gordel M., Matczyszyn K. et al.* Gold nanorods as multifunctional probes in a liquid crystalline DNA matrix // *Nanoscale*. 2013. V. 5. P. 10975–10981.  
<https://doi.org/10.1039/c3nr03319h>
12. *De Sio L., Annesi F., Placido T. et al.* Templating gold nanorods with liquid crystalline DNA // *Journal of Optics*. 2015. V. 17. № 2. P. 025001.  
<https://doi.org/10.1088/2040-8978/17/2/025001>
13. *Brach K., Matczyszyn K., Olesiak-Banska J. et al.* Stabilization of DNA liquid crystals on doping with gold nanorods // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2016. V. 18. P. 7278–7283.  
<https://doi.org/10.1039/c5cp07026k>
14. *Brach K., Olesiak-Banska J., Waszkielewicz M. et al.* DNA liquid crystals doped with AuAg nanoclusters: One-photon and two-photon imaging // *Journal of Molecular Liquids*. 2018. V. 259. P. 82–87.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.108>
15. *Jordan C.F., Lerman L.S., Venable J.H.* Structure and circular dichroism of DNA in concentrated polymer solutions // *Nature: New Biology*. 1972. V. 236. № 64. P. 67–70.  
<https://doi.org/10.1038/newbio236067a0>
16. *Earnshaw W.C., Casjens S.R.* DNA packaging by the double-stranded DNA bacteriophages // *Cell*. 1980. V. 21. № 2. P. 319–331.  
[https://doi.org/10.1016/0092-8674\(80\)90468-7](https://doi.org/10.1016/0092-8674(80)90468-7)
17. *Yevdokimov Y.M., Skuridin S.G., Salyanov V.I.* The liquid-crystalline phases of double-stranded nucleic acids in vitro and in vivo // *Liquid Crystals*. 1988. V. 3. № 11. P. 1443–1459.  
<https://doi.org/10.1080/02678298808086687>
18. *Livolant F.* Ordered phases of DNA in vivo and in vitro // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 1991. V. 176. № 1. P. 117–137.  
[https://doi.org/10.1016/0378-4371\(91\)90436-g](https://doi.org/10.1016/0378-4371(91)90436-g)
19. *Попенко В.И., Леонова О.Г., Сялянов В.И. и др.* Динамика проникновения “твердых” наноконструкций на основе комплексов двухцепочечной ДНК с гадолинием в клетки CHO // *Молекулярная биология*. 2013. Т. 47. № 5. С. 853–860.  
<https://doi.org/10.7868/s0026898413050170>
20. *Скуридин С.Г., Верещагин Ф.В., Гусев В.М. и др.* Использование частиц холестерической жидкокристаллической дисперсии ДНК в качестве биодатчика для определения наличия и концентрации доксорубина в растворах и плазме крови // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. 2020. Т. 20. № 3. С. 80–91.  
<https://doi.org/10.18083/lcapl.2020.3.80>
21. *Колыванова М.А., Лифановский Н.С., Никитин Е.А. и др.* О новом подходе к изучению и оценке эффективности ДНК-специфичных радиопротекторов // *Химия высоких энергий*. 2024. Т. 58. № 1. В печати
22. *Скуридин С.Г., Дубинская В.А., Рудой В.М. и др.* Действие наночастиц золота на упаковку молекул ДНК в модельных системах // *Доклады Академии наук*. 2010. Т. 432. № 6. С. 838–841.

23. Скуридин С.Г., Дубинская В.А., Штыкова Э.В. и др. Фиксация наночастиц золота в структуре квазинематических слоев, образованных молекулами ДНК // Биологические мембраны. 2011. Т. 28. № 3. С. 191–198
24. Евдокимов Ю.М., Саянов В.И., Кац Е.И. и др. Кластеры из наночастиц золота в квазинематических слоях частиц жидкокристаллических дисперсий двухцепочечных нуклеиновых кислот // Acta Naturae. 2012. Т. 4. № 4 (15). С. 80–93.
25. Евдокимов Ю.М., Штыкова Э.В., Саянов В.И. и др. Линейные кластеры из наночастиц золота в квазинематических слоях частиц жидкокристаллических дисперсий ДНК // Биофизика. 2013. Т. 58. № 2. С. 210–220.
26. Скуридин С.Г., Саянов В.И., Попенко В.И. и др. Структурные эффекты, вызываемые наночастицами золота в частицах холестерических жидкокристаллических дисперсий двухцепочечных нуклеиновых кислот // Химико-фармацевтический журнал. 2013. Т. 47. № 2. С. 3–11. <https://doi.org/10.30906/0023-1134-2013-47-2-3-11>
27. Евдокимов Ю.М., Скуридин С.Г., Саянов В.И. и др. Наночастицы золота влияют на “узнавание” двухцепочечных молекул ДНК и запрещают формирование их холестерической структуры // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2014. Т. 14. № 4. С. 5–21.
28. Евдокимов Ю.М., Скуридин С.Г., Саянов В.И. и др. Новый нанобиоматериал – частицы жидкокристаллических дисперсий ДНК со встроенными кластерами из наночастиц золота // Российские нанотехнологии. 2014. Т. 9. № 3–4. С. 82–89.
29. Морозов В.Н., Климович М.А., Колыванова М.А. и др. Взаимодействие наночастиц золота с цианиновыми красителями в холестерических субмикрочастицах ДНК // Химия высоких энергий. 2021. Т. 55. № 5. С. 339–346. <https://doi.org/10.31857/s0023119321050089>
30. Колыванова М.А., Климович М.А., Дементьева О.В. и др. Взаимодействие наночастиц золота с цианиновыми красителями в холестерических субмикрочастицах ДНК. Влияние способа их введения в систему // Химическая физика. 2023. Т. 42. № 1. С. 64–72. <https://doi.org/10.31857/s0207401x23010065>
31. Климович М.А., Колыванова М.А., Дементьева О.В. и др. Влияние старения ультрамалых наночастиц золота на их взаимодействие с холестерическими микрочастицами ДНК // Коллоидный журнал. 2023. Т. 85. № 5. С. 583–592. <https://doi.org/10.31857/s0023291223600542>
32. Morozov V.N., Klimovich M.A., Shibaeva A.V. et al. Optical polymorphism of liquid–crystalline dispersions of DNA at high concentrations of crowding polymer // International Journal of Molecular Sciences. 2023. V. 24. № 14. P. 11365. <https://doi.org/10.3390/ijms241411365>
33. López Zeballos N.C., Gauna G.A., García Vior M.C. et al. Interaction of cationic phthalocyanines with DNA. Importance of the structure of the substituents // Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology. 2014. V. 136. P. 29–33. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2014.04.013>
34. Morozov V.N., Kolyvanova M.A., Dement'eva O.V. et al. Fluorescence superquenching of SYBR Green I in crowded DNA by gold nanoparticles // Journal of Luminescence. 2020. V. 219. P. 116898. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116898>
35. Morozov V.N., Kolyvanova M.A., Dement'eva O.V. et al. Comparison of quenching efficacy of SYBR Green I and PicoGreen fluorescence by ultrasmall gold nanoparticles in isotropic and liquid-crystalline DNA systems // Journal of Molecular Liquids. 2021. V. 321. P. 114751. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114751>
36. Dragan A.I., Pavlovic R., McGivney J.B. et al. SYBR Green I: Fluorescence properties and interaction with DNA // Journal of Fluorescence. 2012. V. 22. № 4. P. 1189–1199. <https://doi.org/10.1007/s10895-012-1059-8>
37. Duff D.G., Baiker A., Edwards P.P. A new hydrosol of gold clusters // Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. 1993. № 1. P. 96–98. <https://doi.org/10.1039/c39930000096>
38. Duff D.G., Baiker A., Edwards P.P. A new hydrosol of gold clusters. 1. Formation and particle size variation // Langmuir. 1993. V. 9. № 9. P. 2301–2309. <https://doi.org/10.1021/la00033a010>
39. Duff D.G., Baiker A., Gameson I., Edwards P.P. A new hydrosol of gold clusters. 2. A comparison of some different measurement techniques // Langmuir. 1993. V. 9. № 9. P. 2310–2317. <https://doi.org/10.1021/la00033a011>
40. Морозов П.А., Ершов Б.Г., Абхалимов Е.В. и др. Влияние озона на плазмонное поглощение гидрозолей золота: Квазиметаллические и металлические наночастицы // Коллоидный журнал. 2012. Т. 74. № 4. С. 522–529.
41. Дементьева О.В., Карцева М.Е., Сухов В.М. и др. Температурно-временная эволюция ультрамалых затравочных наночастиц золота и синтез плазмонных нанооболочек // Коллоидный журнал. 2017. Т. 79. № 5. С. 562–568. <https://doi.org/10.7868/S0023291217050056>
42. Карцева М.Е., Шишмакова Е.М., Дементьева О.В. и др. Рост фосфониевых наночастиц золота в щелочной среде: Кинетика и механизм процесса // Коллоидный журнал. 2021. Т. 83. № 6. С. 644–650. <https://doi.org/10.31857/s0023291221060057>
43. Zimbone M., Baeri P., Calcagno L. et al. Dynamic light scattering on bioconjugated laser generated gold

- nanoparticles // PLoS One. 2014. V. 9. № 3. P. e89048. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0089048>
44. *Alba-Molina D., Martín-Romero M.T., Camacho L. et al.* Ion-mediated aggregation of gold nanoparticles for light-induced heating // Applied Sciences. 2017. V. 7. № 9. P. 916. <https://doi.org/10.3390/app7090916>
45. *Keller D., Bustamante C.* Theory of the interaction of light with large inhomogeneous molecular aggregates. II. Psi-type circular dichroism // The Journal of Chemical Physics. 1986. V. 84. № 6. P. 2972–2980. <https://doi.org/10.1063/1.450278>
46. *Евдокимов Ю.М.* Наночастицы золота и жидкие кристаллы ДНК // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2015. Т. 56. № 3. С. 147–157.
47. *Евдокимов Ю.М., Саянов В.И., Семенов С.В. и др.* Жидкокристаллические дисперсии и наноконструкции ДНК. Москва: Радиотехника. 2008.
48. *Yevdokimov Y.M., Skuridin S.G., Semenov S.V. et al.* Re-entrant cholesteric phase in DNA liquid-crystalline dispersion particles // Journal of Biological Physics. 2017. V. 43. № 1. P. 45–68. <https://doi.org/10.1007/s10867-016-9433-4>
49. *Ramos J.E.B., de Vries R., Neto J.R.* DNA psi-condensation and reentrant decondensation: Effect of the PEG degree of polymerization // The Journal of Physical Chemistry B. 2005. V. 109. № 49. P. 23661–23665. <https://doi.org/10.1021/jp0527103>
50. *Oh Y.S., Park J.H., Han S.W. et al.* Retained binding mode of various DNA-binding molecules under molecular crowding condition // Journal of Biomolecular Structure and Dynamics. 2018. V. 36. № 12. P. 3035–3046. <https://doi.org/10.1080/07391102.2017.1375992>
51. *Евдокимов Ю.М., Скуридин С.Г., Саянов В.И. и др.* Множественность “возвратных” холестерических структур в жидкокристаллических дисперсиях ДНК // Успехи физических наук. 2021. Т. 191. № 9. С. 999–1015. <https://doi.org/10.3367/ufnr.2020.09.038843>
52. *Sakurai S., Jo K., Kinoshita H. et al.* Guanine damage by singlet oxygen from SYBR Green I in liquid crystalline DNA // Organic & Biomolecular Chemistry. 2020. V. 18. P. 7183–7187. <https://doi.org/10.1039/d0ob01723j>
53. *Евдокимов Ю.М., Скуридин С.Г., Саянов В.И. и др.* О пространственной организации двухцепочечных молекул ДНК в холестерической жидкокристаллической фазе и частицах этой фазы // Биофизика. 2015. Т. 60. № 5. С. 861–876.
54. *Евдокимов Ю.М., Скуридин С.Г., Саянов В.И. и др.* Температурно-индуцированное изменение упаковки двухцепочечных линейных молекул ДНК в частицах жидкокристаллических дисперсий // Биофизика. 2016. Т. 61. № 3. С. 421–431.
55. *Livolant F., Leforestier A.* Condensed phases of DNA: Structures and phase transitions // Progress in Polymer Science. 1996. V. 21. № 6. P. 1115–1164. [https://doi.org/10.1016/s0079-6700\(96\)00016-0](https://doi.org/10.1016/s0079-6700(96)00016-0)
56. *Евдокимов Ю.М., Саянов В.И., Скуридин С.Г. и др.* Физико-химический и нанотехнологический подходы к созданию “твердых” пространственных структур ДНК // Успехи химии. 2015. Т. 84. № 1. С. 27–42.
57. *Евдокимов Ю.М., Першина А.Г., Саянов В.И. и др.* Суперпарамагнитные наночастицы феррита кобальта “взрывают” упорядоченную пространственную упаковку двухцепочечных молекул ДНК // Биофизика. 2015. Т. 60. № 3. С. 428–436.
58. *Евдокимов Ю.М., Скуридин С.Г., Саянов В.И. и др.* “Возвратная” холестерическая фаза ДНК. Оптика и спектроскопия. 2017. Т. 123. № 1. С. 64–79. <https://doi.org/10.7868/80030403417070066>

УДК 66.081.3

## КИНЕТИКА СОРБЦИИ СВИНЦА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА НАНОСТРУКТУРИРОВАННОМ КРИОГЕЛЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ ОРГАНИЧЕСКИМИ ПОЛИМЕРАМИ

© 2024 г. Т. С. Кузнецова<sup>1</sup>, А. Е. Бураков<sup>1</sup>, О. А. Ананьева<sup>1</sup>, И. В. Буракова<sup>1</sup>\*, А. Е. Меметова<sup>1</sup>,  
В. О. Яркин<sup>1</sup>, А. Г. Ткачев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Тамбовский государственный технический университет,  
ул. Советская, 106/5, пом. 2, Тамбов, 392000 Россия

\*e-mail: iris\_tamb68@mail.ru

Поступила в редакцию 29.11.2023 г.

После доработки 26.12.2023 г.

Принята к публикации 26.12.2023 г.

В статье предложен способ получения нанокompозитного криогеля на основе окисленных углеродных нанотрубок и восстановленного оксида графена, модифицированных полианилином. В качестве сшивающего агента использовалась фенолформальдегидная смола. Получение криогеля осуществлялось методом лиофильной сушки в вакууме. Затем проводилась постобработка материала – карбонизация в трубчатой печи. Комплексная диагностика полученного нанокompозита осуществлялась методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, рентгеновской дифрактометрии, спектроскопии комбинационного рассеяния. Параметры пористого пространства оценивали по адсорбции азота. Установлено, что нанокompозитный карбонизированный криогель является мезопористым материалом с удельной поверхностью 299 м<sup>2</sup>/г. Проведено сравнение ИК- и Раман-спектров, рентгеновских дифрактограмм исходных материалов со спектрами карбонизированного криогеля. Согласно полученным результатам, нанокompозит содержит совмещенные пики всех исходных материалов. Сорбционная способность материала оценивалась на примере сорбции ионов тяжелого металла – свинца, из модельных водных растворов. Для определения времени сорбции и механизма поглощения были проведены кинетические исследования адсорбции в ограниченном объеме. Обнаружено, что 99% загрязнителя сорбируется в первые 15 мин с достижением адсорбционной емкости, равной 295 мг/г. С помощью моделей псевдопервого и псевдovторого порядков, модели Еловича и интратидиффузионных моделей установлен предполагаемый механизм адсорбции.

*Ключевые слова:* криогель, адсорбция, оксид графена, углеродные нанотрубки, полианилин

DOI: 10.31857/S0023291224030056, EDN: VMJZI

### ВВЕДЕНИЕ

Нахождение тяжелых металлов в окружающей среде является нормальным явлением, т.к. они содержатся в земной коре в качестве исходных компонентов. Наиболее распространенными местами их нахождения являются почвенные и водные системы [1, 2]. Прямое или косвенное поступление тяжелых металлов через пищевую цепь или загрязненную воду неблагоприятно влияет на все важные функции организма [3, 4]. В частности, свинец является одним из самых распространенных загрязнений неорганического типа и относится к классу опасных химических элементов. Избыточное содержание свинца возникает чаще всего вследствие индустриализации (сточные воды текстильной,

химической, аккумуляторной, нефтеперерабатывающей промышленности; автомобилестроение и т.п.) [5]. Допустимая концентрация свинца в воде 0.03 мг/л (СанПиН 2.1.4.1074-01) [6]. Содержание тяжелого металла в воде сверх допустимого уровня вызывает дефицит чистой воды [5, 7]. Таким образом, очистка воды, в том числе от тяжелых металлов, является глобальной экологической задачей.

Одним из самых распространенных и простых методов очистки водных сред от загрязнений неорганического типа, а именно тяжелых металлов, является адсорбция. Данный метод позволяет извлекать токсичные загрязнения из воды за небольшие промежутки времени, при этом достигая высокую степень очистки. Данные условия выполняемы при наличии высокоэффективного сорбента.

В последние несколько десятилетий для удаления тяжелых металлов из водных сред особое внимание уделяется применению адсорбентов на основе углеродных наноматериалов (углеродные нанотрубки (УНТ), оксид графена (ОГ) и композиты на их основе) [8]. Это обусловлено тем, что наноматериалы показывают уникальные физико-химические свойства и могут быть модифицированы под конкретные цели. Сорбционные свойства углеродных нанотрубок и оксида графена достаточно высоки за счет их развитой пространственной структуры, наличия большого количества кислород- и азотсодержащих функциональных групп [9]. Однако, например, нативные УНТ имеют ряд недостатков: плохо взаимодействуют с большинством растворителей, имеют ограниченное количество определенных функциональных групп на поверхности, необходимых для присоединения ионов металлов. Оксид графена обладает химически активной поверхностью, а графеновые плоскости образуют высокопористую структуру [10]. Однако между листами графена существуют прочные связи, которые приводят к неактивным химическим свойствам поверхности, уменьшению рабочей площади и плохой дисперсии в водных средах, а также снижают эффективность адсорбции [11, 12].

В литературе отмечается применение полианилина (ПАНИ) для создания сорбционных композиционных материалов. ПАНИ – проводящий полимер с низкой стоимостью, простым синтезом, высокой экологической стабильностью и адсорбционной емкостью. ПАНИ используется для разделения воды и масла, адсорбции красителей и ионов тяжелых металлов [13]. Также ПАНИ может использоваться как потенциальный модификатор углеродных наноматериалов для повышения сорбционных характеристик [14–16].

В силу описанных выше недостатков как УНТ, так и ОГ (невозможность или нецелесообразность применения в нативном виде), авторами предложено получить эксплуатационную форму сорбента, например, гранулы, брикеты и т.п., используя УНТ и ОГ путем их сшивки функциональными агентами – ПАНИ и фенолформальдегидной смолы (ФФС), и дальнейшей лиофильной обработкой для получения криогеля. Также в работе предлагается оценить влияние процесса карбонизации как на физико-химические свойства материала, так и на его сорбционную способность.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

### СИНТЕЗ МАТЕРИАЛА

Для получения криогеля в качестве исходных компонентов использовали: окисленные УНТ (о-УНТ) (11,48 масс. % сухого вещества) (ООО “Нанотехцентр”, г. Тамбов), восстановленный ОГ

(в-ОГ) (2.42 масс. % сухого вещества) (ООО “Нанотехцентр”, г. Тамбов), водная паста полианилина (с содержанием сухого ПАНИ-основания – 11%, согласно методике [17]) и резольная водорастворимая ФФС “Фенотам-GR-326” с содержанием 50% сухого вещества (ПАО “Крата”, г. Тамбов, Россия). Реагенты смешивали в дистиллированной воде в массовом соотношении 1:1:1:1, получая тем самым коллоидную систему, которую подвергали ультразвуковой обработке в течение 1 ч. Для коагуляции к раствору добавляли 25 мл 9% уксусной кислоты и выдерживали в течение 1 ч. Полученную смесь фильтровали и промывали дистиллированной водой для удаления побочных продуктов реакции. Лишнюю влагу удаляли вакуумной фильтрацией [18].

Для создания криогельной структуры нанокompозита использовали лиофильную сушилку Scientz-10n (Scientz, Китай) (–30°C в течение 48 ч). Карбонизацию проводили в трубчатой печи в инертной среде (аргон со скоростью потока 1 л/мин). Криогель выдерживали при 140°C в течение 1 ч. Затем повышали температуру до 800°C и выдерживали еще час.

## АНАЛИТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование кристаллической структуры разработанного наноструктурированного криогеля проводили с помощью рентгеновского дифрактометра Thermo Scientific ARL Equinox 1000 (TechTrend Science Co., Ltd., Тайвань), рамановского спектрометра DXR Raman Microscope (Thermo Scientific Instruments Group, Уолтем, США), ИК-Фурье-спектрометра Jasco FT/IR6700 (Jasco International Co., Ltd., Япония). Определение параметров пористого пространства проводили на автоматическом анализаторе Autosorb iQ (Quantachrome Instruments, Флорида, США). Морфологию и особенности строения углеродной структуры выявляли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (MERLIN (Carl Zeiss, Йена, Германия) и просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ) (JEM-2010 instrument (JEOL Ltd., Токио, Япония).

## СОРБЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Оценка сорбционной способности наноструктурированного криогеля производилась по результатам кинетических исследований сорбции ионов  $Pb^{2+}$  в ограниченном объеме. Условия проведения эксперимента: 0.01 г сорбента, 30 мл раствора  $Pb^{2+}$  с  $C_0 = 100$  мг/л, при pH = 6 (уксусно-ацетатная буферная система), время сорбции – 5, 10, 15, 30 и 60 мин. Конечную концентрацию металла в растворе оценивали методом рентгенофлуоресцентной энергодисперсионной спектроскопии (ARLQuant ThermoScientific, ThermoScientific, США).

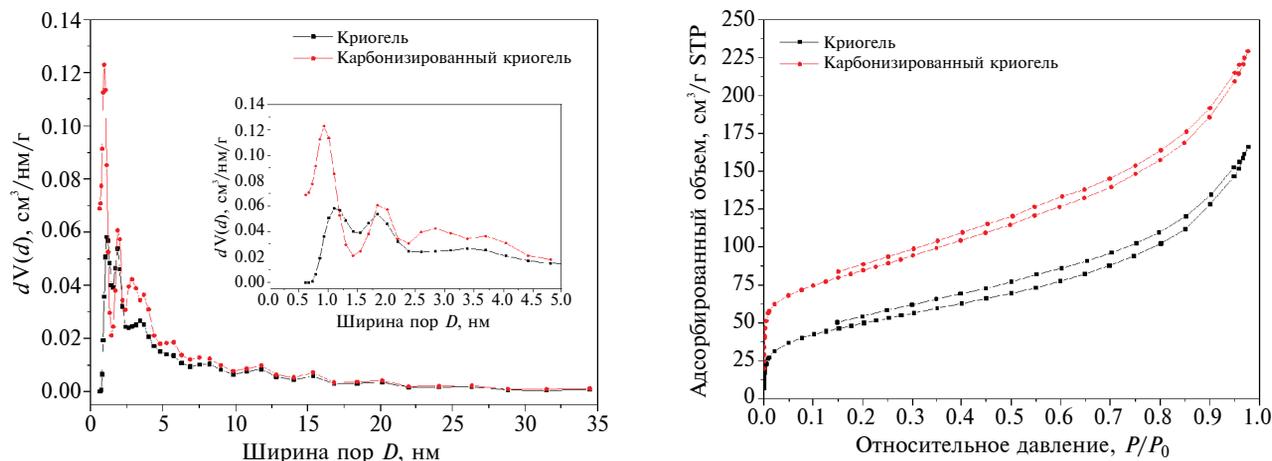


Рис. 1. Распределение пор по размерам (а) и изотерма адсорбции-десорбции  $\text{N}_2$  (б) образца композита до и после карбонизации.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ.

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Характеристики пористого пространства разработанных материалов представлены на рис. 1.

Согласно полученному распределению пор по размерам (рис. 1а), преимущественный размер пор обоих материалов находится в диапазоне 1–2 нм. При этом в результате карбонизации происходит увеличение объема пор с диаметром в 1 нм. Характер изотерм адсорбции азота также одинаков для обоих образцов, и их форма соответствует мезопористым материалам, на поверхности которых адсорбция происходит по механизму капиллярной конденсации (рис. 1б).

Текстурные параметры криогелей до и после карбонизации представлены в табл. 1.

Установлено, что карбонизация способствует увеличению удельной поверхности по модели БЭТ с 176 до 299  $\text{m}^2/\text{г}$ , по DFT – с 143 до 283  $\text{m}^2/\text{г}$ . Величины  $S_{\text{БЭТ}}$  и  $S_{\text{DFT}}$  различаются, возможно, в силу наличия в образце других форм мезопор, а также макропор и микропор, не учитываемых в модельных расчетах DFT. Также прослеживается и увеличение объема пор (табл. 1).

На рис. 2 представлены СЭМ- (а, б) и ПЭМ- (в, г) изображения морфологии и структуры карбонизированного криогеля. Приведенные микро-

фотографии материала показывают, что в процессе карбонизации структурообразующие компоненты образца сохранили свою изначальную форму. УНТ находятся на поверхности графеновых пластин, имеют цилиндрическое расположение графеновых слоев с переключками внутри канала. ПАНИ присутствует в виде сфероподобных частиц (рис. 2г).

На рис. 3 представлены рентгеновские дифрактограммы исходных материалов, криогеля и карбонизированного криогеля. В табл. 2 представлены значения межплоскостных расстояний ( $d$ ) для исходных материалов и полученных композитов.

Анализируя дифракционную картину, можно сделать вывод, что разработанные нанокompозиты представляют собой аморфный неоднородный материал. Для всех материалов, кроме ПАНИ, характерен рефлекс (0 0 2) при  $2\theta = 25^\circ$ , отвечающий за кристаллическую углеродную структуру, а также пик при  $2\theta = 42^\circ$ , и гало при  $2\theta = 77^\circ$ . Полианилин дает пик при  $2\theta = 19^\circ$  и небольшое гало при  $2\theta = 42.63^\circ$ . В композите после карбонизации отсутствует пик при  $19^\circ$ , относящийся к полианилиновым структурам до карбонизации. Пики при  $2\theta = 25^\circ$ ,  $42^\circ$  и  $77^\circ$ , характерные для углеродных структур, сохраняются.

Согласно табл. 2 и 3, количество слоев для углеродных наноструктур составляет 11–12. Установлено, что в результате карбонизации происходит рост размеров кристаллитов криогеля с 3.86

Таблица 1. Текстурные свойства

Материал	$S_{\text{БЭТ}}$ , $\text{m}^2/\text{г}$	$S_{\text{DFT}}$ , $\text{m}^2/\text{г}$	$V_{\text{DFT}}$ , $\text{cm}^3/\text{г}$	$V_{\text{микро}}$ , $\text{cm}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}$ , $\text{cm}^3/\text{г}$
криогель	176	143	0.234	0.126	0.104
карбонизированный криогель	299	283	0.327	0.098	0.232

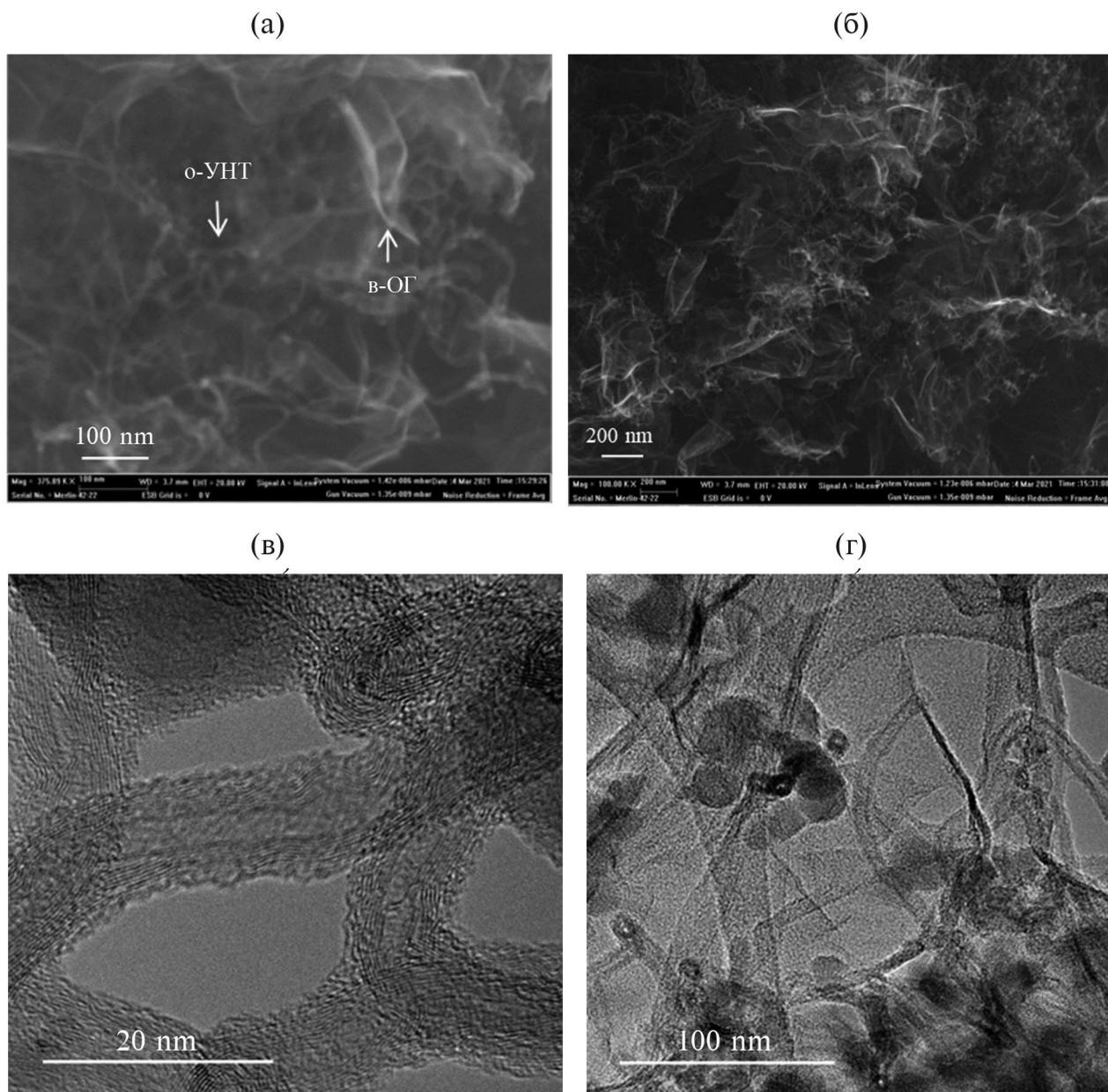


Рис. 2. СЭМ- (а, б) и ПЭМ- (в, г) изображения карбонизированного криогеля.

до 3.92 нм в области  $2\theta = 25^\circ$ . Для карбонизированного материала наблюдается увеличение количества слоев с 8–11 до 11–14, что происходит вследствие трансформации структуры ФФС. Дифракционная картина для о-УНТ, в-ОГ, ПАНИ сохранилась такая же.

Спектры комбинационного рассеяния (КР-спектры) для исходных материалов (ПАНИ, о-УНТ, в-ОГ) и криогеля до и после карбонизации представлены на рис. 4. Табл. 4 содержит описание пиков КР, характерных для исходных материалов, исходного и карбонизированного криогелей.

Как видно из рис. 4, спектр полианилина соответствует спектру типичной эмеральдиновой основной формы полианилина. КР-спектры УНТ и в-ОГ имеют типичный вид для углеродных наноматериалов, показывая характерные полосы G ( $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ ) и D ( $1250\text{--}1450\text{ см}^{-1}$ ). Отношение  $I_D/I_G$  карбонизированного криогеля выше, нежели у исходного криогеля (1.69 и 1.22), что предположительно может быть связано с ростом числа  $sp^3$ -гибридизированных атомов.

ИК-спектры, приведенные на рис. 5, смещены по вертикали относительно истинного положения.

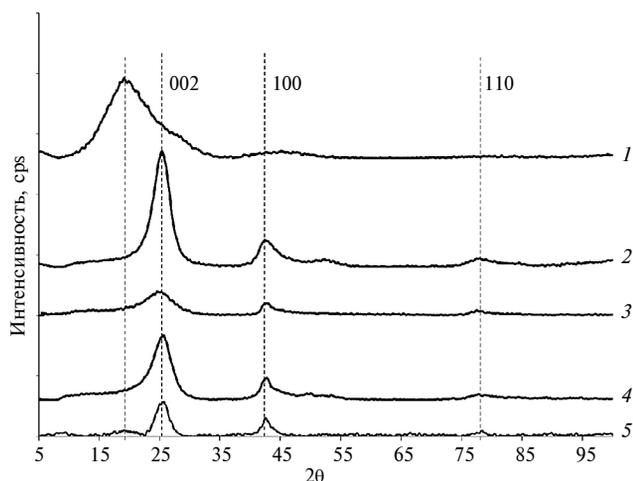


Рис. 3. Дифрактограммы образцов до и после карбонизации: 1 – ПАНИ, 2 – о-УНТ, 3 – в-ОГ, 4 – карбонизированный криогель, 5 – криогель.

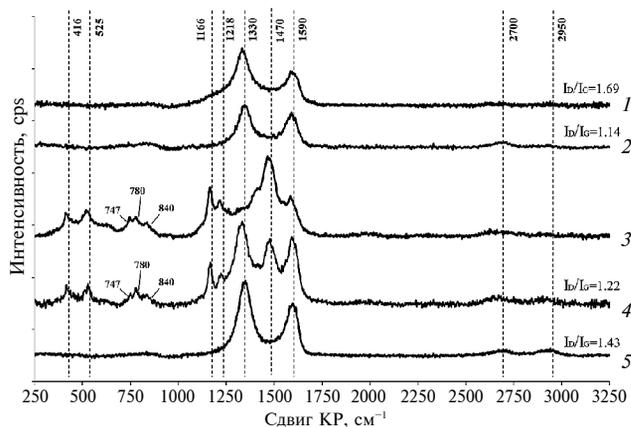


Рис. 4. КР-спектры материалов: 1 – карбонизированный криогель; 2 – о-УНТ; 3 – ПАНИ; 4 – криогель; 5 – в-ОГ.

Таблица 2. Межплоскостные расстояния

Материал	Межплоскостное расстояние ( <i>d</i> ) для угла 2θ в области 19°, Å	Межплоскостное расстояние ( <i>d</i> ) для угла 2θ в области 25°, Å	Межплоскостное расстояние ( <i>d</i> ) для угла 2θ в области 42°, Å	Межплоскостное расстояние ( <i>d</i> ) для угла 2θ в области 77°, Å
УНТ		3.50 (25.41°)	2.13 (42.40°)	1.23 (77.81°)
ПАНИ	4.64 (19.11°)		2.12 (42.63°)	
в-ОГ		3.58 (24.88°)	2.15 (42.10°)	1.23 (77.24°)
криогель	4.62 (19.11°)	3.48 (25.60°)	2.12 (42.61°)	1.22 (78.68°)
карбонизированный криогель		3.51 (25.38°)	2.13 (42.32°)	1.22 (78.26°)

Таблица 3. Размеры области когерентного рассеяния (ОКР) криогеля до и после карбонизации

Материал	Размер ОКР для углов 2θ		
	в области 19°, нм	в области 25°, нм	в области 42°, нм
криогель	3.13 (19.13°)	3.86 (25.67°)	7.72 (42.56°)
карбонизированный криогель		3.92 (25.73°)	6.19 (42.62°)

В табл. 5 приведено описание ИК-спектров исходных и синтезированных материалов.

На ИК-спектре криогеля наблюдаются пики (2982, 2943, 2865 см<sup>-1</sup>), характерные для функциональных групп и связей атомов углерода с ними. Такие же пики обнаруживаются на спектрах УНТ и в-ОГ. Пик при 1590 см<sup>-1</sup> вызван колебаниями связей С=С в ароматических кольцах, являющихся структурными звеньями графеновых плоскостей, а также фрагментами молекул ПАНИ и ФФС.

ИК-спектр ФФС содержит интенсивные пики при 3200–3700 см<sup>-1</sup>, 1607 см<sup>-1</sup>, широкий пик при 1077 см<sup>-1</sup>.

Карбонизация снижает интенсивность пиков, характерных для исходного криогеля. На спектрах карбонизата имеется пик при 3200–3700 см<sup>-1</sup>, при этом интенсивность пиков в области 2800–3000 см<sup>-1</sup> существенно снизилась. В области от 1700 до 500 см<sup>-1</sup> наблюдается пик, а также два гало в интервалах от 1500 до 1350 см<sup>-1</sup> и от 1350 до 900 см<sup>-1</sup>.

Таблица 4. Расшифровка данных КР-спектроскопии

Сдвиг КР, $\text{см}^{-1}$	Описание	$I_D/I_G$
о-УНТ		
1330 (D), 1590 (G)	пики, характерные для углеродных поверхностей и обусловленные наличием дефектов, формирующих пространственную структуру	1.14
в-ОГ		
1330 (D), 1590 (G)	пики, характерные для углеродных поверхностей и обусловленные наличием дефектов, формирующих пространственную структуру	1.43
Криогель		
Пики, характерные для полианилина, обусловленные:		
416, 525	внеплоскостными деформациями бензольного кольца	1.22
747, 780, 840	колебаниями связей в замещенных ароматических кольцах, в т.ч. в феназиноподобных фрагментах	
1218, 1470	наличием связей С-N	
1166, 1595	валентными и деформационными колебаниями связей С-С в хиноидном кольце	
1330 (D), 1590 (G)	пики, характерные для графеновых структур	
Карбонизированный криогель		
1330 (D), 1590 (G)	пики, характерные для графеновых структур	1.69

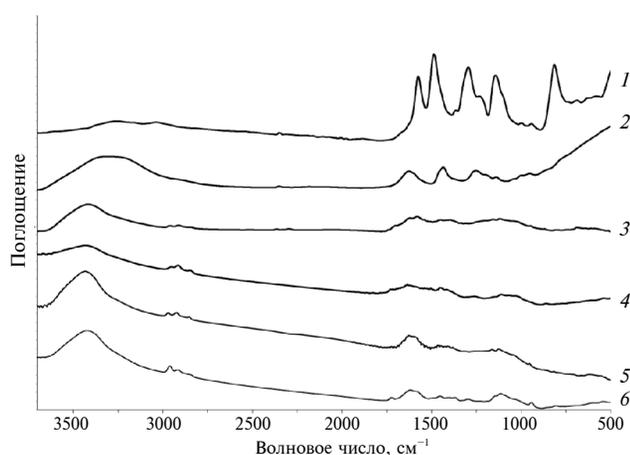


Рис. 5. ИК-спектры исходных и полученных материалов: 1 – ПАНИ; 2 – ПФС; 3 – о-УНТ; 4 – в-ОГ; 5 – карбонизированный криогель; 6 – криогель.

Такое изменение связано с поведением материалов, входящих в композит, под воздействием высоких температур.

#### ОПИСАНИЕ КИНЕТИКИ СОРБЦИИ

Эффективность процесса адсорбции может быть оценена путем анализа кинетики поглощения тяжелых металлов, в частности  $\text{Pb}^{2+}$ , на

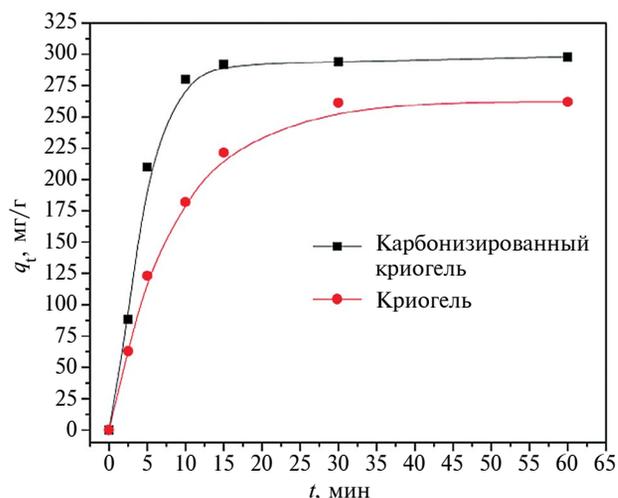


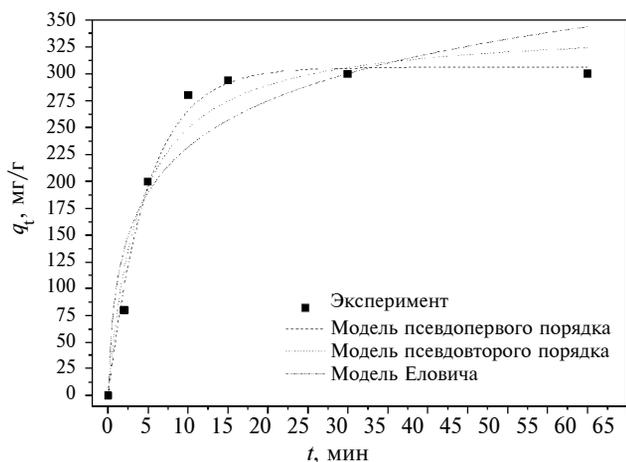
Рис. 6. Кинетика сорбции ионов свинца на исходном и карбонизированном криогелях.

карбонизированном криогеле, поскольку это помогает определить общее время процесса и, следовательно, применимость адсорбента в промышленном масштабе. На рис. 6 приведена экспериментальная кривая кинетики сорбции ионов свинца на исходном криогеле и для его карбонизированной формы.

Установлено, что карбонизация позволяет не только сократить время сорбции с 30 до 15 мин,

Таблица 5. Расшифровка данных ИК-спектроскопии

Волновое число, см <sup>-1</sup>	Описание
<b>ФФС</b>	
3200–3700	Валентные колебания связи -ОН
1607	Колебания связи С=С в хиноидных и ароматических кольцах
1452	Плоскостные деформационные колебания СН <sub>2</sub>
1270, 1202, 1145	Колебания связи С-О в алкилфеноле
867	Неплоскостные деформации связей С-Н
<b>ПАНИ</b>	
3300	Валентные колебания -NH- вторичных аминогрупп
2800–3200	Валентные колебания связей =С-Н в бензольном кольце
1590, 1497	Колебания связи С=С в хиноидных и ароматических кольцах
1302	С-N связи вторичного ароматического амина
1010–1170	Деформационные колебания С-Н связей в плоскости ароматических колец
828	Неплоскостные деформации связей С-Н
<b>в-ОГ, о-УНТ</b>	
3200–3700	Валентные колебания связи -ОН
2975	Колебания группы ОН- в функциональных группах
2925	Антисимметричные валентные колебания группы -СН <sub>2</sub> -
2857	Симметричные валентные колебания группы -СН <sub>2</sub> -
1712 (1727)	Валентные колебания связи С=О в карбоксильной группе
1631 (1635)	Валентные колебания связи С=О в карбонильной группе
1588 (1590)	Колебания С=С в хиноидных и ароматических кольцах
1409, 1090 (1413, 1091)	Колебания связи С-О в функциональных группах
869 (866)	Неплоскостные деформации связей С-Н
<b>Криогель</b>	
2982, 2943, 2865	Колебания связей С-Н в алкильных группах
1590	Колебания связей С=С в ароматических кольцах
3400	Колебания связей О-Н в гидроксильных группах
1733	Колебания связей С=О
1635	Колебания связей С-О
1468, 1313	Колебания связей С=N во вторичном ароматическом амине
822	Колебания связей N-H
1137	Колебательная мода структуры -NH <sup>+</sup> -
3300	Связь N-H
<b>Карбонизированный криогель</b>	
3200–3700	Валентные колебания связи –ОН
2800–3000	Колебания связей С-Н в алкильных группах
500–1700	Колебания связи С=С в ароматических кольцах



**Рис. 7.** Графическое представление моделей псевдопервого, псевдвторого порядков и Еловича для процесса адсорбции ионов  $Pb^{2+}$  на разработанном нанокompозите.

но и увеличить сорбционную емкость с 261 до 295 мг/г. Также следует отметить, что в случае карбонизированного криогеля кинетика сорбции носит более активный характер – за первые 15 мин процесса происходит поглощение 95–98% загрязнителя, в то время как на исходном криогеле происходит постепенное насыщение тяжелым металлом. Наблюдаемый эффект можно объяснить результатами оценки параметров пористого пространства обоих материалов (табл. 1), согласно которой вследствие карбонизации увеличивается удельная поверхность с 176 до 299  $m^2/g$  и объем микро- и мезопор. Таким образом, возрастает диффузия ионов свинца в объем сорбционного материала и за один и тот же период времени будет адсорбировано большее количество загрязнителя.

Скорость кинетики на карбонизированном криогеле была проанализирована с использованием моделей псевдопервого и псевдвторого порядков, Еловича, а также диффузионных уравнений Морриса–Вебера и Бойда (рис. 7, табл. 6).

Кинетические экспериментальные данные были обработаны в координатах выбранных моделей с помощью программного продукта OriginPro. Для определения коэффициентов уравнений и нахождения теоретических уравнений кинетики сорбции строили линеаризованные кривые в выбранных координатах. Соответствие между экспериментальными данными и теоретическими значениями выражали коэффициентом корреляции ( $R^2$ ). Кинетические кривые, данные которых рассчитаны по теоретическим уравнениям, построены наряду с экспериментальной кинетической зависимостью на рис. 7.

Близость между экспериментальными и теоретическими значениями показывает, что процесс

**Таблица 6.** Уравнения и параметры кинетических моделей

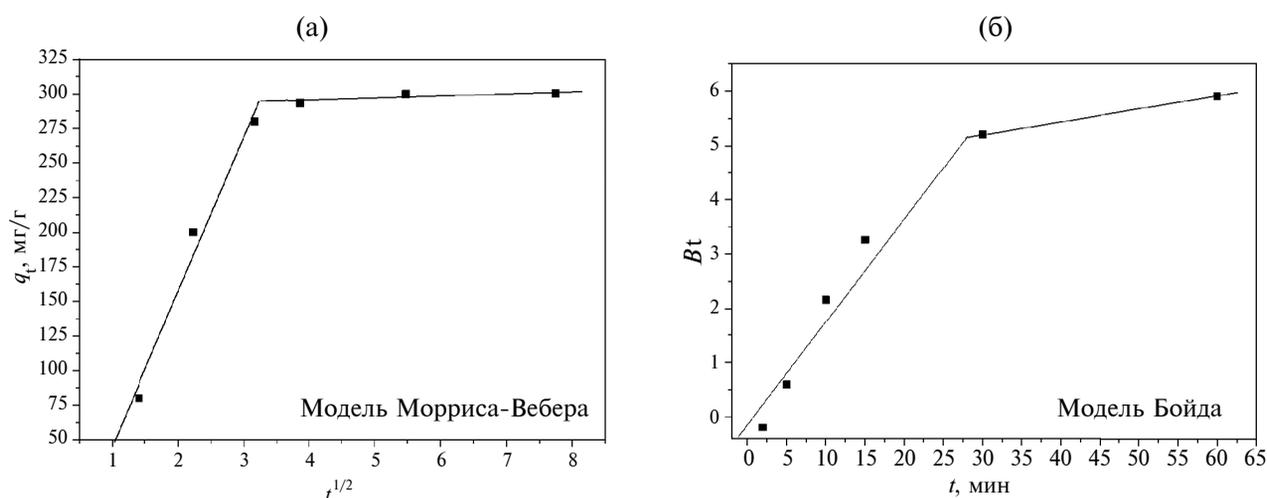
Модель	Параметры
Модель псевдопервого порядка [18]	$q_e$ и $q_t$ (мг/г) – количество ионов свинца, адсорбированного при равновесии и в любой момент времени $t$ (мин), соответственно; $k_1$ – константа скорости уравнения псевдопервого порядка ( $мин^{-1}$ ).
$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	
Модель псевдвторого порядка [19]	$k_2$ ( $г \cdot (мг \cdot мин)^{-1}$ ) – константа скорости уравнения псевдвторого порядка.
$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	
Модель Еловича [20]	$\alpha$ (мг/г·мин) – начальная скорость адсорбции, $\beta$ (г/мг) – константа адсорбции, связанная со степенью покрытия поверхности и энергией активации хемосорбции.
$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t)$	
Модель Вебера и Морриса [21]	$k_{id}$ (мг/г·мин $^{1/2}$ ) – константа скорости для модели внутрочастичной диффузии, $C$ – параметр, связанный с толщиной пограничного слоя.
$q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + C$	
Модель Бойда [22]	$Bt$ – функция $F$ ( $Bt = 0.4977 - \ln(1 - F)$ ); $F$ – доля растворенного вещества ( $F = \frac{q_t}{q_e}$ ).
$F = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) \exp(-Bt)$	

адсорбции следует модели псевдопервого порядка, демонстрируя наибольшее значение  $R^2 = 0.9913$  (табл. 7). Модель Еловича описывает адсорбцию на энергетически неоднородной поверхности, причем процессы как сорбции, так и десорбции влияют на кинетику поглощения растворенного вещества. Как видно из табл. 7, начальная скорость сорбции ( $\alpha$ ) намного выше скорости десорбции ( $\beta$ ), вероятно, из-за высокой доступности активных центров на поверхности карбонизированного криогеля по отношению к количеству ионов  $Pb^{2+}$  в растворе.

Чтобы объяснить адсорбционное поведение ионов  $Pb^{2+}$  на адсорбенте, важно понять механизм адсорбции. В данном исследовании для

**Таблица 7.** Параметры кинетических моделей для процесса сорбции  $Pb^{2+}$  на карбонизированном криогеле

Эксперимент	Модель Бойда		Модель Морриса–Вебера			
	$q_e$	$R^2$ 0.9555		$k_{id}$ 113.82	$C$ 71.805	
~300	Модель псевдопервого порядка		Модель псевдвторого порядка			
	$k_1$	$q_e$	$R^2$	$k_2$	$q_e$	$R^2$
	0.20283	305.97	0,9913	0.00075	344.88	0.9619
	Модель Еловича					
	$\beta$ 0.01581		$\alpha$ $2.41 \cdot 10^2$		$R^2$ 0.9011	



**Рис. 8.** Графики моделей внутричастичной диффузии (а) и Бойда (б) для адсорбции ионов  $Pb^{2+}$  на карбонизированном криогеле.

изучения механизма адсорбции использовали модели внутричастичной диффузии и Бойда (рис. 8). На рис. 8а видно, что линейная зависимость имеет два участка для экспериментально полученных кинетических данных. Первый этап связан с объемной диффузией, когда ионы  $Pb^{2+}$  мигрируют через раствор к внешней поверхности карбонизированного криогеля, способствуя мгновенной адсорбции. Второй этап представляет собой равновесную стадию. Отклонение линии от начала координат и значение  $C \neq 0$  (табл. 7) указывают на то, что на кинетику адсорбции влиял более чем один процесс, например, эффект пограничного слоя (пленочная диффузия).

Модель Бойда применяется для определения лимитирования сорбционных процессов стадией внешнечастичной диффузии. Кинетические данные адсорбции ионов  $Pb^{2+}$  также были оценены по модели Бойда, чтобы оценить

лимитирующую стадию (рис. 8б). Данная модель предполагает, что внутричастичная диффузия является стадией, ограничивающей скорость, если через начало координат проходит прямая линия, в противном случае пленочная диффузия или как пленочная, так и внутричастичная диффузия могут управлять процессом адсорбции. Таким образом, видно, что график зависимости  $Bt$  от  $t$  проходит через начало координат, что означает, что внутричастичная диффузия может рассматриваться как одна из стадий, ограничивающих скорость процесса адсорбции  $Pb^{2+}$  на карбонизированном криогеле.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе проведена оценка влияния карбонизации в инертной среде наноструктурированного криогеля на основе в-ОГ и о-УНТ, модифицированных проводящим полимером

(полианилином) и ФФС, на параметры пористого пространства материала, а также на его сорбционную способность на примере сорбции ионов свинца. Для исходных материалов и наноструктурированных композитов определены физико-химические свойства, а также проведена оценка морфологии и особенностей структурообразования. Удельная поверхность исходного криогеля по модели БЭТ составила  $176 \text{ м}^2/\text{г}$  (при объеме пор  $0.234 \text{ см}^3/\text{г}$ ), в результате карбонизации величина выросла до  $299 \text{ м}^2/\text{г}$  (при объеме пор  $0.327 \text{ см}^3/\text{г}$ ). Оценка сорбционных свойств карбонизированного криогеля проводилась на примере жидкофазной сорбции ионов  $\text{Pb}^{2+}$  в статических условиях. В результате кинетических исследований экспериментальная адсорбционная емкость составила около  $300 \text{ мг}/\text{г}$  за время сорбции 15 мин. Согласно теоретической обработке кинетических данных, на скорость поглощения ионов свинца оказывает влияние взаимодействие ионов металла с активными центрами сорбента, а также диффузионное проникновение в пористое пространство материала.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 22-13-20074), <https://rscf.ru/project/22-13-20074>.

#### СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Burakov A.E., Galunin E.V., Burakova I.V., et al.* Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2018. V. 148. P. 702–712. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.11.034>
2. *Kadum A.H.K., Burakova I.V., Mkrtchyan E.S., et al.* Sorption kinetics of organic dyes methylene blue and malachite green on highly porous carbon material // *Journal of Advanced Materials and Technologies*. 2023. V. 8. № 2. P. 130–140. <https://doi.org/10.17277/jamt.2023.02.pp.130-140>
3. *Gupta K., Joshi P., Gusain R., Khatri O.P.* Recent advances in adsorptive removal of heavy metal and metalloid ions by metal oxide-based nanomaterials // *Coordination Chemistry Reviews*. 2021. V. 445. P. 214100. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214100>
4. *Jan A., Azam M., Siddiqui K., et al.* Heavy metals and human health: Mechanistic insight into toxicity and counter defense system of antioxidants // *International Journal of Molecular Sciences*. 2015. V. 16. № 12. P. 29592–29630. <https://doi.org/10.3390/ijms161226183>
5. *Zwolak A., Sarzyńska M., Szpyrka E., Stawarczyk K.* Sources of soil pollution by heavy metals and their accumulation in vegetables: A review // *Water, Air, and Soil Pollution*. 2019. V. 230. № 164. P. 1–9. <https://doi.org/10.1007/s11270-019-4221-y>
6. СанПиН 2.1.4.1074–01 “Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Гигиенические требования к обеспечению безопасности систем горячего водоснабжения”. <https://files.stroyinf.ru/Data1/9/9742/index.htm> (accessed on November 30, 2023).
7. Тяжелые металлы в воде: содержание, определение и анализ <https://ion-lab.ru/tyazhelyie-metallyi-v-vode/> (accessed on November 30, 2023).
8. *Chen Y., Xu F., Li H., et al.* Simple hydrothermal synthesis of magnetic  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ -sludge biochar composites for removal of aqueous  $\text{Pb}^{2+}$  // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2021. V. 156. P. 105173. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105173>
9. *Ding X., Yang S., Zhou S., et al.* Biomimetic molecule catalysts to promote the conversion of polysulfides for advanced lithium–sulfur batteries // *Advanced Functional Materials*. 2020. V. 30. № 38. P. 2003354. <https://doi.org/10.1002/adfm.202003354>
10. *Li Y., Dong X., Zhao L.* Application of magnetic chitosan nanocomposites modified by graphene oxide and polyethyleneimine for removal of toxic heavy metals and dyes from water // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2021. V. 192. № 1. P. 118–125. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.09.202>
11. *Barus D.A., Humaidi S., Ginting R.T., Sitepu J.* Enhanced adsorption performance of chitosan/cellulose nanofiber isolated from durian peel waste/graphene oxide nanocomposite hydrogels // *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*. 2022. V. 17. P. 100650. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2022.100650>
12. *Ali I., Galunin E.V., Burakov A.E., et al.* High-speed and high-capacity removal of methyl orange and malachite green in water using newly developed mesoporous carbon: Kinetic and isotherm studies // *ACS Omega*. 2019. V. 4. P. 19293–19306. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02669>
13. *Birniwa A.H., Ali U., Jahun B.M., et al.* Cobalt oxide doped polyaniline composites for methyl orange adsorption: Optimization through response surface methodology // *Case Studies in Chemical and*

- Environmental Engineering. 2024. V. 9. P. 100553.  
<https://doi.org/10.1016/j.cscee.2023.100553>
14. *Ben S.K., Gupta S., Raj K.K., Chandra V.* Adsorption of malachite green from polyaniline facilitated cobalt phosphate nanocomposite from aqueous solution // *Chemical Physics Letters*. 2023. V. 820. P. 140469.  
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2023.140469>
  15. *Liu W., Lou T., Wang X.* Enhanced dye adsorption with conductive polyaniline doped chitosan nanofibrous membranes // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2023. V. 242. № 1. P. 124711.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124711>
  16. *Khan N.A., Hassan M., Lee H.J., Jung S.H.* Highly porous polyaniline- or polypyrrole-derived carbons: Preparation, characterization, and applications in adsorption // *Chemical Engineering Journal*. 2023. V. 474. P. 145472.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.145472>
  17. *Ali I., Kuznetsova T.S., Burakov A.E., Burakova I.V., Pasko T.V., Dyachkova T.P., Mkrtychyan E.S., Babkin A.V., Tkachev A.G., Albishri H.M., Alshitari W.H., Hameed A.M., Alharbi A.* Polyaniline modified CNTs and graphene nanocomposite for removal of lead and zinc metal ions: Kinetics, thermodynamics and desorption studies // *Molecules*. 2022. V. 27. № 17. P. 5623.  
<https://doi.org/10.3390/molecules27175623>
  18. *Lagergren S.K.* About the theory of so-called adsorption of soluble substances // *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar*. 1898. V. 24. P. 1–39.
  19. *Ho Y.S., McKay G.* Sorption of dye from aqueous solution by peat // *Chemical Engineering Journal*. 1998. V. 70. № 2. P. 115–124.  
[https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(98\)00076-X](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(98)00076-X)
  20. *Elovich S.Y., Larinov O.G.* Theory of adsorption from solutions of non-electrolytes on solid (I) equation adsorption from solutions and the analysis of its simplest form, (II) verification of the equation of adsorption isotherm from solutions // *Izvestiya Akademii Nauk. SSSR, Otdelenie Khimicheskikh Nauk*. 1962. V. 2. P. 209–216.
  21. *Weber W., Morris J.* Intraparticle diffusion during the sorption of surfactants onto activated carbon // *Journal of the Sanitary Engineering Division American Society of Civil Engineers*. 1963. V. 89. № 1. P. 53–61.
  22. *Boyd G.E., Schubert J., Adamson A.W.* The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. Ion-exchange equilibria // *Journal of the American Chemical Society*. 1947. V. 69. № 11. P. 2818–2829.  
<https://doi.org/10.1021/ja01203a064>

УДК 544.64:539.199

## ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ “СТРУКТУРА–СВОЙСТВО” ОТВЕРДИТЕЛЕЙ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГИМЕРОВ ПО СПЕКТРАМ ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ

© 2024 г. В. А. Ломовской<sup>1</sup>, С. А. Шатохина<sup>1, \*</sup>, И. Д. Симонов-Емельянов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

<sup>2</sup>МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий  
имени М. В. Ломоносова), просп. Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия

\*e-mail: svetlanka.mazurina@mail.ru

Поступила в редакцию 22.10.2023 г.

После доработки 20.12.2023 г.

Принята к публикации 26.12.2023 г.

Проведен теоретический анализ экспериментальных результатов спектров внутреннего трения и температурно-частотных зависимостей, полученных методом свободных затухающих крутильных колебаний для различных по химической природе жидких отвердителей эпоксидных олигомеров: ТЭТА, ПЭПА, ИМТГФА. Рассмотрены основные феноменологические модельные представления, на базе которых проводился расчет различных физико-механических и физико-химических характеристик локальных диссипативных процессов, которые могут иметь различные механизмы внутреннего трения (гистерезисный, фазовый, релаксационный).

*Ключевые слова:* спектры внутреннего трения, локальная неупругость, ТЭТА, ПЭПА, ИМТГФА

DOI: 10.31857/S0023291224030063, EDN: BMGCJN

### ВВЕДЕНИЕ

Исследование различных свойств композиций “эпоксидный олигомер–отвердитель” показало, что характеристики получаемых систем непосредственно связаны с физико-механическими и физико-химическими характеристиками как эпоксидного олигомера, так и отвердителя в отдельности [1–5]. При этом систематических исследований характеристик компонентов этих композиций в широких температурных интервалах (от  $-150^{\circ}\text{C}$  до  $+110^{\circ}\text{C}$ ) при динамических механических внешних воздействиях практически нет [6].

Обобщенные отрывочные данные о свойствах и реакционной способности таких отвердителей и некоторых показателях полимеров на их основе неоднократно публиковались в справочной монографической литературе [7–12]. В этой работе впервые представлены экспериментальные спектры внутреннего трения  $\lambda = f(T)$  и температурные зависимости частоты  $\nu = f(T)$ , полученные в режиме свободных затухающих крутильных колебаний, возбуждаемых в исследуемых образцах отвердителей эпоксидных олигомеров (триэтилентетрамин (ТЭТА), полиэтиленполиамин (ПЭПА), изо-метилтетрагидрофталевоый ангидрид

(ИМТГФА)) в температурном интервале (от  $-150^{\circ}\text{C}$  до  $+110^{\circ}\text{C}$ ).

Следует отметить, что выбранные системы используются не только в качестве отвердителей эпоксидных олигомеров, но и имеют очень широкое применение в других областях. Например, триэтилентетрамин используется в медицине для связывания и удаления меди из организма как альтернатива пеницилламину, при химиотерапии рака в качестве противоопухолевого агента, при диабетических заболеваниях, предположительно будет иметь применение при лечении болезни Альцгеймера [13]. В промышленности ТЭТА с углеродными жирными кислотами или таловыми кислотами может быть использован в качестве ингибитора коррозии. Раствор триэтилентетрамин-этанол проявляет высокие абсорбционные свойства в отношении двуокиси углерода. ТЭТА используется в качестве присадок к топливам, смазкам, асфальтовым системам и в производстве целлюлозы [13].

В данной работе рассматривается возможность исследования физико-механических (температурная зависимость модуля сдвига, дефект модуля сдвига для каждого локального диссипативного процесса, температурные области проявления

локальной неупругости, механизм внутреннего трения) и физико-химических характеристик (энергия активации, время релаксации каждого локального диссипативного процесса) и их изменений для аминных и ангидридных отвердителей эпоксидных олигомеров в интервалах температур, охватывающих твердое в жидкое агрегатное состояние этих систем.

Теоретический анализ полученных экспериментальных результатов проводится на феноменологических модельных представлениях стандартного линейного тела и обобщенной модели Максвелла [14] без рассмотрения взаимосвязи конкретной химической природы, строения и структуры элементов исследуемых отвердителей с модельными представлениями атомно-молекулярного строения исследуемых систем, что представляет собой отдельную фундаментальную работу. Вследствие этого каждый локальный по температуре диссипативный процесс будет обозначен в цифровом варианте без привязки к конкретному структурному элементу.

Исследование спектров внутреннего трения проводилось для кристаллических и аморфных систем, находящихся в твердом агрегатном состоянии при начальных температурах проведения эксперимента и переходящих в жидкое агрегатное состояние при изменениях температуры в ходе проведения эксперимента [15–26]. Однако исследований спектров внутреннего трения систем в режиме свободно затухающего колебательного процесса в широком температурном интервале (от  $-150^{\circ}\text{C}$  до  $+110^{\circ}\text{C}$ ), охватывающем твердое в жидкое агрегатное состояние этих систем, и которые находились при начальных температурах проведения эксперимента в жидком агрегатном состоянии, по данным литературных источников, на сегодня нет.

Спектры внутреннего трения представляют собой набор локальных пиков диссипативных потерь, проявляемых в различных интервалах температур. Каждый из пиков образуется в результате структурной подвижности элементов той или иной (в зависимости от температуры) структурно-кинетической подсистемы [15–26]. Вся исследуемая система представляет собой совокупность структурно-кинетических подсистем, квазинезависимо реагирующих на одновременно приложенное внешнее воздействие. Каждый пик потерь на спектре внутреннего трения будет характеризоваться не только тем, что его появление обусловлено наличием, подвижностью тех или иных структурных элементов, но и тем, что каждый пик, являясь локальным диссипативным процессом соответствующей структуры, будет характеризоваться своим переходным процессом, а следовательно, и своей функцией, описывающей этот переходный процесс и феноменологической моделью со своими характеристиками [14].

Композиция “отвердитель–эпоксидный олигомер” образует полимерную матрицу, которая как бы соединяет все компоненты этой системы в единое целое – полимерный материал. Именно такой полимерный материал обладает ценным комплексом прочностных, теплофизических, диэлектрических, адгезионных и других свойств, что делает возможным его практическое использование, при этом на физико-механические и физико-химические характеристики полученной системы оказывают решающее влияние аналогичные характеристики как эпоксидного олигомера, так и отвердителя [1].

Как было отмечено выше, систематических исследований физико-механических и физико-химических характеристик этих жидких систем (за исключением исследований температурной зависимости вязкости и плотности в положительной области температур [27]) в интервале температур от  $-150^{\circ}\text{C}$  до  $+150^{\circ}\text{C}$  и динамических режимах внешнего воздействия не проводилось.

В качестве объектов исследования были выбраны различающиеся по химической природе, строению и структуре, аминные и ангидридные отвердители, используемые в различных режимах процессов отверждения эпоксидных олигомеров. Известные справочные данные этих систем приведены в табл. 1.

Экспериментальные спектры внутреннего трения  $\lambda = f(T)$  и температурные зависимости частоты  $\nu = f(T)$  получены в режиме свободных затухающих крутильных колебаний, возбуждаемых в исследуемых образцах отвердителей эпоксидных олигомеров. При этом следует отметить, что отвердители эпоксидных олигомеров представляют собой жидкие системы, вследствие чего они не могут быть непосредственно включены в колебательную систему устройства для исследования локальных диссипативных процессов по спектрам внутреннего трения [28]. Вследствие этого необходимо использовать твердую подложку, на которую будет наноситься исследуемый жидкий отвердитель. В этом случае исследуемый образец будет представлять собой композит: подложка–отвердитель.

Подложка выполняет роль упругой компоненты композита во всем температурном интервале исследований, а отвердитель будет проявлять упругую реакцию на внешнее деформирующее воздействие при температурах твердого агрегатного ( $T < T_{пл}$ ) состояния и неупругую реакцию при температурах жидкого агрегатного состояния ( $T > T_{пл}$ ) (табл. 1).

Таким образом, в температурном интервале от  $-150^{\circ}\text{C}$  до  $T_{пл}$  отвердитель находится в твердом агрегатном состоянии, поэтому исследуемый образец будет представлять собой композитную твердую систему, состоящую из двух твердых подсистем: упругой несущей матрицы и упругой подсистемы (твердой) отвердителя. В температурном

Таблица 1. Характеристики отвердителей эпоксидных олигомеров [1–13]

Отвердитель	ТЭТА	ПЭПА	ИМТГФА
CAS №	112-24-3	68131-73-7	26590-20-5
Цвет	бесцветный	от свето-желтого до темно-бурого	от светло-желтого до светло-коричневого
Молекулярная масса, г/моль	146	230–250	166
Аминное число, мг (KOH/г)	1443	1250	660–685
Температура плавления, °С	–35	–30	90
Температура кипения, °С	277	>350	308.9
Температура вспышки, °С	118	104	146.8
Плотность, г/см <sup>3</sup> при 25°С	0.98	1.017	1.17–1.23
Динамическая вязкость, мПа·с при 25°С	14	250	120
Содерж. азота, % по весу	37	>30	–
Время желтинизации, мин. при 25–25°С	25	25	–

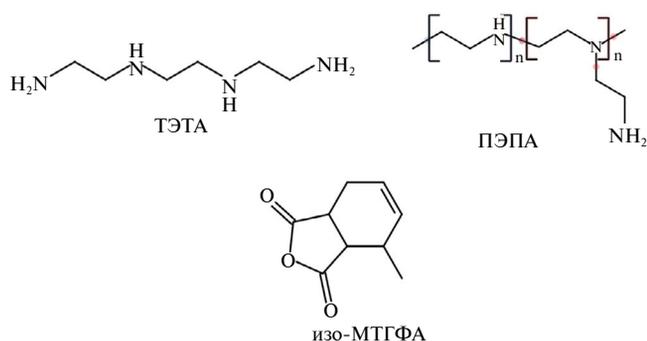


Рис. 1. Структурные формулы ТЭТА, ПЭПА, ИМТГФА.

интервале от  $T_{пл}$  до  $+110^{\circ}\text{C}$  отвердитель находится в жидком агрегатном состоянии, поэтому исследуемый образец будет представлять собой композитную твердую систему, состоящую из двух подсистем: упругой несущей матрицы-подложки и вязкоупругой жидкой подсистемы отвердителя. И в том и в другом случае исследуемые образцы могут быть непосредственно включены в колебательную систему устройства [28].

При этом особое внимание необходимо уделить выбору материала и геометрических размеров подложки (толщины  $h$  и ширины  $b$ ), с учетом того, что длина образца  $l = \text{const}$  зависит от требований к длине исследуемых образцов в колебательной системе установки. Размер подложек с учетом конструктивных требований к установке для всех подложек был равен  $60 \times 5 \times 0.1$  мм.

Вследствие того, что основной интерес вызывают локальные диссипативные явления не в самой комбинированной композитной системе образца, а только в его подсистеме — отвердителе,

материал подложки должен быть химически инертным к отвердителю в интервале температур от  $-150^{\circ}\text{C}$  до  $+110^{\circ}\text{C}$ . Это требует получения экспериментальных спектров внутреннего трения отдельно для подложки, что позволит отделить от спектра внутреннего трения полученного комбинированного образца спектр внутреннего трения чистой подложки и получить спектр только отвердителя.

Таким образом, к материалу подложки предъявляются следующие требования:

1. На спектре  $\lambda = f(T)$  подложки в интервале температур от  $-150^{\circ}\text{C}$  до  $+110^{\circ}\text{C}$  не должно быть интенсивных диссипативных потерь, заглушающих потери в подсистеме отвердителя.

2. Геометрические размеры, а следовательно, и момент инерции  $I_{\text{полл}}$  подложки должны быть минимальными, чтобы оказывать минимально возможное воздействие на колебательный процесс, возбуждаемый в исследуемой комбинированной композитной системе.

3. Между материалом подложки и нанесенной на подложку подсистемой отвердителя не должно возникать химического взаимодействия.

4. Необходим учет адгезионных контактных взаимодействий между поверхностью подложки (матрицы) и отвердителем композита.

Именно по этим критериям были отобраны три вида несущих подсистем (подложек) для композитной системы “подложка—отвердитель”: медь, целлюлоза, сетка из нержавеющей стали [29–31]. Из всех видов подложек в данном исследовании используется целлюлозная подложка. Этот выбор объясняется следующими причинами. Целлюлоза — это линейный гомополисахарид, представляющий собой длинные цепи, не имеющие разветвлений. Макромолекулы целлюлозы состоят из мономерных звеньев ангидро- $\beta$ -D-глюкопиранозы (остатков

$\beta$ -D-глюкозы), соединенных гликозидными связями 1–4 (брутто формула целлюлозы имеет вид:  $(C_6H_{10}O_5)_n$  или  $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ , рис. 2) [29].

Особенности надмолекулярной структуры целлюлозы, а именно кристаллическое строение, сильное межмолекулярное взаимодействие, а также отношение органических кислот к слабым кислотам, определяют невозможность получения сложных эфиров при участии органических кислот. Сложные эфиры образуются при действии ангидридов соответствующих кислот на целлюлозу в присутствии кислотных катализаторов.

Таким образом, в принципе целлюлоза способна прореагировать с ангидридным отвердителем, который исследуется. Однако вследствие того, что в данных исследованиях не используются вещества, которые могли бы быть катализатором, эта реакция невозможна.

Аминные отвердители являются гигроскопичными, и в них может присутствовать некоторое количество молекул воды, которая, в свою очередь, может служить активатором поверхности целлюлозы. Можно предположить, что за счет этого низковязкие отвердители способны пропитать целлюлозу без химического взаимодействия.

В отличие от целлюлозных подложек, подложки из меди реагируют с ТЭТА в стехиометрическом соотношении (1:1) с образованием стабильных комплексов с азотом, в которых ТЭТА является высокоселективным хелатором двухвалентной меди [6, 13]. Именно по этой причине медные подложки в данном исследовании не использовались. Подложки из нержавеющей стали не использовались вследствие наличия на их экспериментальных спектрах внутреннего трения дополнительных локальных диссипативных процессов значительной интенсивности, что приводит к существенным сложностям при обработке конечных результатов получения спектров отвердителей. Кроме того, выбор целлюлозной подложки обусловлен тем, что жесткость ее при равенстве моментов инерции всех металлических подложек минимальна, что существенно повышает расчет модулей сдвига жидких отвердителей, как компонентов композитной системы. Количество отвердителя, пропитываемого подложку, составило 2 г.

Для получения спектров внутреннего трения  $\lambda = f(T)$  и температурной зависимости частоты  $\nu = f(T)$  колебательного процесса, возбужденного в исследуемых системах в интервале 1÷10 Гц, использовался метод свободных затухающих крутильных колебаний, подробно описанный в работах [28, 32]. Эпюры обработки колебательного процесса приведены на рис. 3.

Исследуемый комбинированный образец (подложка–отвердитель), входящий в колебательную систему этого устройства, закручивается на угол

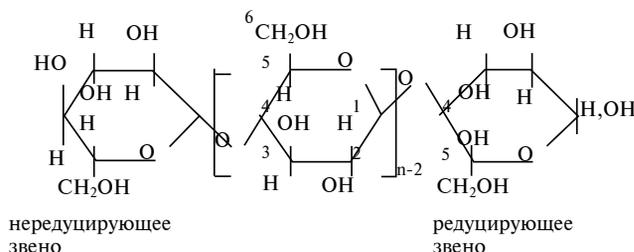


Рис. 2. Структурная формула целлюлозы.

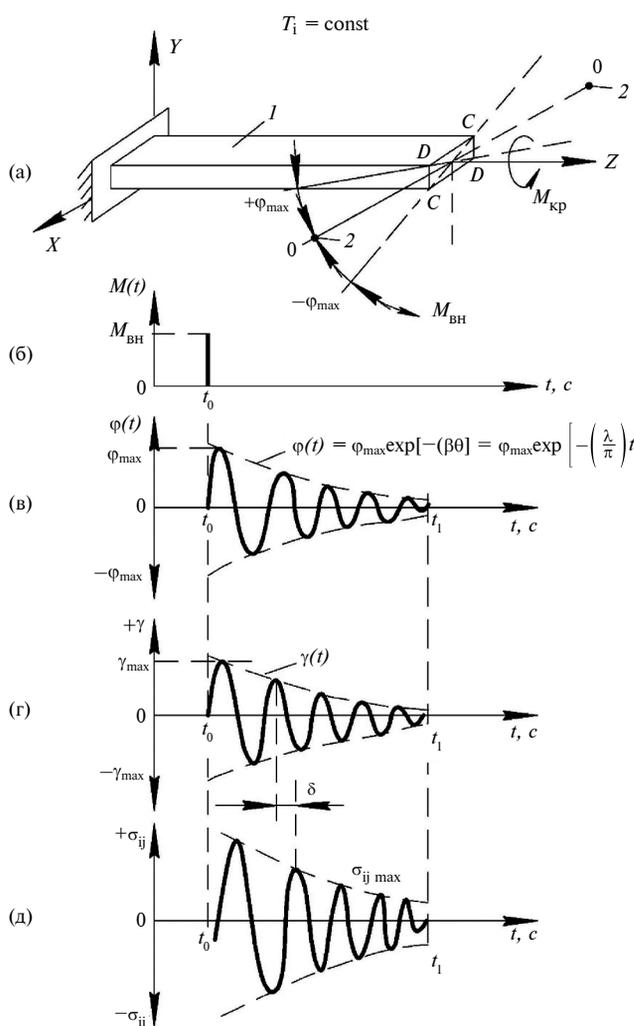
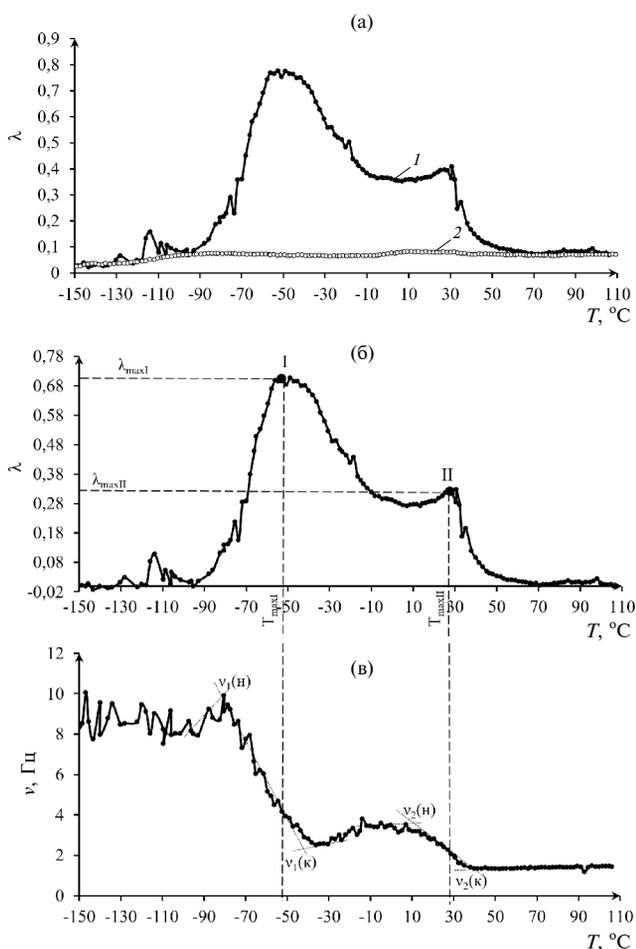


Рис. 3. Эпюры свободно затухающего колебательного процесса, возбуждаемого в исследуемом образце – (а) в изотермическом режиме  $T = const$  импульсным воздействием – (б). Развертка временной зависимости угла закручивания  $\phi(t)$  – (в) относительно продольной оси Z образца. Деформация, возникающая в образце – (г) и касательные напряжения  $\sigma_{ij}$  – (д) [28, 32].



**Рис. 4.** Спектр внутреннего трения  $\lambda = f(T)$  композитной системы “ТЭТА–целлюлоза” (кривая 1) и целлюлозной подложки (кривая 2) – (а); спектр  $\lambda = f(T)$  этой же композитной системы “ТЭТА–целлюлоза” без диссипативных потерь, вносимых целлюлозной подложкой – (б); температурная зависимость частоты  $\nu = f(T)$  в композитной системе “ТЭТА–целлюлоза” – (в).

$\Phi_{\max}$  (рис. 3в), что соответствует значению начальной амплитуды относительной деформации  $\gamma_{\max} \approx 10^{-4}$ . После этого импульсного воздействия на колебательную систему устройства исследуемый образец в интервале времени  $t < t_0 < t_1$  совершает затухающие крутильные колебания относительно положения равновесия  $\varphi(t) = 0$ .

При этом деформация исследуемого образца во времени описывается соотношением:

$$\gamma(t) = \gamma_{\max} \exp\left[-\left(\frac{\lambda}{\pi}\right)t\right], \quad (1)$$

где  $\lambda$  – логарифмический декремент колебательного процесса, возбужденного в исследуемом образце, определяемый для каждой температуры

(изотермический режим исследования) по соотношению:

$$\lambda = \frac{1}{N-1} \ln \frac{\Phi_1}{\Phi_N}, \quad (2)$$

где  $N$  – число периодов колебательного процесса от 1-го, где амплитуда равна  $\Phi_1$  до  $N$ -го, где амплитуда равна  $\Phi_N$ .

Интервал температур исследований составлял от  $-150^\circ\text{C}$  до  $+150^\circ\text{C}$ . Скорость нагрева исследуемых образцов в термокриокамере устройства составляла  $2^\circ$  в мин. Погрешность измерений составляет  $\approx 5\%$  [32].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры внутреннего трения  $\lambda = f(T)$  и температурные зависимости частоты  $\nu = f(T)$  колебательного процесса, возбуждаемого в исследуемом композите “целлюлозная подложка–отвердитель” для ТЭТА, ПЭПА и ИМТГФА, представлены на рис. 4–6 соответственно, а также обобщены в табл. 2. На рисунках представлены спектры как для композита, так и для отвердителя (за вычетом фона внутреннего трения целлюлозной подложки – линия 2) отдельно. Сопоставление этих результатов показывает незначительное влияние подложки на диссипативные процессы в отвердителе.

На рис. 4б представлен спектр ТЭТА за вычетом спектра подложки из спектра композита. Эти спектры характеризуются наличием трех пиков диссипативных потерь, расположенных в разных температурных интервалах спектра и имеющих различные интенсивности  $\lambda_{\max}$  их проявления (табл. 2):

$I$  – пик диссипативных потерь, имеет минимальную интенсивность на спектре  $\lambda = f(T)$  относительно других диссипативных процессов этого спектра ( $\lambda_{I\max} \approx 0.16$ ). Данный пик расположен в интервале температур от  $-120.5^\circ\text{C}$  до  $-95^\circ\text{C}$ . Данный процесс может быть связан с наличием различных форм молекулярной воды [33–35] в структуре  $\text{NH}_2-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH})_3-\text{H}$ . Следует отметить, что этот отвердитель ТЭТА очень гигроскопичен. С водой образует кристаллогидрат (CAS305808-21-3, номер EINECS 253-854-3 [6, 13]), полностью смешивается с водой и многими полярными органическими растворителями. Молекулярная формула кристаллогидрата:  $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с температурой плавления  $+45^\circ\text{C} \div +50^\circ\text{C}$ .

Наличие воды в структуре различных олигомеров и полимеров подтверждается данными оптических и диэлектрических потерь, а также исследованиями ИК-спектров воды при нормальном

**Таблица 2.** Физико-механические характеристики отвердителей ТЭТА, ПЭПА, ИМТГФА, нанесенных на целлюлозную подложку, рассчитанные по спектрам внутреннего трения и температурной зависимости частоты

Название	№ пика	$T_{max}, ^\circ\text{C}$	$\lambda_{max}$		$\nu_{max}, \text{Гц}$	$T, ^\circ\text{C}$		$\nu, \text{Гц}$	
			с подл	без подл		н*	к*	н*	к*
Целлюлозная подложка									
ТЭТА	I	-114	0.16	0.109	9.03	—	—	—	—
	II	-53	0.76	0.706	4.17	-81	-42	9.89	2.39
	III	25	0.39	0.315	2.389	10	40	3.52	1.34
ПЭПА	II	-50	0.44	0.37	2.37	-70	-36	3.16	1.87
	III	58	0.13	0.06	1.37	40	65	1.59	1.34
ИМТГФА	I	-76	0.24	0.171	4.04	—	—	—	—
	II	-56	0.61	0.54	2.65	-82	-42	4.36	1.85
	III	6	0.21	0.13	1.987	-1	13	2.35	1.71

\*н – начальное значение; к – конечное значение.

давлении [26, 36–38]. Исследование возможных кластерных форм воды показало, что при температуре ниже 273 К вода может присутствовать в структуре полимера в виде нескольких форм: гексагональной кристаллической формы  $J_h$ ; кубической кристаллической формы  $J_c$  и аморфной или стеклообразной фазы  $J_{LDA}$ .

Согласно выводам работы [26], только кристаллическая кластерная  $J_h$ -форма является относительно термостабильной системой воды. Системы  $J_c$  и  $J_{LDA}$  являются термодинамически нестабильными. При пониженных температурах их трансформация в более термодинамически стабильную фазу кинетически затруднена. Кубический лед  $J_c$  образуется при температурах от -140 до -120°C и при повышении температуры до интервала от -120 до -70°C  $J_c$ -фаза трансформируется в гексагональную кристаллическую  $J_h$ -фазу. Кроме  $J_c$ -фазы в  $J_h$ -фазу превращается и аморфная  $J_{LDA}$ -фаза в области температур от -120 до -110°C.

Для двух локальных диссипативных процессов, связанных с  $J_c$ -кристаллической фазой и  $J_h$ -кристаллической фазой, характерно отрицательное значение дефекта модуля, т.е.  $\Delta G_{J_c} < 0$ ;  $\Delta G_{J_h} < 0$ , что определяет механизм диссипативных потерь как фазовый [26], связанный с определенными кристаллическими структурно-кинетическими подсистемами, подвижность элементов которых и определяет появление пика потерь на спектре внутреннего трения.

II – пик диссипативных потерь, имеет максимальную интенсивность ( $\lambda_{II,max} \approx 0.76$ ) на зависимости  $\lambda = f(T)$  относительно других пиков потерь этого спектра. Процесс наблюдается в интервале температур от -90°C до -10°C, является сложным и, судя по форме кривых рис. 4, может быть разложен на три диссипативных пика, наложенных друг

на друга. Таким образом, данный процесс может быть связан с подвижностью структурных элементов аморфной подсистемы, неких упорядоченных областей структуры и граничных между ними проходных областей. Структурно-кинетическое атомно-молекулярное объяснение данного процесса (так же, как и других диссипативных процессов) в этой работе не рассматривается.

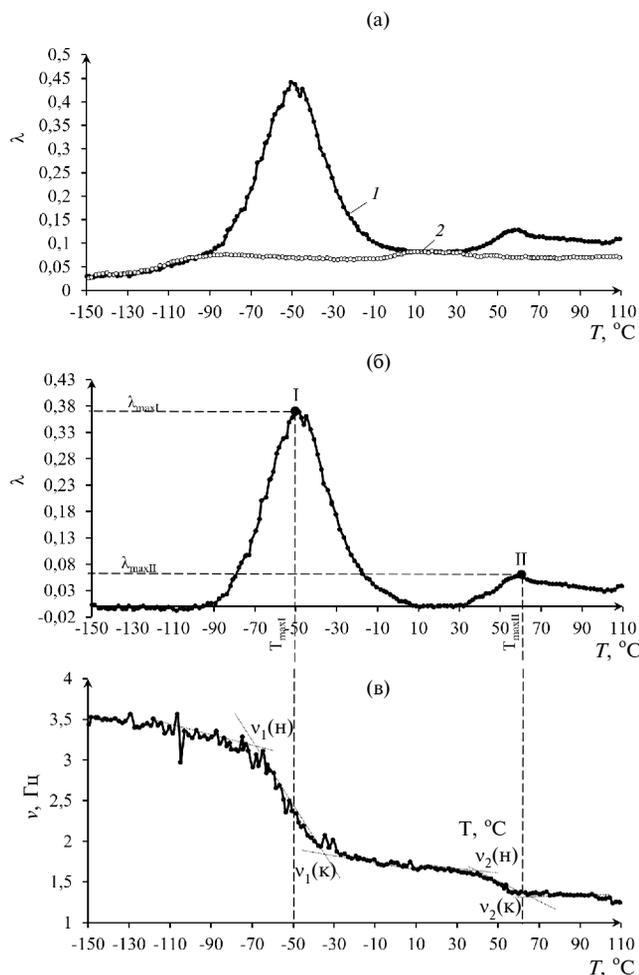
III – пик диссипативных потерь, имеет среднюю интенсивность на спектре  $\lambda = f(T)$  относительно других диссипативных процессов этого спектра ( $\lambda_{III,max} \approx 0.39$ ) и расположен в интервале температур от +10 до +50°C. Данный процесс может быть связан с подвижностью структурных элементов неких упорядоченных областей структуры при термическом разрушении кристаллогидрата  $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_2\text{-NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Спектр ПЭПА  $\lambda = f(T)$  характеризуется наличием 2 пиков диссипативных потерь, расположенных в разных температурных интервалах спектра и имеющих (так же, как и для ТЭТА) различные интенсивности  $\lambda_{max}$  их проявления (рис. 5, табл. 2). В данной системе отсутствует I (пик диссипативных потерь в области низких температур), что может быть связано с отсутствием процесса сорбции влаги из окружающей среды.

Другие пики обозначены аналогично пикам потерь на спектре отвердителя ТЭТА следующим образом:

II – пик диссипативных потерь, имеет максимальную интенсивность на спектре  $\lambda = f(T)$  относительно других диссипативных процессов этого спектра ( $\lambda_{II,max} \approx 0.44$ ). Этот процесс расположен в интервале температур от -90°C до +10°C.

III – пик диссипативных потерь, имеет низкую интенсивность на спектре  $\lambda = f(T)$  ( $\lambda_{III,max} \approx 0.13$ )

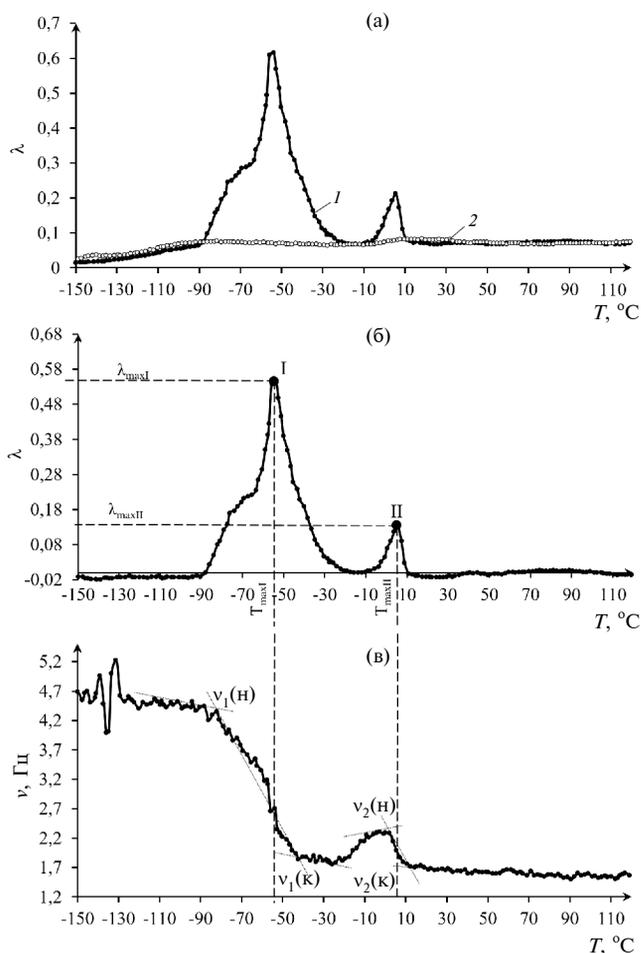


**Рис. 5.** Спектр внутреннего трения  $\lambda = f(T)$  композитной системы “ПЭПА–целлюлоза” (кривая 1) и целлюлозной подложки (кривая 2) – (а); спектр  $\lambda = f(T)$  этой же композитной системы “ПЭПА–целлюлоза” без диссипативных потерь, вносимых целлюлозной подложкой – (б); температурная зависимость частоты  $\nu = f(T)$  в композитной системе “ПЭПА–целлюлоза” – (в).

и расположен в интервале температур от  $+30^\circ\text{C}$  до  $+65^\circ\text{C}$ .

Спектр ИМТГФА (так же, как и для ТЭТА) характеризуется наличием 3 пиков диссипативных потерь, расположенных в разных температурных интервалах спектра и имеющих различные интенсивности  $\lambda_{\text{max}}$  их проявления (рис. 6, табл. 2).

*I* – пик диссипативных потерь, имеет среднюю интенсивность на спектре  $\lambda = f(T)$  относительно других диссипативных процессов этого спектра ( $\lambda_{I\text{max}} \approx 0.24$ ). Низкотемпературная ветвь данного процесса расположена в интервале температур от  $-90^\circ\text{C}$  до  $-65^\circ\text{C}$ , а высокотемпературная ветвь поглощается *II* – пиком диссипативных потерь.



**Рис. 6.** Спектр внутреннего трения  $\lambda = f(T)$  композитной системы “ИМТГФА–целлюлоза” (кривая 1) и целлюлозной подложки (кривая 2) – (а); спектр  $\lambda = f(T)$  этой же композитной системы “ИМТГФА–целлюлоза” без диссипативных потерь, вносимых целлюлозной подложкой – (б); температурная зависимость частоты в композитной системе “ИМТГФА–целлюлоза” – (в).

*II* – пик диссипативных потерь, имеет максимальную интенсивность на спектре  $\lambda = f(T)$  относительно других диссипативных процессов этого спектра ( $\lambda_{II\text{max}} \approx 0.61$ ). Этот процесс расположен в интервале температур от  $-65^\circ\text{C}$  до  $-20^\circ\text{C}$ .

*III* – пик диссипативных потерь, имеет также среднюю интенсивность ( $\lambda_{III\text{max}} \approx 0.21$ ) и расположен в интервале температур от  $-8^\circ\text{C}$  до  $+10^\circ\text{C}$ . Учитывая, что ИМТГФА представляет собой легкокristаллизующуюся систему, его структурное происхождение связано с термическим распадом неких упорядоченных областей структуры.

Каждый пик диссипативных потерь  $\lambda_i$  представляет собой отображение совместной реакции

на внешнее воздействие двух структурно-кинетических подсистем, в совокупности образующих исследуемую систему в целом [14]. Элементы одной структурно-кинетической подсистемы реагируют на внешнее воздействие в определенном интервале температур вязкоупруго, а элементы другой структурно-кинетической подсистемы реагируют на это же внешнее воздействие в этом интервале температур упруго [36].

В этом случае обобщенная модель Максвелла вырождается в модель стандартного линейного тела, а сам процесс реакции всей системы в данном интервале температур может быть описан феноменологической моделью стандартного линейного тела независимо от агрегатного состояния исследуемой системы (рис. 7а) [1, 14, 17, 37–39].

В динамическом режиме внешнего воздействия в виде:

$$\gamma(t) = \gamma_0 e^{i\omega t}, \quad (3)$$

дифференциальное уравнение модели стандартного линейного тела представляется в виде:

$$\begin{aligned} \ddot{\sigma} + \frac{G_I}{\eta_I} \dot{\sigma} &= \left[ (G_I + G_{II})i\omega + \left( \frac{G_I G_{II}}{\eta_I} \right) \right] \gamma_0 e^{i\omega t} \equiv \\ &\equiv \ddot{\sigma} + \frac{\sigma}{\tau_I} = \left[ (G_I + G_{II})i\omega + \frac{G_{II}}{\tau_I} \right] \gamma_0 e^{i\omega t}, \end{aligned} \quad (4)$$

где  $G_I \sim G_E$  – модуль сдвига упругой подложки;  $G_{II} \sim G_{\eta}$  – модуль сдвига отвердителя в модели;  $\eta$  – вязкость отвердителя в модели;  $\tau = \eta/G_{\eta}$  – время релаксации отвердителя в модели.

Решение дифференциального уравнения модели для режима свободно-затухающего колебательного процесса незначительно отличается от решения дифференциального уравнения для вынужденного колебательного процесса, особенно при малых степенях затухания, может быть представлено в виде:

$$\lambda(T)_i = 2\lambda_{i_{\max}} \frac{2\pi\nu\tau_i}{1 + (2\pi\nu\tau_i)^2}, \quad (5)$$

где  $\lambda(T)_i$  и  $2\lambda_{i_{\max}}$  – текущее и максимальное значение (в пике потерь) внутреннего трения для  $i$ -го пика потерь на спектре  $\lambda = f(T)$ .

Из уравнения (5) следует, что выполнение условия:  $\lambda(T)_i = \lambda_{i_{\max}}$  определяется соотношением:

$$2\pi\nu_{i_{\max}} \tau_{i_{\max}} = 1. \quad (6)$$

Таким образом, значение частоты  $\nu_{i_{\max}}$ , определяемой из экспериментальной зависимости  $\nu = f(T)$  для  $I$ -го и  $II$ -го пика диссипативных потерь на спектре  $\lambda = f(T)$  при соответствующих температурах  $T_{I_{\max}}$  и  $T_{II_{\max}}$  максимумов пиков диссипативных

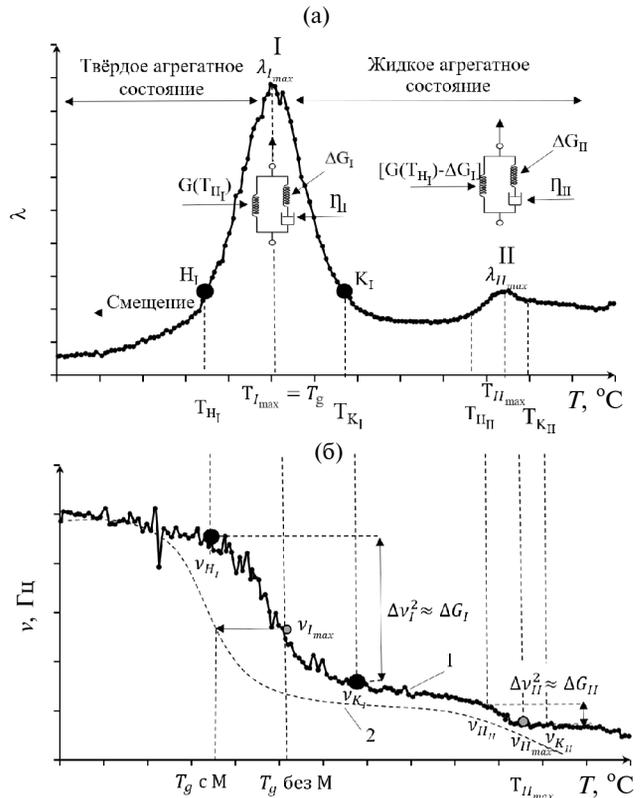


Рис. 7. Обобщенное схематическое изображение соотношения твердого и жидкого агрегатного состояния в отвердителе; а – спектр внутреннего трения  $\lambda = f(T)$ , б – температурная зависимость частоты  $\nu = f(T)$ .

потерь, позволяет определить дискретное время релаксации.

Учитывая аррениусовскую зависимость времени релаксации любого диссипативного процесса, обнаруженного на спектре  $\lambda = f(T)$ , рассчитывается энергия активации этого процесса по соотношению:

$$U_i = RT_{i_{\max}} \cdot \ln \frac{\tau_{i_{\max}}}{\tau_0}, \quad (7)$$

где  $\tau_0 \approx 5 \cdot 10^{-12} \text{ с}$  – предэкспоненциальный коэффициент в аррениусовской зависимости времени релаксации от температуры, т.е.  $\tau_0 = f(T)$  [22].

В табл. 2 приведены все рассчитанные физико-химические характеристики для всех диссипативных процессов, наблюдаемых на спектрах  $\lambda = f(T)$  рассматриваемых отвердителей.

Феноменологический механизм внутреннего трения (гистерезисный, релаксационный, фазовый) для каждого диссипативного процесса на спектре  $\lambda = f(T)$  может быть определен

по экспериментальным температурным зависимостям частоты  $\nu = f(T)$  свободно затухающего колебательного процесса (рис. 4в, 5в, 6в), возбуждаемого в исследуемой системе [20, 33–35].

Температурное изменение частоты  $\nu = f(T)$  свободно-затухающего колебательного процесса, возбужденного в исследуемой системе, позволяет определить и температурное изменение модуля сдвига  $G(T)$  материала, из которого изготовлен исследуемый образец во всем температурном интервале исследования (от  $-150^\circ\text{C}$  до  $+110^\circ\text{C}$ ). Экспериментальные зависимости  $\nu = f(T)$  показывают (рис. 4в, 5в, 6в), что в определенных температурных интервалах, где на спектрах внутреннего трения  $\lambda = f(T)$  наблюдаются локальные диссипативные процессы в виде пиков потерь, на зависимости  $\nu = f(T)$  наблюдается аномальное изменение частоты  $\nu$ , а следовательно, и модуля сдвига  $G$ . В этом случае имеет место значительное отклонение экспериментальной кривой от пропорциональной теоретической температурной зависимости  $G = f(T)$  или  $\nu = f(T)$ . Для описания этой аномальности вводится понятие дефекта модуля сдвига  $\Delta G$  или дефекта частоты  $\Delta \nu$ .

Дефект модуля определяется как безразмерная величина в виде [31–35]:

$$\Delta G(T) = \frac{G_0(T_0) - G_i(T_i)}{G_0(T_0)} = \frac{\nu_0^2(T_0) - \nu_i^2(T_i)}{\nu_0^2(T_0)}. \quad (8)$$

Каждому локальному диссипативному процессу, обнаруженному на спектре внутреннего трения  $\lambda = f(T)$  в различных интервалах температур, соответствует определенная аномалия в температурной зависимости частоты колебаний  $\nu = f(T)$ , а следовательно, и модуля сдвига  $G = f(T)$ , что и приводит к локальной по температуре области неупругости исследуемой системы.

В общем случае, для каждого  $i$ -го пика диссипативных потерь, обнаруживаемого на спектре внутреннего трения  $\lambda = f(T)$  будет наблюдаться на температурной зависимости частоты колебаний  $\nu = f(T)$  свой дефект модуля сдвига  $\Delta G_i(T)$ . Если учесть, что модуль сдвига  $G$  всей исследуемой системы образуется за счет сложения модулей  $G_i$  всех  $n$ -х структурно-кинетических подсистем, образующих данную систему [14], т.е.:

$$G = \sum_{i=1}^n G_i, \quad (9)$$

то температурная зависимость модуля сдвига  $G(T)$  всей системы будет определяться в виде:

$$G(T) = \sum_{i=1}^n G_i(T) \pm \sum_{i=1}^n \Delta G_i(T), \quad (10)$$

где  $G_i(T)$  – температурная зависимость модуля сдвига  $i$ -й структурной подсистемы, подвижность элементов которой в том или ином температурном интервале приводит к пику диссипативных потерь на спектре  $\lambda = f(T)$ ;  $\Delta G_i(T)$  – дефект модуля сдвига, обусловленный неупругостью  $i$ -й структурной подсистемы.

Дефект модуля сдвига может иметь положительное значение для диссипативных процессов релаксационной природы и отрицательное значение для диссипативных процессов нерелаксационной природы [20; 32–35].

Сложность расчета обусловлена тем фактом, что до сих пор не определен модуль сдвига и его температурная зависимость для отвердителей (как, впрочем, и других жидких в нормальных условиях систем), находящихся в твердом агрегатном состоянии и тем более в жидком агрегатном состоянии.

Можно лишь предположить, что теоретически в твердом агрегатном состоянии модуль упругости исследуемой системы снижается монотонно и составляет  $\sim(2-4)\%$  снижения на каждые 100 градусов повышения температуры [40], а для жидких систем снижение более существенно и составляет  $\sim 20\%$  на каждые 100 градусов повышения температуры, как и для плотности [40].

Наиболее информативным в этом случае является теоретический анализ изменения модуля сдвига системы за счет проявления локальных по температуре диссипативных процессов, обнаруживаемых на спектре внутреннего трения, т.е. учет влияния дефекта модуля сдвига  $\Delta G$ , определяемого, как было показано выше, через значения частот начала и конца пика диссипативных потерь на температурной зависимости частоты, т.е.  $G(T) = f(\Delta G)$ .

Для количественного расчета реального температурного изменения модуля требуется определение величины модуля в твердом агрегатном состоянии всех рассмотренных жидких отвердителей.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана методика исследования спектров внутреннего трения  $\lambda = f(T)$  и температурной зависимости частоты  $\nu = f(T)$  свободно затухающего колебательного процесса, возбуждаемого в жидких компонентах – отвердителях разной природы, с участием которых получается эпоксидный полимер.

2. Экспериментально получены спектры внутреннего трения  $\lambda = f(T)$  и температурные зависимости частоты  $\nu = f(T)$  и установлены все температурные интервалы локальной неупругости отвердителей ТЭТА, ПЭПА и ИМТГФА.

3. На базе феноменологических модельных представлений стандартного линейного тела рассчитаны физико-механические и физико-химические характеристики исследованных систем по

полученным экспериментальным данным (энергия активации каждого из диссипативных процессов на спектре, интенсивность и температурное положение пиков потерь на спектрах, дефекты модуля сдвига, дискретные времена релаксации).

4. Определены механизмы внутреннего трения для каждого выявленного на спектре  $\lambda = f(T)$  локального диссипативного процесса по величине интервала аномального изменения частоты колебательного процесса на температурной зависимости  $\nu = f(T)$ .

5. Определены температурные интервалы зон локальной неупругости (исходя из рассчитанных значений дефектов модуля сдвига), приводящих к уменьшению модуля сдвига исследуемых систем, в интервале температур от  $-150^\circ\text{C}$  до  $+110^\circ\text{C}$  в целом.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Института физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН. 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. *Иржак В.И.* Эпоксидные полимеры и нанокомпозиции. Черноголовка: “Редакционно-издательский отдел ИПХФ РАН”, 2021. 319 с.
2. *Dwyer D.B., Isbill S., Brubaker Z.E., Keum J.K., Bras W., Niedziela J.L.* Thermally induced structural transitions in epoxy thermoset polymer networks and their spectroscopic responses // *ACS Applied Polymer Materials*. 2023. V. 5. № 8. P. 5961–5971. <https://doi.org/10.1021/acsapm.3c00637>
3. *Ly G.X., Shen C.T., Shan N., Jensen E., Li X., Evans C.M., Cahill D.G.* Odd–even effect on the thermal conductivity of liquid crystalline epoxy resins // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2022. V. 119. № 46. P. e2211151119. <https://doi.org/10.1073/pnas.2211151119>
4. *Ly G.X., Jensen E., Shen C.T., Yang K.X., Evans C.M., Cahill D.G.* Effect of amine hardener molecular structure on the thermal conductivity of epoxy resins // *ACS Applied Polymer Materials*. 2021. V. 3. P. 259–267. <https://doi.org/10.1021/acsapm.0c01074>
5. *Morgan R.J., Oneal J.E.* Effect of epoxy monomer crystallization and cure conditions on physical structure, fracture topography, and mechanical response of polyamide-cured bisphenol-A-diglycidyl ether epoxies // *Journal of Macromolecular Science. Part B: Phys.* 1978. V. 15. № 1. P. 139–169. <https://doi.org/10.1080/00222347808212250>
6. Этиленамины. <https://pdfslide.net/documents/download-chemical-.html?page=4> (accessed on November 20, 2023).
7. *Мошинский Л.* Эпоксидные смолы и отвердители (структура, свойства, химия и топология отверждения) // Телль-Авив: Аркадия пресс Лтд, 1995. С. 370.
8. *Ли Г., Невилл К.* Справочное руководство по эпоксидным смолам. Пер. с. англ. / под ред. Александров Н.В. Москва: Энергия, 1973. С. 415.
9. *Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердев Ю.В.* Эпоксидные полимеры и композиции. Москва: Химия, 1982. С. 232.
10. *Катаев В.М., Попов В.А., Сажин Б.И.* Справочник по пластическим массам: в 2-х т. Москва: Химия, 1975. Т. 2. С. 568.
11. *Lidaoik M.* Epoxydove Priskioice. Praha (Czechoslovakia): SNTL. 1983.
12. *Brojer Z., Hertz Z., Penczek P.* Ziwice Epoksydowe. Warszawa (Polska): WNT. 1981.
13. Отвердители ПЭПА и ТЭТА: различия и характеристики. <https://linux-admins.ru/otverditeli-pepa-i-teta> (accessed on November 20, 2023).
14. *Ломовской В.А.* Проблемы структурообразования в дисперсных системах // Научное издание “Современные проблемы физической химии. М.: “Граница”, 2005. С. 193–209.
15. *Постников В.С.* Внутреннее трение в металлах. М.: Металлургия, 1969. 330 с.
16. *Криштал М.А., Головин С.А.* Внутреннее трение и структура металлов. М.: Металлургия, 1976. 376 с.
17. *Мешков С.И.* Вязкоупругие свойства металлов. М.: Металлургия, 1974. 192 с.
18. Внутреннее трение в металлах и сплавах. Сб. научных трудов ИМЕТ АН СССР. М.: Наука, 1970. 208 с.
19. Внутреннее трение в металлах, полупроводниках, диэлектриках и ферромагнетиках. Сб. научных трудов АН СССР. М.: Наука, 1978. 240 с.
20. *Гриднев С.А.* Механизмы внутреннего трения в сегнетоэлектриках и сегнетоэластиках. Воронеж: Воронежский государственный технический университет, 1983. 360 с.
21. Механизмы релаксационных явлений в твердых телах. Сб. научных трудов АН СССР. Каунас: КПИ, 1974. 364 с.
22. *Бартнев Г.М., Бартенева А.Г.* Релаксационные свойства полимеров. М: Химия. 1992. С. 384.

23. *Шутилин Ю.Ф.* Физикохимия полимеров. Воронеж: Обл. тип, 2012. 838 с.
24. *Пановко Я.Г.* Внутреннее трение при колебаниях упругих систем. М.: Физматгиз, 1960. 194 с.
25. *Гранато А, Люкке К.* Дислокационная теория поглощения // Ультразвуковые методы исследования дислокаций. М.: Изд-во ИЛ, 1963. С. 27–57.
26. *Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П.* Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник. В 4-х томах. М.: Наука, 1975.
27. Каталог отвердителей эпоксидных смол // ХИМЭКСЛимитед [https://disk.yandex.ru/i/ScB6NV\\_oHfEBmg](https://disk.yandex.ru/i/ScB6NV_oHfEBmg) (accessed on November 10, 2023).
28. *Ломовской В.А.* Устройство для исследования локальных диссипативных процессов в твердых материалах различной химической природы, строения и структуры // Научное приборостроение. 2019. Т. 29. № 1. С. 33–46.
29. *Терентьева Э.П., Удовенко Н.К., Павлова Е.А.* Химия древесины, целлюлозы и синтетических полимеров: учебное пособие. Ч. 1. Санкт-Петербург: СПбГТУРП, 2014. С. 53.
30. *Асламазова Т.Р., Ломовской В.А., Шоршина А.С., Золотаревский В.И., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю.* Температурно-частотные области неупругости в композитах канифоль-медь и канифоль-целлюлоза // Журнал физической химии. 2022. Т. 96. № 1. С. 144–152. <https://doi.org/10.31857/S0044453722010034>
31. *Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю.* Диссипативные процессы в акриловом полимере, локализованном на металлических подложках // Журнал физической химии. 2022. Т. 96. № 5. С. 707–715. <https://doi.org/10.31857/S0044453722050028>
32. *Ломовской В.А., Чугунов Ю.В., Шатохина С.А.* Методика исследования внутреннего трения в режиме свободно-затухающего колебательного процесса (Часть 1). // Научное приборостроение. 2023. Т. 33. № 4. С. 60–72.
33. *Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Шатохина С.А., Цивадзе А.Ю.* Анализ диссипативных процессов в наполненном полимере с привлечением данных механической релаксационной спектроскопии // Журнал физической химии. 2020. Т. 94. № 7. С. 1054–1058. <https://doi.org/10.31857/S0044453720070067>
34. *Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю.* Диссипативные процессы в облученных латексных полимерах // Химия высоких энергий, 2019. Т. 53. № 5. С. 369–374. <https://doi.org/10.1134/S0023119319050024>
35. *Lomovskoy V.A., Shatokhina S.A., Chalykh A.E., Matveev V.V.* Spectra of internal friction in polyethylene // Polymers. 2022. V. 14. № 4. P. 675. <https://doi.org/10.3390/polym14040675>
36. *Ломовской В.А.* Структурные подсистемы и явления механической релаксации в неорганических стеклах // Неорганические материалы. 1999. Т. 35. № 3. С. 382–384.
37. *Ломовской В.А.* Спектры внутреннего трения и диссипативная подвижность элементов агрегатной и модифицирующих подсистем // Материаловедение. 2007. № 2. С. 3–10.
38. *Ломовской В.А.* Спектры внутреннего трения и диссипативная подвижность элементов агрегатной и модифицирующих подсистем // Материаловедение. 2007. № 3. С. 3–12.
39. *Ломовской В.А.* Спектры внутреннего трения и диссипативная подвижность элементов агрегатной и модифицирующих подсистем // Материаловедение. 2007. № 4. С. 3–11.
40. Физическая энциклопедия / под ред. Прохорова А.М. М.: Большая Российская энциклопедия, 1992.

УДК 577.114.7: 547.633.6:543.42

## СВЯЗЫВАНИЕ ФЛУОРЕСЦЕИНА ХИТОЗАНОМ И ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫМ КОМПЛЕКСОМ НА ЕГО ОСНОВЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2024 г. Г. М. Миргалеев<sup>1</sup>, С. В. Шилова<sup>1</sup>, \*

<sup>1</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
ул. Карла Маркса, 68, Казань, 420015 Россия

\*e-mail: s\_shilova74@mail.ru

Поступила в редакцию 27.11.2023 г.

После доработки 19.12.2023 г.

Принята к публикации 20.12.2023 г.

Получены и охарактеризованы полиэлектролитные комплексы хитозана с к-каррагинаном как потенциальные адсорбенты наномаркера флуоресцеина в водных средах при различных значениях pH. Спектроскопическими методами изучено связывание флуоресцеина с хитозаном и комплексом к-каррагинан–хитозан. С помощью анализа равновесных изотерм исследованы эффективность и механизм адсорбции флуоронового красителя на синтезированных комплексах. Изотерма адсорбции флуоресцеина на частицах полиэлектролитного комплекса адекватно описана в рамках модели Фрейндлиха. На основе данных тушения флуоресценции определены эффективные константы Штерна–Фольмера флуоресцеина с хитозаном и комплексом к-каррагинан–хитозан и показано, что связывание наномаркера с биополимерами осуществляется за счет разных механизмов взаимодействия.

*Ключевые слова:* флуоресцеин, хитозан, каррагинан, полиэлектролитный комплекс, адсорбция, УФ-спектроскопия, тушение флуоресценции, константы Штерна–Фольмера

DOI: 10.31857/S0023291224030074, EDN: BMEZGL

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в биомедицинскую практику все активнее внедряется тераностика – подход, объединяющий лечение и диагностику различных заболеваний для терапии под визуальным контролем и раннего прогнозирования курса лечения. Системы доставки лекарственных средств для целей тераностики призваны решать двойную задачу: обеспечивать как визуализацию больных тканей, так и лечение контролируемым высвобождением активных лекарственных компонентов. Особенно такой подход перспективен для разработки и применения систем доставки токсичных препаратов для химиотерапии, а также антибиотиков и других сильнодействующих лекарственных средств [1–3].

В современной научной литературе увеличивается количество публикаций по использованию различных наномаркеров или меток для биодиагностики и биовизуализации (органических люминофоров, полупроводниковых квантовых точек, наноразмерных углеродных точек), что является отражением растущего интереса к этому типу соединений [4–6]. Ксантоновый краситель флуоресцеин (ФЛЦ) является примером pH-индикатора,

дианион-анионное равновесие которого приходится на физиологический диапазон pH, что обуславливает его привлекательность для использования в качестве внутриклеточного pH-зонда [5]. Флуороновые красители широко применяются в медицине в качестве флуоресцентных маркеров для исследования биологических объектов, контрастных агентов, в фотодинамической терапии, для диагностики и лечения раковых опухолей на поверхности кожи [7–9].

Особая роль в разработке систем доставки лекарственных средств отводится нано- и микроконтейнерам на основе биополимеров различной химической природы (полипептидов, полисахаридов). Аминопалисахарид хитозан (ХТЗ), получаемый из панцирьсодержащего сырья гидробионтов хитина, отличается биосовместимостью, бактериостатичностью, способностью к биодеградации и усилению регенеративных процессов при заживлении ран [10–12]. Наличие в структуре макромолекул ХТЗ гидроксильных, amino- и ацетамидных групп определяет его полиэлектролитные свойства. Способность ХТЗ к комплексообразованию с различными органическими и неорганическими

соединениями обеспечивает возможность его взаимодействия с анионными полиэлектролитами в водных растворах с образованием полиэлектролитных комплексов (ПЭК) [13–15]. Среди полисахаридов анионной природы важное место занимают каррагинаны (КРГ) – высокомолекулярные линейные сульфатированные гидрофильные полисахариды красных водорослей [16, 17].

Комплексы КРГ с ХТЗ вызывают повышенный интерес, поскольку данные полисахариды содержат в своем составе функциональные группы разной полярности, и, следовательно, появляется возможность управления распределением центров связывания на биополимерах с органическими красителями. Интерес к исследованиям совместных систем на основе красителей и водорастворимых биополимеров обусловлен и другими причинами: флуороновые красители можно использовать в качестве флуоресцентных наномаркеров для биовизуализации, а также данные красители могут выступать в качестве модельных объектов отрицательно заряженных лекарственных веществ. Сочетание фотофлуоресцентных свойств флуоресцеина и биоактивных свойств ПЭК на основе природных полисахаридов делает такие системы перспективными материалами для создания мультифункциональных диагностических и терапевтических носителей.

Ранее нами были получены сферогели на основе ПЭК альгината кальция и хитозана для иммобилизации антибиотика цефотаксима, для которого в настоящее время еще не разработана непарентеральная лекарственная форма. Было показано, что определяющее влияние на эффективность инкапсулирования антибиотика и фармакокинетические профили его высвобождения в различных средах оказывает взаимодействие цефотаксима с полимерной матрицей [18, 19]. Поэтому неотъемлемой частью разработки новых систем доставки лекарственных средств для целей тераностики является изучение механизма межмолекулярного взаимодействия между всеми компонентами системы.

Цель работы заключалась в изучении связывания флуоронового красителя флуоресцеина с полиэлектролитным комплексом на основе хитозана и каррагинана в водных средах и выявлении характера влияния добавок биополимеров на спектрально-флуоресцентные характеристики красителя.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве полимерных объектов исследования использовали полисахариды, проявляющие в водных растворах полиэлектролитные свойства – гидрохлорид хитозана (ММ 38700, степень деацетилирования 80% (ЗАО “Биопрогресс”)) и к-каррагинан (“Molecularmeal”). Краситель ксантенового ряда ФЛЦ применяли в виде динатриевой соли

(торговое название “Уранин А”, “Русхим”). При приготовлении растворов в качестве растворителей использовали бидистиллированную воду (рН 7.0), водные растворы 6.0 мМ уксусной кислоты (рН 5.6) и  $10^{-2}$  М HCl (рН 2.0). Бидистиллированную воду получали на установке “Бидистиллятор стеклянный БС” (ПАО “Химлаборприбор”), которая работает по принципу двойной перегонки воды. Чистоту воды контролировали по величине удельной электропроводности, которая составляла 1.0–3.0 мкСм/см.

Синтез полиэлектролитных комплексов КРГ–ХТЗ проводили путем смешивания водного раствора КРГ с концентрацией  $10^{-2}$  М с раствором ХТЗ концентрацией  $10^{-2}$  М в 6.0 мМ растворе уксусной кислоты. Подбор исходных концентраций противоположно заряженных полиэлектролитов осуществлен на основании результатов ранее проведенных исследований по формированию ПЭК на основе хитозана [18]. рН полученного раствора ХТЗ составлял 5.6. Состав смесей полиэлектролитов выражали в виде отношения мольных концентраций к-каррагинана и хитозана [КРГ]:[ХТЗ] (моль : моль) и изменяли его от 1:9 до 9:1. Полученные смеси интенсивно перемешивали на магнитной мешалке 1 ч и выдерживали в течение суток при комнатной температуре. Образовавшиеся частицы ПЭК отделяли от непрореагировавших исходных полимеров центрифугированием в течение 5 мин при 3000 об/мин.

Средний размер частиц в исследуемых системах и  $\zeta$ -потенциал поверхности частиц определяли методом динамического рассеяния света на анализаторе размера частиц серии Zetasizer Nano-ZS (“Malvern Instruments Ltd.”), оснащенном гелий-неоновым лазером (633 нм, 4 мВт). Угол светорассеяния составлял  $173^\circ$ . Графическую интерпретацию результатов измерения получали с помощью программного обеспечения “DTS Application Software” компании Malvern Instruments для работы под управлением операционной системы Windows®. При анализе автокорреляционной функции использовали приближение твердых сферических частиц. Определение  $\zeta$ -потенциала в водных системах проводили методом электрофоретического рассеяния света с применением технологии МЗ-PALS (использование быстро и медленно переменного электрического поля наряду с фазовым и частотным анализом рассеянного света). Перед выполнением измерений образцы фильтровали через фильтры Millipore с мембраной Durapore PVDF и диаметром пор 0.45 мкм. Для каждого образца проводили 3 серии измерений по 10 измерений в каждой. Ошибки измерений размера и  $\zeta$ -потенциала частиц составили  $\pm 2\%$  и  $\pm 0.12$  мВ соответственно. Для оценки размера и морфологии частиц комплекса ФЛЦ с ХТЗ использовали люминесцентный микроскоп ВХ-43 “Olympus”.

Удельную электропроводность и величину рН смешанных водных растворов полиэлектролитов определяли с помощью кондуктометра–рН-метра SevenMulti dual meter рН / conductivity (“Mettler Toledo”).

ИК-спектры исходных образцов полиэлектролитов, флуоресцеина и продуктов их взаимодействия получали на Фурье-спектрометре ALPHA-T S/N102706 (“Bruker”) в спектральном диапазоне 4000–375 см<sup>-1</sup> с разрешением 4 см<sup>-1</sup>. Комплексы выделяли из растворов, высушивали и измельчали до тонких порошков массой 0.5–1 г. Порошки перемешивали с бромидом калия массой 100 мг и спрессовывали в тонкую пластину. Отнесение характеристических полос проводили по справочным материалам<sup>1</sup>.

Межмолекулярные взаимодействия между красителем, ХТЗ и ПЭК на его основе в процессе их связывания (адсорбции) изучали спектральными методами.

Спектры поглощения растворов красителя с добавлением ХТЗ и ПЭК получали на сканирующем двухлучевом спектрофотометре “Lambda 35” (“Perkin Elmer Instrumental”). При измерениях использовали кварцевые кюветы объемом 3 см<sup>3</sup>. Кювету сравнения заполняли дистиллированной водой. Регистрацию электронных спектров растворов производили в интервале длин волн 400–600 нм. Обработку спектров проводили при помощи программного обеспечения UV WinLab. В исходный раствор красителя с варьируемой в интервале 20–100 мкг/мл концентрацией объемом 5 мл добавляли раствор ХТЗ (25 мМ) объемом 5 мл, тщательно перемешивали на магнитной мешалке и выдерживали в течение 10 мин перед измерениями.

Для проведения спектральных измерений растворов ФЛЦ в присутствии частиц ПЭК образцы готовили следующим образом. К растворам красителя с концентрациями от 20 до 100 мкг/мл объемом 5 мл добавляли 5 мл коллоидного раствора ПЭК с определенным соотношением концентраций [КРГ]:[ХТЗ]. Перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение 1 часа для достижения равновесия сорбции – десорбции. Осаждение частиц ПЭК с адсорбированным красителем проводили центрифугированием в течение 10 мин при 3000 об/мин.

Для нахождения удельной концентрации адсорбированного красителя ( $q_e$ ) и равновесной концентрации неадсорбированного ФЛЦ ( $C_e$ ) использовали следующее уравнение:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}, \quad (1)$$

где  $C_0$  – начальная концентрация красителя;  $V$  – объем раствора;  $m$  – масса адсорбента.

Равновесную концентрацию ФЛЦ в растворе  $C_e$  определяли по величине оптической плотности при длине волны 490 нм с использованием калибровочной зависимости. В предварительных исследованиях было установлено, что зависимость оптической плотности от концентрации ФЛЦ подчиняется закону Бугера–Ламберта–Бера при длине волны 490 нм в диапазоне концентраций 10–50 мкг/мл. Удельный коэффициент экстинкции для ФЛЦ в воде составил 228.7 л/г·см.

Анализ изотерм адсорбции ФЛЦ на частицах ПЭК проводили в рамках моделей Ленгмюра [20] и Фрейндлиха [21]. Модель однослойной адсорбции Ленгмюра описывается уравнением:

$$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}, \quad (2)$$

где  $q_m$  – адсорбционная емкость монослоя;  $K_L$  – константа связывания.

С использованием изотермы Ленгмюра находили безразмерный параметр адсорбционного равновесия  $R_L$ :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_{\max}}, \quad (3)$$

где  $C_{\max}$  – наибольшая начальная концентрация адсорбата.

Параметр  $R_L$  указывает на тип адсорбции, который в зависимости от выбранного диапазона концентраций адсорбата может быть необратимый ( $R_L = 0$ ), благоприятный ( $0 < R_L < 1$ ), неблагоприятный ( $R_L > 1$ ) [22].

Адсорбцию красителя на гетерогенной поверхности адсорбента ПЭК описывали также моделью Фрейндлиха:

$$q_e = K C_e^{1/n}, \quad (4)$$

где  $K$  – константа адсорбции Фрейндлиха;  $n$  – параметр, указывающий на степень неоднородности поверхности адсорбента.

Спектры флуоресценции ФЛЦ в присутствии ХТЗ и ПЭК получали на сканирующем спектрофлуориметре “ Cary Eclipse” фирмы “Varian”. В растворы красителя с концентрацией 3 мкМ объемом 5 мл добавляли от 0.1 до 0.5 мл раствора ХТЗ (концентрация 50 мМ) или ПЭК с такой же концентрацией ХТЗ. Длина волны возбуждения составляла 440 нм. Регистрацию спектров возбуждения производили в интервале длин волн от 450 до 650 нм. Константы связывания красителя с ХТЗ и ПЭК определяли на основе данных тушения флуоресценции. Динамическое тушение

<sup>1</sup> Тарасевич Б. Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М.: МГУ, 2012. С. 14–27.

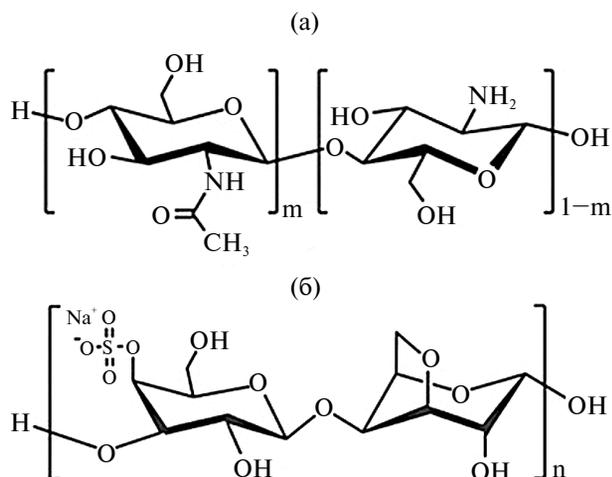


Рис. 1. Структурные формулы повторяющихся звеньев ХТЗ (а) и κ-КРГ (б).

флуоресценции описывали уравнением Штерна – Фольмера [23]:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K[Q], \quad (5)$$

где  $F_0$  и  $F$  – интенсивности флуоресценции в отсутствие и присутствии тушителя;  $[Q]$  – концентрация тушителя;  $K$  – эффективная константа связывания красителя с полимером.

Устойчивость комплексов ФЛЦ–ХТЗ в водных растворах изучали методом мольных отношений [24]. Готовили исходные растворы ХТЗ и ФЛЦ с концентрацией  $10^{-4}$  М. В 10 мерных колб наливали по 2 мл раствора ХТЗ и от 0.5 до 8 мл ФЛЦ, затем доводили объем смеси водой до 10 мл. В соответствии с методом мольных отношений при постоянной концентрации ХТЗ и переменной концентрации ФЛЦ спектральные изменения для раствора красителя описывали уравнением:

$$\frac{[ХТЗ]}{A - A_0} = \frac{1}{\epsilon - \epsilon_0} + \frac{1}{((\epsilon - \epsilon_0) \cdot \beta_k \cdot [ФЛЦ])}, \quad (6)$$

где  $A$  и  $A_0$  – оптические плотности растворов в присутствии и отсутствии ХТЗ;  $[ХТЗ]$  – концентрация раствора хитозана, М;  $[ФЛЦ]$  – концентрация раствора флуоресцеина, М;  $\epsilon$  и  $\epsilon_0$  – молярные коэффициенты экстинкции комплекса и ФЛЦ;  $\beta_k$  – константа устойчивости комплекса,  $M^{-1}$ .

Константу устойчивости комплекса  $\beta_k$  рассчитывали способом Клотца [24] из графика зависимости  $[ХТЗ]/(A - A_0)$  от  $1/[ФЛЦ]$ .

Количество ФЛЦ, высвободившегося из полимерных носителей, рассчитывали по величине оптической плотности при длине волны 490 нм.

Высвобождение ФЛЦ проводили в условиях *in vitro* при температуре  $37^\circ$  в модельных средах желудочно-кишечного тракта (кислая среда желудка, pH 2.0; нейтральная среда тонкого кишечника, pH 7.0) и характеризовали величиной  $Q$ , которую определяли как отношение количества вещества  $m_t$ , высвободившегося из носителя к моменту времени  $t$ , к равновесному количеству вещества  $m_\infty$ :

$$Q = \frac{m_t}{m_\infty} \times 100. \quad (7)$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ХТЗ состоит преимущественно из остатков 2-амино-2-дезоксид-β-D-глюкопиранозы, связанных (1 → 4) связями (рис. 1а), κ-КРГ – из остатков дисахарида β-D-галактопиранозы и α-D-галактопиранозы, связанных соответственно (1 → 3) и (1 → 4) связями (рис. 1б). В соответствии с природой функциональных групп ХТЗ относится к слабым катионным полиэлектролитам, заряд которых зависит от pH раствора. κ-КРГ является сильным анионным сульфатированным полисахаридом, его заряд сохраняется постоянным во всем диапазоне pH [25]. В кислых растворах ХТЗ в присутствии отрицательно заряженных макромолекул КРГ происходит формирование ПЭК, высокая стабильность которого достигается за счет кооперативного характера межмолекулярных связей, возникающих между комплементарными макромолекулами (электростатические, ван-дер-ваальсовы и гидрофобные взаимодействия). Механизм образования придает полученным полимерным системам восприимчивость к незначительным изменениям внешних факторов [26]. Для эффективного электростатического взаимодействия макромолекулы полимеров должны находиться в растворе в ионизированном виде. В качестве значения pH, при котором аминогруппы ХТЗ протонированы и сульфатные группы КРГ заряжены отрицательно, было выбрано pH 5.6.

По изменению электропроводности смешанных растворов КРГ и ХТЗ судили о характере межмолекулярного взаимодействия полиэлектролитов (рис. 2). При смешении КРГ и ХТЗ наблюдается резкое уменьшение электропроводности растворов, что свидетельствует об электростатическом взаимодействии протонированных свободных аминогрупп ХТЗ и сульфатных групп КРГ. На изотерме электропроводности смесей полиионов имеется выраженный перегиб, указывающий на образование стехиометрического ПЭК с максимальным количеством ионных связей. В условиях проведения нашего эксперимента комплекс был обогащен звеньями каррагинана ( $[КРГ]:[ХТЗ] = 1.5$ ).

Методом динамического светорассеяния устанавливали характер изменения размера и ζ-потен-

циала частиц ПЭК в зависимости от состава смесей полиэлектролитов (табл. 1).  $\zeta$ -потенциал макромолекул ХТЗ в отсутствие полианиона имеет положительное значение. Введение КРГ в раствор ХТЗ приводит к закономерному снижению  $\zeta$ -потенциала поверхности частиц. В интервале составов смеси полиэлектролитов  $[\text{КРГ}] : [\text{ХТЗ}] = 1 \div 1.5$  отмечается полная нейтрализация противоположно заряженных групп хитозана и каррагинана в комплексе, что согласуется с кондуктометрическими данными. Дальнейший рост концентрации КРГ в смеси с ХТЗ приводит к перезарядке частиц ПЭК. В избытке либо одного, либо второго полиэлектролита значения  $\zeta$ -потенциала частиц находятся в диапазоне, необходимом для сохранения коллоидной стабильности суспензии ПЭК.

В области средних составов комплекса электростатическое связывание приводит к гидрофобизации частиц ПЭК и изменению их размера. Диаметр частиц ХТЗ составляет 142 нм. Учитывая, что теоретически рассчитанный радиус идеальной полимерной цепи данного полисахарида лежит в пределах 5–15 нм [27], следует сделать вывод о том, что частицы такого размера представляют собой ассоциаты макроцепей. С добавлением КРГ размер частиц значительно уменьшается, что особенно ярко проявляется после перезарядки ПЭК. Компактизация частиц комплекса, по-видимому, обусловлена конформационными изменениями макромолекул и распадом их ассоциатов. При четырехкратном избытке КРГ можно предположить, что в состав ПЭК входят отдельные макромолекулы полиэлектролитов.

Ионное состояние флуоресцеина в водных растворах зависит от рН. При значениях рН < 5.5 ФЛЦ заряжен слабо положительно, в области рН 5.5–6.8 краситель находится в нейтральной форме. При значениях рН 6.8–8.0 ФЛЦ заряжен слабо отрицательно и является моноанионом, а при более высоких рН находится в виде дианиона с высоким отрицательным зарядом [28]. Основную роль во взаимодействии ФЛЦ с ХТЗ играет электростатический механизм связывания карбоксильных групп красителя (ФЛЦ диссоциирует преимущественно по карбоксильной группе) и протонированных аминогрупп ХТЗ. Дополнительный вклад могут вносить диполь-дипольные взаимодействия полярных амино- и гидроксильных групп ХТЗ с ксантоновым трициклом красителя, а также гидрофобные взаимодействия глюкозаминных звеньев полисахарида с неполярными фрагментами молекул красителя.

По данным метода динамического светорассеяния (табл. 2), в смешанных растворах ФЛЦ и ХТЗ формируются высоко ассоциированные частицы, размеры которых превышают размер частиц исходного полисахарида примерно на 300–550 нм. Образовавшиеся частицы были визуализированы с помощью люминесцентной микроскопии.

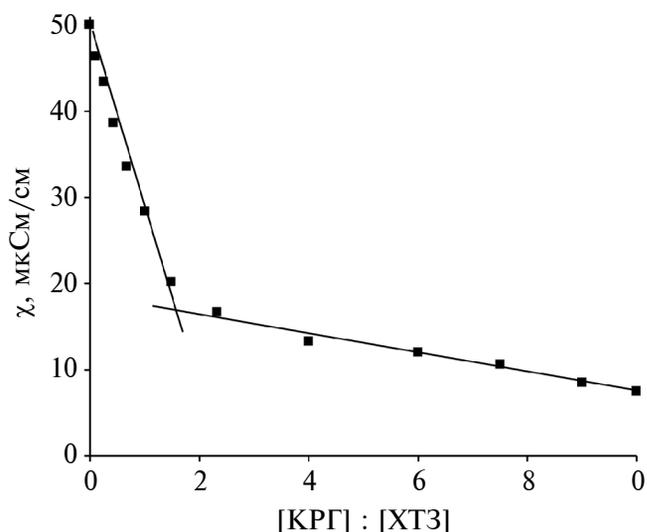


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводимости смесей КРГ и ХТЗ от их состава  $[\text{КРГ}] : [\text{ХТЗ}]$ .

Таблица 1. Размер и  $\zeta$ -потенциал частиц ПЭК КРГ–ХТЗ

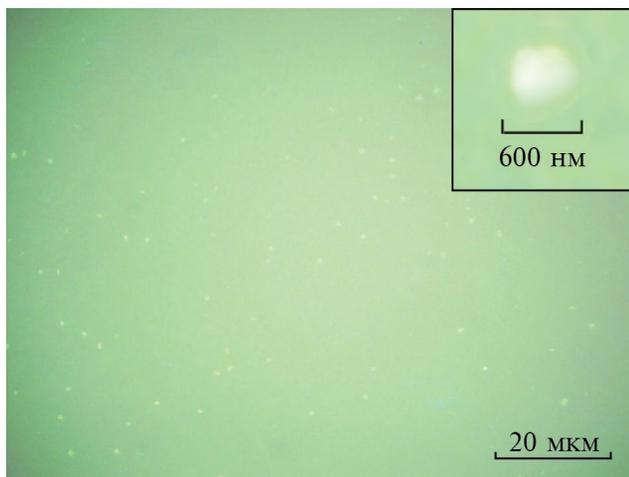
Отношение концентраций $[\text{КРГ}] : [\text{ХТЗ}]$ , моль : моль	Размер $d$ , нм	$\zeta$ -потенциал, мВ
0	$141.7 \pm 2.8$	+29.5
0.25	$122.5 \pm 2.5$	+17.4
0.43	$105.7 \pm 2.1$	+11.5
1.0	$91.3 \pm 1.8$	+8.2
1.5	$50.2 \pm 1.0$	–8.0
2.33	$43.5 \pm 0.1$	–19.7
4.0	$34.8 \pm 0.1$	–29.7

Таблица 2. Размер и  $\zeta$ -потенциал частиц ФЛЦ–ХТЗ\*

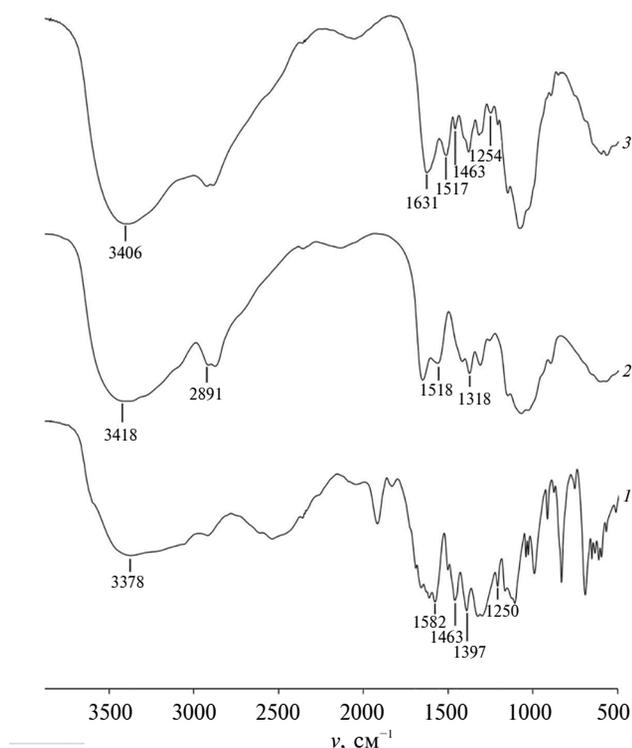
Образец	Размер $d$ , нм	$\zeta$ -потенциал, мВ
ХТЗ	$140.2 \pm 2.8$	+30.1
ФЛЦ–ХТЗ (рН 2.0)	$430.4 \pm 8.6$	+17.0
ФЛЦ–ХТЗ (рН 5.6)	$598.6 \pm 12.0$	+15.2
ФЛЦ–ХТЗ (рН 7.0)	$708.3 \pm 14.2$	+7.4

\* Концентрации компонентов в смеси:  $c_{\text{ФЛЦ}} = 20$  мкг/мл,  $c_{\text{ХТЗ}} = 12.5$  мМ

На рис. 3 в качестве примера приведено изображение частиц ФЛЦ–ХТЗ при рН 5.6. Как видно, результаты по определению размеров частиц согласуются с данными, полученными методом динамического светорассеяния. С изменением рН



**Рис. 3.** Изображения частиц ФЛЦ–ХТЗ при pH 5.6, полученные на люминесцентном микроскопе ( $c_{\text{ФЛЦ}} = 20$  мкг/мл,  $c_{\text{ХТЗ}} = 12.5$  мМ).



**Рис. 4.** ИК-спектры ФЛЦ (1), ХТЗ (2) и комплекса ФЛЦ–ХТЗ (3), выделенного из водного раствора при pH 5.6.

среды размер частиц увеличивается, что указывает на различия адсорбционной емкости полимера по отношению к ФЛЦ в зависимости от значений pH.  $\zeta$ -потенциал частиц ФЛЦ–ХТЗ составляет менее 30 мВ, что свидетельствует о недостаточной

электростатической стабилизации водной суспензии. Наиболее эффективное связывание ФЛЦ хитозаном за счет электростатического взаимодействия отмечается при pH 7.0, т.е. в той области, где функциональные группы красителя и полиэлектролита имеют слабые противоположные заряды.

Константа устойчивости комплекса ФЛЦ–ХТЗ  $\beta_k$ , найденная методом мольных отношений, в растворе с pH 2.0 составила  $6.5 \cdot 10^6$  л·моль<sup>-1</sup>, с pH 5.6– $4.0 \cdot 10^5$  л·моль<sup>-1</sup>, с pH 7.0– $2.1 \cdot 10^5$  л·моль<sup>-1</sup>. Константа устойчивости комплексов в слабокислой и нейтральной средах  $\beta_k < 10^6$ , что характеризует их как комплексы низкой устойчивости. Следует отметить, что наименьшей устойчивостью обладает комплекс при pH 7.0.

Для подтверждения комплексообразования ФЛЦ с ХТЗ проведено исследование структуры образцов исходных компонентов и комплекса методом ИК-спектроскопии (рис. 4).

В спектре ФЛЦ имеется полоса поглощения  $3700\text{--}3000$  см<sup>-1</sup> с максимумом при  $3378$  см<sup>-1</sup>, характерная для валентных колебаний гидроксильных групп. ИК-спектр образца не содержит признаков лактонной структуры, так как отсутствуют полосы поглощения в области  $1800\text{--}1600$  см<sup>-1</sup>, относящиеся к валентным колебаниям карбонильной группы лактона. Полосы карбоксилат-аниона  $\text{COO}^-$  ( $1582$ ,  $1463$ ,  $1397$  см<sup>-1</sup>), по-видимому, перекрываются поглощением ароматических колец. Присутствует полоса  $1250$  см<sup>-1</sup>, соответствующая валентным колебаниям связи C–O в фенольной группе. В спектре ХТЗ наблюдаются характерные для полисахаридов полосы поглощения:  $\nu_{\text{O-H}}$ ,  $\nu_{\text{N-H}}$  (полоса поглощения с максимумом при  $3418$  см<sup>-1</sup>),  $\nu_{\text{C-H}}$  (полоса поглощения  $3000\text{--}2800$  см<sup>-1</sup> с максимумом при  $2891$  см<sup>-1</sup>),  $\nu_{\text{C-C}}$ ,  $\nu_{\text{C-O}}$  пиранозных колец (полоса поглощения  $1200\text{--}1000$  см<sup>-1</sup>). В спектре имеются полосы в интервале, характерном для амидных групп  $\delta_{\text{NH}_2}$  ( $1650\text{--}1300$  см<sup>-1</sup>). Наличие полос поглощения  $1318$  см<sup>-1</sup> и  $1518$  см<sup>-1</sup> подтверждает высокую степень деацетилирования образца ХТЗ и его катионную форму, обусловленную  $\text{NH}_3^+$ -группами. Положение полос поглощения индивидуальных образцов красителя и ХТЗ согласуется с опубликованными данными [28, 29].

В ИК-спектре продукта взаимодействия ФЛЦ с ХТЗ появляются полосы при  $1631$  см<sup>-1</sup> (деформационные колебания  $\text{NH}_2$ -группы) и  $1517$  см<sup>-1</sup> ( $\text{NH}_3^+$ -группы). Отмечаются полосы  $1463$  и  $1254$  см<sup>-1</sup>, свидетельствующие о присутствии в структуре карбоксилат-анионов и фенольных гидроксильных групп красителя. Можно предположить, что отмеченные изменения в спектре вызваны ионным взаимодействием функциональных групп ФЛЦ и ХТЗ. Наблюдается также сдвиг полос поглощения в области валентных колебаний O–H- и N–H-связей (максимум при  $3406$  см<sup>-1</sup>) и увеличение их

интенсивности, что указывает на образование водородных связей между функциональными группами компонентов.

Далее связывание флуоресцеина с ХТЗ и комплексом КРГ–ХТЗ изучали на основе анализа изменений спектров поглощения и флуоресценции красителя при добавлении биополимеров. В электронном спектре водного раствора ФЛЦ (рис. 5, кривая 1) при pH 7.0 присутствует интенсивная полоса поглощения 490 нм и перегиб в районе 470 нм, что отвечает существованию красителя в растворе в форме дианиона  $R^{2-}$  и согласуется с литературными данными [28]. Спектр поглощения ФЛЦ, связанного с ХТЗ (кривая 2), существенно отличается от спектра раствора красителя – с добавлением ХТЗ (сам полиэлектролит в данной области не поглощает), появляется широкая полоса с двойным максимумом в области 455–475 нм и плечом при 425 нм, что характерно для анионной формы  $HR^-$  ФЛЦ в воде. Причиной такого изменения в спектре ФЛЦ, по-видимому, является присутствие в растворе различных ионных свободных и связанных форм красителя. Похожее по характеру спектральные изменения красителя наблюдаются и в результате его адсорбции на частицах ПЭК.

С целью изучения равновесного процесса адсорбции красителя на частицах комплекса КРГ–ХТЗ были получены изотермы сорбции. Удельную концентрацию адсорбированного ФЛЦ  $q_e$  находили по уравнению (1) с учетом характеристик приготовленных растворов. Равновесную концентрацию ФЛЦ  $C_e$  определяли спектрофотометрически после удаления из раствора частиц ПЭК с адсорбированным красителем центрифугированием. В таблице 3 представлены результаты математической обработки экспериментальной изотермы адсорбции ФЛЦ из водного раствора на частицах ПЭК с помощью уравнений Ленгмюра (2) и Фрейндлиха (4).

Константа сорбционного равновесия  $K_L$  в уравнении Ленгмюра характеризует химическое сродство сорбата к сорбенту – чем сильнее это взаимодействие, тем больше константа сорбционного равновесия. Сродство между ФЛЦ и частицами ПЭК оценивали по величине безразмерного параметра адсорбционного равновесия  $R_L$ , рассчитанного с использованием константы связывания уравнения Ленгмюра  $K_L$  (3). По значению параметра  $R_L$  можно сделать вывод, что условия для сорбционного процесса ФЛЦ на частицах комплекса КРГ–ХТЗ благоприятны.

Модель изотермы Фрейндлиха широко используется для описания адсорбции растворенного вещества из раствора на гетерогенной поверхности и предполагает, что, в первую очередь, заполняются сорбционные центры с более сильной связывающей способностью и прочность связывания

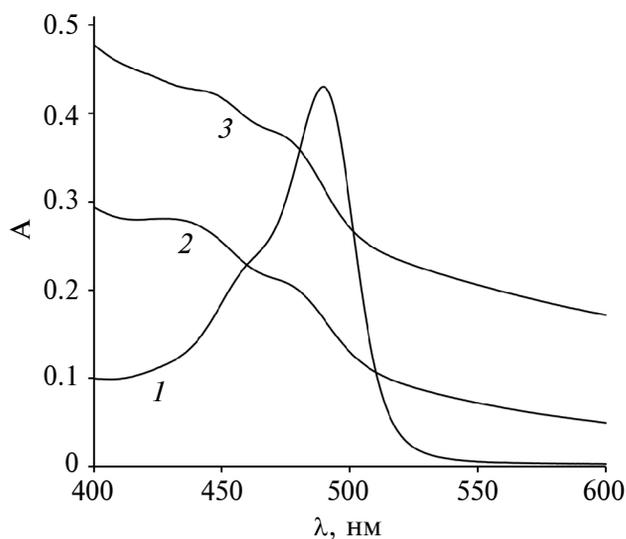


Рис. 5. Спектры поглощения растворов ФЛЦ (1) в присутствии ХТЗ (2) и ПЭК (3) ( $c_{\text{ФЛЦ}} = 20$  мкг/мл,  $c_{\text{ХТЗ}} = 12.5$  мМ, отношение концентраций в ПЭК [КРГ]:[ХТЗ] = 1.5, pH 7.0).

уменьшается с увеличением степени заполнения поверхности сорбента. Параметр  $n$  в уравнении Фрейндлиха характеризует интенсивность сорбционного процесса и распределение активных центров. Если  $n < 1$ , энергия связей возрастает, при  $n > 1$  энергия связи сорбент–сорбат уменьшается по мере заполнения поверхности, в случае  $n = 1$  все сорбционные центры эквивалентны [21]. В нашем случае  $n > 1$ , следовательно, заполнение поверхности ПЭК приводит к уменьшению энергии связи между ФЛЦ и комплексом.

Как видно из табл. 3, модель адсорбции Фрейндлиха дает лучшую сходимость с экспериментальными результатами сорбции ФЛЦ на частицах ПЭК, о чем говорят более высокие коэффициенты корреляции, полученные при линеаризации экспериментальной изотермы по модели Фрейндлиха по сравнению с моделью Ленгмюра. Следует отметить, что адсорбция ФЛЦ на частицах ПЭК на основе ХТЗ и КРГ в целом невелика.

В работе [4] при изучении адсорбции ФЛЦ и его галогенпроизводных (эозина и эритрозина) на комплексах ХТЗ–хондроитинсульфат и ХТЗ–гиалуронат не удалось спектральными методами выявить связывание ФЛЦ с ПЭК в изученном диапазоне концентраций в отличие от сорбции эозина и эритрозина, что авторами объяснено различиями в эффективности диполь–дипольных и гидрофобных взаимодействий ФЛЦ с ПЭК по сравнению с его галогензамещенными производными.

На следующей стадии работы изучалось тушение флуоресценции ФЛЦ в присутствии ХТЗ

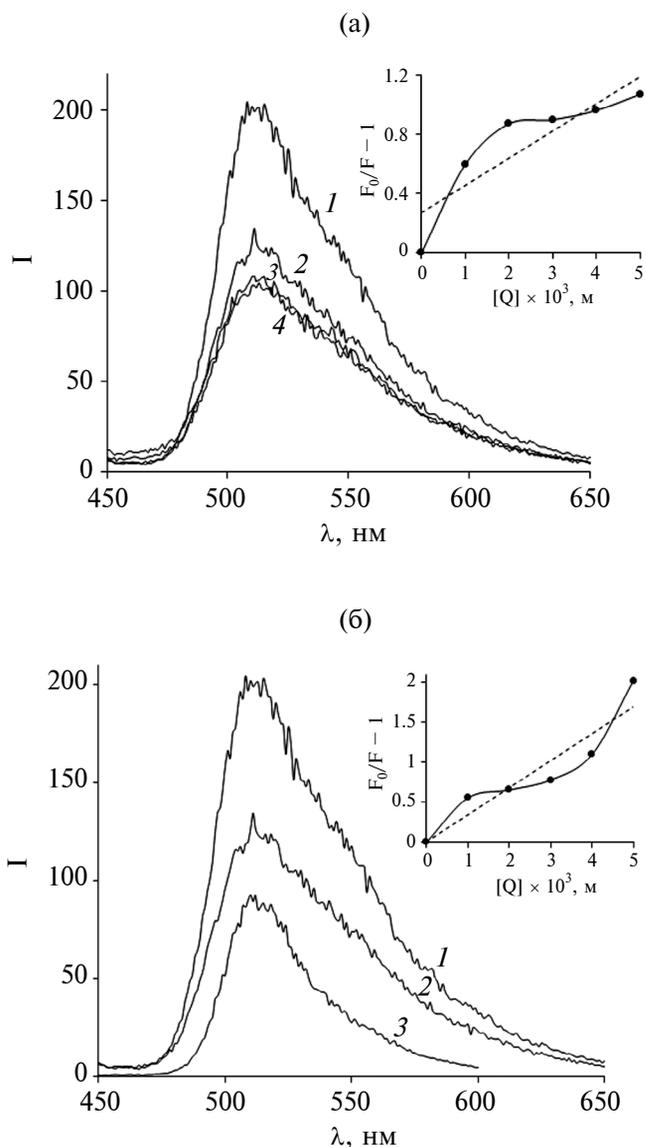
**Таблица 3.** Константы изотерм адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха флуоресцеина на частицах ПЭК КРГ–ХТЗ\*

Константы изотермы адсорбции Ленгмюра			
$q_m$ , мг/г	$K_L$ , л/мг	$R_L$	$R^2$
1.64	0.51	0.99	0.891
Константы изотермы адсорбции Фрейндлиха			
$K$ , л/мг	$1/n$	$n$	$R^2$
0.0113	0.87	1.15	0.997

\* Отношение концентраций полиэлектролитов в ПЭК [КРГ]:[ХТЗ] = 1.5

и ПЭК для нахождения констант связывания по уравнению Штерна – Фольмера (5). На рис. 6а представлены спектры флуоресценции раствора ФЛЦ (кривая 1) и растворов красителя постоянной концентрации с различными добавками ХТЗ (кривые 2–4) при рН 7.0. Раствор ФЛЦ обладает желто-зеленой люминесценцией, имеет эмиссию при 510 нм, что делает его хорошим наномаркером для визуализации процессов в организме человека. Форма спектров флуоресценции красителя и положение максимума не изменяются при введении ХТЗ. Однако отмечается снижение интенсивности флуоресценции ФЛЦ, что объясняется межмолекулярными взаимодействиями молекул красителя с макромолекулами ХТЗ. На рис. 6б в качестве примера приведено сравнение тушения флуоресценции ФЛЦ добавлением ХТЗ определенной концентрации и ПЭК КРГ–ХТЗ с такой же концентрацией ХТЗ. Как видно из рисунка, в присутствии комплекса наблюдается еще более интенсивное тушение флуоресценции красителя по сравнению с добавками ХТЗ.

По полученным спектрам флуоресценции ФЛЦ в растворах с различными концентрациями ХТЗ и ПЭК построены зависимости в координатах уравнения Штерна – Фольмера  $F_0/F - 1$  от  $[Q]$  (вставки на рис. 6а и 6б). График зависимости  $F_0/F - 1$  от  $[Q]$  представляет собой прямую линию с наклоном  $K$  в случае одного механизма взаимодействия красителя с биополимером, а при наличии нескольких механизмов связывания наномаркера наблюдаются отклонения от линейности [9]. Видно, что зависимости  $F_0/F - 1$  от  $[Q]$  при тушении флуоресценции ФЛЦ как хитозаном, так и ПЭК имеют отклонения от линейности, что указывает на различные механизмы связывания ФЛЦ с ХТЗ и ПЭК при рН 7.0. Эффективные константы связывания красителя с ХТЗ и ПЭК (усредненно учитывающие все механизмы связывания) равны  $186 \text{ M}^{-1}$  и  $340 \text{ M}^{-1}$  соответственно. На основании



**Рис. 6.** Спектры флуоресценции ФЛЦ (3 мкМ) (1) в растворах с различными концентрациями ХТЗ: 1 (2), 3 (3), 5 (4) мМ. Справа – тушение флуоресценции ФЛЦ добавлением ХТЗ,  $[Q]$  – концентрация ХТЗ (а); спектры флуоресценции растворов ФЛЦ (3 мкМ) (1) в присутствии ХТЗ (2) и ПЭК (3) ( $c_{\text{ХТЗ}} = 1 \text{ мМ}$ , отношение концентраций полиэлектролитов в ПЭК [КРГ]:[ХТЗ] = 1.5). Справа – тушение флуоресценции ФЛЦ добавлением ПЭК,  $[Q]$  – концентрация ПЭК (б). ( $\lambda_{\text{возб}} = 440 \text{ нм}$ , рН 7.0).

полученных данных можно сделать вывод о возможном более сильном взаимодействии красителя с комплексом КРГ–ХТЗ по сравнению с хитозаном. Вероятными причинами этого является усиление вторичных типов взаимодействия (гидрофобных, диполь-дипольных) молекул красителя с более гидрофобной поверхностью частиц комплекса. Адсорбционная емкость зависит также от

формы адсорбента – оптимальным соотношением между площадью поверхности и объемом частицы характеризуются частицы сферической формы. В работе [4] было показано, что адсорбционная емкость флуороновых красителей на сферических частицах ПЭК хитозана имеет большее значение по сравнению с молекулярным хитозаном, что достигается, по мнению авторов, за счет оптимальной площади и качества поверхности частиц ПЭК.

На заключительной стадии работы для моделирования высвобождения ФЛЦ (как модельного лекарственного вещества анионной природы) из полученных полимерных носителей в организме человека была проведена оценка количества выделившегося красителя при нахождении ПЭК КРГ–ХТЗ с иммобилизованным ФЛЦ в растворе 0.01 М HCl (кислая среда желудка) с последующим его перемещением в воду (нейтральная среда тонкого кишечника), что соответствует пути, который лекарственная форма проходит в желудочно-кишечном тракте. Обнаружено, что на динамику высвобождения ФЛЦ из комплекса рН среды оказывает значительное влияние. Кинетическая кривая высвобождения ФЛЦ в кислой среде выходит на плато за 1 ч, в течение которого лекарственная форма, вводимая перорально, обычно остается в желудке человека, и при этом выделяется 16% красителя. Далее на протяжении 6 ч количество выделившегося ФЛЦ практически не изменялось. В модельной среде с рН 7.0 высвобождается основное содержание ФЛЦ (до 74%) в течение 4 ч. Различия в профилях высвобождения ФЛЦ в условиях физиологических сред организма человека обусловлены, по-видимому, изменением закономерностей межмолекулярных взаимодействий компонентов системы. В кислых средах низкая скорость высвобождения ФЛЦ может быть объяснена сильными электростатическими взаимодействиями противоположно заряженных полиэлектролитов и более высокой устойчивостью комплекса красителя с ХТЗ. При рН 7.0 происходит депротонирование аминокрупп ХТЗ, что ослабляет его взаимодействие как с КРГ, так и с ФЛЦ. Отмечается также уменьшение устойчивости комплекса ФЛЦ–ХТЗ. В целом можно сделать вывод о том, что в нейтральной среде наблюдается общее ослабление межмолекулярных взаимодействий в системе “КРГ–ХТЗ–ФЛЦ”, что и приводит к увеличению скорости высвобождения красителя из полимерных частиц.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе природных полисахаридов хитозана и к-каррагинана получены стабильные полиэлектролитные комплексы с размером от 35 до 142 нм, характеристики которых зависят от соотношения зарядов полиэлектролитов в комплексе. Сделано предположение, что механизм

адсорбции флуоресцеина в процессе связывания с хитозаном и комплексом к-каррагинан–хитозан может включать несколько типов взаимодействий: определяющее электростатическое взаимодействие, диполь-дипольные и гидрофобные взаимодействия. Показано, что эффективная константа связывания флуоресцеина с комплексом к-каррагинан–хитозан выше по сравнению с константой связывания для индивидуального хитозана. Установлено, что высвобождение флуоресцеина из полимерных носителей в условиях *in vitro* в среды, имитирующие биологические жидкости в организме человека при пероральной доставке, является рН-зависимым процессом. Таким образом, полиэлектролитные комплексы хитозана и к-каррагинана рассматриваются в качестве перспективных биосовместимых наноносителей для лекарственных средств анионной природы, детектирование которых можно осуществлять с помощью спектральных методов.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

### СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jain T., Kumar S., Dutta P.K. Teranostics: A way of modern diagnostics and the role of chitosan // J. Mol. Genet. Med. 2015. V. 9. № 1. P. e1000159. <https://doi.org/10.4172/1747-0862.1000159>
2. Wu X., Yang H., Yang W., Chen X., Gao J., Gong X., Wang H., Duan Y., Wei D., Chang J. Nanoparticle-based diagnostic and therapeutic systems for brain tumors // J. Mater. Chem. B. 2019. V. 31. № 7. P. 4734–4750. <https://doi.org/10.1039/C9TB00860H>
3. Wu Y., Zhang R., Tran H.D., Kurniawan N.D., Moonshi S.S., Whittaker A.K., Ta H.T. Chitosan nanococktails containing both ceria and superparamagnetic iron oxide nanoparticles for reactive oxygen species-related theranostics // ACS Applied Nano Materials. 2021. V. 4. № 4. P. 3604–3618. <https://doi.org/10.1021/acsnm.1c00141>
4. Slyusareva E., Gerasimova M., Plotnikov A., Sizykh A. Spectral study of fluorone dyes adsorption on chi-

- tosan-based polyelectrolyte complexes // *J. Colloid Interface Sci.* 2014. V. 417. № 1. P. 80–87.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.11.016>
5. *Aladesuyi O.A., Lebepe T.C., Maluleke R., Oluwafemi O.S.* Biological applications of ternary quantum dots: A review // *Nanotechnology Reviews.* 2022. V. 11. № 1. P. 2304–2319.  
<https://doi.org/10.1515/ntrev-2022-0136>
  6. *Yuan D., Wang P., Yang L., Quimby J.L., Sun Y.P.* Carbon “quantum” dots for bioapplication // *Exp. Biol. Med.* 2022. V. 247. № 4. P. 300–309.  
<https://doi.org/10.1177/15353702211057513>
  7. *Buck S.T.G., Bettanin F., Orestes E., Homem-de-Mello P., Imasato H., Viana R.B., Perussi J.R., da Silva A.B.F.* Photodynamic efficiency of xanthene dyes and their phototoxicity against a carcinoma cell line: A computational and experimental study // *J. Chem.* 2017. V. 2017. ID: 7365263.  
<https://doi.org/10.1155/2017/7365263>
  8. *Bongard R.D., Lepley M., Gastonguay A., Syrlybaeva R.R., Talipov M.R., Lipinski R.A.J., Leigh N.R., Brahmhatt J., Kutty R., Rathore R., Ramchandran R., Sem D.S.* Discovery and characterization of halogenated xanthene inhibitors of DUSP5 as potential photodynamic therapeutics // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2019. V. 375. P. 114–131.  
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.01.005>
  9. *Власова И.М., Власов А.А., Кулешова А.А., Гордеева Ю.А., Салецкий А.М.* Константы комплексообразования наномаркеров семейства флуоресцеина с бычьим сывороточным альбумином в водных растворах // *Журнал физ. химии.* 2020. Т. 94. № 1. С. 114–120.  
<https://doi.org/10.31857/S0044453720010343>
  10. *Zhao D., Yu S., Sun B., Gao S., Guo S., Zhao K.* Biomedical applications of chitosan and its derivative nanoparticles // *Polymers.* 2018. V. 10. № 4. P. 462–479.  
<https://doi.org/10.3390/polym10040462>
  11. *de Sousa Victor R., Marcelo da Cunha Santos A., Viana de Sousa B., de Araújo Neves G., Navarro de Lima Santana L., Rodrigues Menezes R.* A review on chitosan’s uses as biomaterial: Tissue engineering, drug delivery systems and cancer treatment // *Materials.* 2020. V. 13. № 21. P. 4995.  
<https://doi.org/10.3390/ma13214995>
  12. *Kou S.G., Peters L., Mucalo M.* Chitosan: A review of molecular structure, bioactivities and interactions with the human body and micro-organisms // *Carbohydr. Polym.* 2022. V. 282. P. 119132.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119132>
  13. *Краюхина М.А., Самойлова Н.А., Ямсков И.А.* Полиэлектrolитные комплексы хитозана: формирование, свойства и применение // *Успехи химии.* 2008. Т. 77. № 9. С. 854–869
  14. *Zhang W., Jin X., Li H., Zhang R., Wu C.* Injectable and body temperature sensitive hydrogels based on chitosan and hyaluronic acid for pH sensitive drug release // *Carbohydr. Polym.* 2018. V. 186. P. 82–90.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.01.008>
  15. *Quadrado R.F.N., Fajardo A.R.* Microparticles based on carboxymethyl starch/chitosan polyelectrolyte complex as vehicles for drug delivery systems // *Arab. J. Chem.* 2020. V. 13. № 1. P. 2183–2194.  
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.04.004>
  16. *Mahdavinia G.R., Mosallanezhad A., Soleymani M., Sabzi M.* Magnetic- and pH-responsive  $\kappa$ -carrageenan/chitosan complexes for controlled release of methotrexate anticancer drug // *Int. J. Biol. Macromol.* 2017. V. 97. P. 209–217.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.01.012>
  17. *Kumar R., Najda A., Duhan J.S., Kumar B., Chawla P., Klepacka J., Malawski S., Kumar Sadh P., Poonia A.K.* Assessment of antifungal efficacy and release behavior of fungicide-loaded chitosan-carrageenan nanoparticles against phytopathogenic fungi // *Polymers.* 2022. V. 14. № 1. P. 41.  
<https://doi.org/10.3390/polym14010041>
  18. *Шилова С.В., Миргалеев Г.М., Барабанов В.П.* pH-чувствительные микросферы альгината кальция, модифицированные хитозаном, для иммобилизации антибиотика цефотаксима // *Высокомолек. соед.* 2022. Т. 64А. № 5. С. 348–357.  
<https://doi.org/10.31857/S2308112022700109>
  19. *Миргалеев Г.М., Шилова С.В., Барабанов В.П.* Межмолекулярные взаимодействия цефотаксима с биополимером альгинатом натрия в водных растворах // *Журнал прикладной химии.* 2023. Т. 96. № 4. С. 350–357.  
<https://doi.org/10.31857/S0044461823040047>
  20. *Langmuir I.* The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids // *J. Am. Chem. Soc.* 1916. V. 38. № 11. P. 2221–2295.
  21. *Freundlich H.M.F.* Uber die adsorption in losungen // *J. Phys. Chem.* 1906. V. 57A. P. 385–470.
  22. *Hall K.R., Eagleton L.C., Acrivos A., Vermeulen T.* Pore- and solid-diffusion kinetics in fire-bed adsorption under constant-pattern conditions // *Ind. Eng. Chem. Fund.* 1966. V. 5. P. 212–223.
  23. *Лакович Дж.* Основы флуоресцентной спектроскопии. М.: Мир, 1986.
  24. *Ельчищева Ю.Б.* Спектрофотометрические методы анализа: учебное пособие. Пермь: ПГНИУ, 2023. С. 106–119.
  25. *Щипунов Ю.А.* Структура полиэлектролитных комплексов на примере гидрогелей хитозана с лямбда-каррагинаном // *Высокомолек. соед.* 2020. Т. 62А. № 1. С. 57–64.  
<https://doi.org/10.31857/S2308112020010101>
  26. *Галаев И.Ю.* “Умные” полимеры в биотехнологии и медицине // *Успехи химии.* 1995. Т. 64. № 5. С. 505–524.
  27. *Kulikov S., Tikhonov V., Blagodatskikh I., Bezrodnikh E., Lopatin S., Khairullin R., Philippova Y.,*

- Abramchuk S.* Molecular weight and pH aspects of efficacy of oligochitosan against methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA) // *Carbohydr. Polym.* 2012. V. 87. № 1. P. 545–550.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.08.017>
28. Пчедлов-Петросян Н.О. Флуоресцеиновые красители в растворах – хорошо изученные системы? // Вестник Харьковского национального университета. 2004. № 626. Химия. Вып. 11. № 34. С. 221–313.
29. *Brugnerotto J., Lizardi J., Goycoolea F.M., Argüelles-Monal W., Desbrières J., Rinaudo M.* An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization // *Polymer.* 2001. V. 42. № 8. P. 3569–3580.  
[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00713-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00713-8)

УДК 544.72

## ПАРАМЕТРЫ ПРЕДЕЛЬНО ТОНКОГО ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ЖИДКОГО АРГОНА

© 2024 г. В. С. Саввин<sup>1, \*</sup><sup>1</sup>Национальный исследовательский ядерный университет “Московский инженерно-физический институт”,  
Институт атомной энергетики, Студгородок, д. 1, Обнинск, 249040 Россия

\*e-mail: savvin-vs@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.11.2023

После доработки 20.12.2023

Принята к публикации 28.12.2023

Предложена методика расчета наименьшей возможной толщины поверхностного слоя однокомпонентной системы жидкость/насыщенный пар. Рассматривается модель слоя, однородного по отношению к тензору давления. Для жидкого аргона на линии насыщения в интервале от тройной точки до температур, близких к критической, рассчитаны наименьшая толщина поверхностного слоя и молярные объемы для частей поверхностного слоя, прилегающих к жидкой и паровой фазам. На примере сведений, взятых из литературных источников, показана возможность приведения данных о распределении вещества в поверхностном слое к параметрам предложенной модели.

**Ключевые слова:** поверхностный слой, поверхностное натяжение, жидкий аргон

**DOI:** 10.31857/S0023291224030085, **EDN:** BMEIPS

### ВВЕДЕНИЕ

Объектом рассмотрения в предлагаемой работе является двухфазная однокомпонентная система жидкость/пар с плоской поверхностью раздела. В качестве такой системы рассмотрен жидкий аргон в равновесии с насыщенным паром. Переход от одной фазы к другой происходит постепенно, благодаря чему возникает представление о поверхностном слое – неоднородной области, внутри которой не выполняется закон Паскаля. Поверхностное натяжение, измеряемая физическая величина, связано с тензором давления формулой Баккера [1]:

$$\sigma = \int_{-\infty}^{+\infty} [p_N - p_T(z)] dz, \quad (1)$$

где ось  $Z$  проведена вдоль нормали к поверхности раздела,  $p_N$  – нормальная составляющая тензора давления, равная гидростатическому давлению, создаваемому насыщенным паром,  $p_T(z)$  – тангенциальная составляющая тензора давления, отличная от  $p_N$  в области поверхностного слоя.

В ряде работ зону перехода исследуют экспериментально [2–9], теоретически [10–12] или с помощью компьютерного моделирования. Метод молекулярной динамики или метод Монте-Карло применяли, в частности, для моделирования

двухфазного равновесия в простых жидкостях [13–17]. В результате моделирования получают распределение вещества в переходной зоне.

Для интерпретации результатов, сравнения результатов между собой и наблюдения их зависимости от задаваемых условий требуется параметр, характерный для некоторой простой модели. Таким параметром может служить толщина поверхностного слоя. По определению [18], поверхностный слой для плоской поверхности раздела ограничен плоскостями с координатами  $z_1$  и  $z_2$ , расположенными в каждой из объемных фаз, но максимально близко между собой. В этом случае формула (1) приобретает вид

$$\sigma = \int_{z_1}^{z_2} [p_N - p_T(z)] dz \quad (2)$$

и толщина поверхностного слоя  $\tau = |z_2 - z_1|$ . Очевидно, что указанное условие является неопределенным, так как переход от одной фазы к другой происходит плавно, то есть для локализации поверхностного слоя необходимы дополнительные требования.

В работах А.И. Русанова (например, [19]) введены средние значения состава, молярных объема и энтропии, относящиеся ко всему поверхностному слою. Тем самым построена модель

однородного поверхностного слоя конечной толщины, то есть межфазный слой рассматривается как фаза. Модель однородного поверхностного слоя используется при анализе результатов исследования поверхностных свойств растворов [19–24].

Для поверхностного слоя растворов А.И. Русановым сформулирован принцип, аналогичный третьему закону Коновалова: вдали от критического состояния состав поверхностного слоя раствора изменяется симбатно составу жидкой фазы [19, 20, 25–27]. Критерий симбатности Русанова позволяет, в принципе, рассчитать минимально возможную толщину однородного поверхностного слоя и тем самым оценить справедливость результатов исследования поверхностного слоя экспериментальными методами, методами статистической механики или методами компьютерного моделирования. Подчеркнем, что минимальная толщина поверхностного слоя является параметром состояния реального слоя, подобно относительной адсорбции Гиббса, являющейся параметром для модели, в которой контактирующие фазы распространяются до геометрической разделяющей поверхности [28].

Целью представляемой работы является построение модели предельно тонкого поверхностного слоя однокомпонентной системы жидкость/насыщенный пар. Актуальность построения такой модели обусловлена возможностью описания состояния поверхности раздела фаз однокомпонентной системы параметрами модели и оценки справедливости результатов исследования поверхностного слоя различными методами. Объектом исследования служит система жидкий аргон/насыщенный пар.

#### МЕТОДИКА РАСЧЕТА НАИМЕНЬШЕЙ ТОЛЩИНЫ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ В ОДНОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ

Формулы (1) и (2) предполагают деформацию вещества поверхностного слоя в тангенциальном направлении по сравнению с нормальным. Выясним, какое давление следует приложить к жидкости, чтобы достичь заданного объема.

Энергию Гельмгольца жидкости в расчете на один моль представим, как сумму энергии невзаимодействующих атомов  $f_{id}$  и энергии взаимодействия, то есть потенциальной энергии  $u$ :

$$f = f_{id} + u. \quad (3)$$

Энергия Гельмгольца одного моля невзаимодействующих частиц равна

$$f_{id} = \text{const} - \frac{3}{2} RT \ln T - RT \ln v, \quad (4)$$

где  $v$  – молярный объем вещества при температуре  $T$ .

Выразим потенциальную энергию взаимодействия двух частиц с помощью потенциала Леннарда–Джонса

$$U(r) = \epsilon_0 \left[ \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right], \quad (5)$$

где  $r$  – расстояние между центрами частиц,  $\epsilon_0$  и  $r_0$  – постоянные. Так как  $r \sim \sqrt[3]{v}$ , то для потенциальной энергии одного моля взаимодействующих частиц выражение (5) примет вид

$$u(v) = \epsilon \left[ \left( \frac{v_0}{v} \right)^4 - 2 \left( \frac{v_0}{v} \right)^2 \right], \quad (6)$$

где  $\epsilon$  и  $v_0$  – постоянные. Поскольку давление может быть выражено как

$$p = - \left( \frac{\partial f}{\partial v} \right)_T, \quad (7)$$

то из выражений (3), (4), (6) и (7) получим

$$p(v) = \frac{RT}{v} + \frac{4\epsilon}{v_0} \left[ \left( \frac{v_0}{v} \right)^5 - \left( \frac{v_0}{v} \right)^3 \right]. \quad (8)$$

Для определения постоянных из формулы (8) выразим изотермическую сжимаемость

$$\beta_T = - \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = - \frac{1}{v(\partial p / \partial v)_T} = \left[ \frac{RT}{v} - \frac{4\epsilon}{v_0} \left( \frac{3v_0^3}{v^3} - \frac{5v_0^5}{v^5} \right) \right]^{-1}. \quad (9)$$

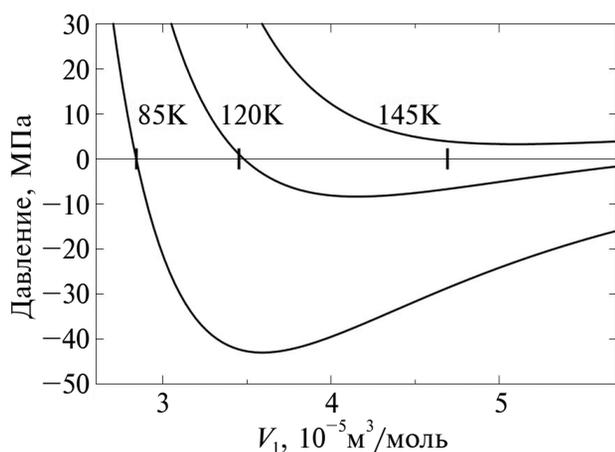
Подставим в (8) и (9) известные из опыта значения давления  $p_N$ , молярного объема жидкости  $v_1$  и изотермической сжимаемости  $\beta_T$  на линии насыщения при заданной температуре  $T$  и определим искомые постоянные  $\epsilon$  и  $v_0$ . Результаты расчета для аргона приведены в табл. 1. Для расчетов использованы данные [29, 30]. Зависимость  $p(v)$  при некоторых температурах показана на рис. 1.

Наименьшая толщина поверхностного слоя, согласно (2), реализуется при условии, что тангенциальная составляющая тензора давления  $p_T$  принимает наименьшее возможное значение, то есть при  $p_T = p_{\min}$ , где  $p_{\min}$  – минимальное возможное значение давления, существование которого при заданной температуре следует из (8) (рис. 1). Соответствующий поверхностный слой однороден относительно тензора давления, а толщина такого поверхностного слоя равна

$$\tau_{\min} = \frac{\sigma}{p_N - p_T}. \quad (10)$$

**Таблица 1.** Значения исходных параметров и постоянные уравнения (8)

$T, K$	$\sigma, \text{ мН/м}$	$p_N, 10^5 \text{ Па}$	$v_l, 10^{-5} \text{ м}^3 / \text{ моль}$	$\beta_T, 10^{-9} / \text{ Па}$	$\epsilon, \text{ кДж/моль}$	$v_0, 10^{-5} \text{ м}^3 / \text{ моль}$
85	13.12	0.7898	2.839	2.022	2.299	2.717
90	11.86	1.337	2.904	2.282	2.168	2.763
95	10.63	2.134	2.974	2.757	1.960	2.801
100	9.42	3.243	3.049	3.261	1.814	2.844
105	8.24	4.727	3.131	3.905	1.682	2.887
110	7.10	6.652	3.222	4.755	1.561	2.930
115	6.01	9.088	3.226	5.916	1.451	2.976
120	4.95	12.11	3.445	7.566	1.352	3.024
125	3.94	15.78	3.585	10.04	1.264	3.076
130	2.99	20.20	3.755	13.98	1.189	3.134
135	2.10	25.45	3.966	20.77	1.128	3.206
140	1.28	31.64	4.242	33.41	1.080	3.308
145	0.57	38.90	4.686	56.34	1.043	3.533



**Рис. 1.** Гидростатическое давление в жидком аргоне как функция молярного объема жидкого аргона при температурах 85, 120 и 145 К. Полужирные метки на оси абсцисс показывают значения молярного объема жидкого аргона при двухфазном равновесии жидкость–пар при соответствующей температуре.

По формуле (10) произведен расчет наименьшей возможной толщины поверхностного слоя жидкого аргона в широком интервале температур. Аргон в стабильном жидком состоянии существует от тройной точки при 83.81 К до критической точки при 150.86 К. Используются результаты измерений поверхностного натяжения жидкого аргона [31]. Необходимые для расчетов данные взяты из [30] и табл. 1. Результаты расчета показаны на рис. 2.

Наименьшая толщина поверхностного слоя составляет несколько атомных диаметров и растет по мере приближения к критической температуре.

Этой тенденции не соответствует точка, полученная для 145 К. Можно предположить, что наблюдаемое при 145 К отклонение от указанной закономерности обусловлено повышенной чувствительностью результатов расчета по формуле (10) к погрешностям измерений по мере приближения к критической температуре, когда и числитель, и знаменатель (10) стремятся к нулю.

### МОЛЯРНЫЙ ОБЪЕМ ВЕЩЕСТВА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ НАИМЕНЬШЕЙ ТОЛЩИНЫ

Рассматриваемая здесь модель однородного относительно тензора давления поверхностного слоя наименьшей толщины может быть полезна в том случае, если существует возможность приведения результатов исследований распределения вещества в межфазной области к параметрам этой модели. Для этого необходимы сведения о молярном объеме вещества поверхностного слоя.

При расчете молярного объема вещества поверхностного слоя учтем, что слой по сравнению с объемными фазами деформирован в тангенциальном направлении. Будем исходить из того, что среднее расстояние между атомами поверхностного слоя в тангенциальном направлении соответствует расстоянию между атомами при гидростатическом давлении, принятом в качестве тангенциального  $p_T$ .

Условием равновесия фаз является равенство давлений в жидкости и в паре. Из рис. 1 видно, что в области сосуществования фаз изобара пересечет изотерму  $p(v)$  дважды — в области жидкости и в области пара. При этом молярные объемы, соответственно и средние расстояния между атомами, в фазах разные. Нормальная составляющая

давления  $p_N$  в поверхностном слое равна давлению в жидкости и в паре. Исследования распределения вещества в поверхностном слое [2, 3, 10, 11, 13–17] показывают, что наблюдаются плавные переходы как со стороны жидкости, так и со стороны пара. Для учета этого факта естественно принять двузонную модель слоя: в одной части слоя средние расстояния между атомами в направлении нормали такие, как в жидкости, в другой – как в паре. Тогда молярные объемы в соответствующих частях поверхностного слоя равны

$$\begin{aligned} v_{ol} &= v_l^{1/3} v_T^{2/3}, \\ v_{ov} &= v_v^{1/3} v_T^{2/3}, \end{aligned} \quad (11)$$

где  $v_l$  и  $v_v$  – молярные объемы жидкости и пара,  $v_T$  – молярный объем, соответствующий тангенциальному давлению, то есть минимуму на кривой  $p(v)$  (рис. 1),  $v_{ol}$  и  $v_{ov}$  – молярные объемы частей поверхностного слоя, прилегающих к жидкости и пару, соответственно. При этом слой в целом является изотропным относительно тензора давления: в обеих частях слоя нормальная составляющая тензора давления  $p_N$  равна давлению в фазах, тангенциальная составляющая  $p_T$  равна минимальному давлению, определяемому уравнением (8) (рис. 1).

Температурный ход молярного объема вещества всех составляющих системы показан на рис. 3. Отношение молярного объема пара к молярному объему вещества прилегающей части поверхностного слоя изменяется от 39 при 85 К до 2.8 при 140 К.

Вещество жидкоподобной части поверхностного слоя имеет молярный объем, мало отличающийся от жидкости: отношение соответствующих величин изменяется от 1.17 до 1.08 в указанном интервале температур.

Быстрое температурное изменение отношения молярного объема пара к молярному объему вещества прилегающей части поверхностного слоя обусловлено в основном быстрым ростом плотности пара с ростом температуры. Согласно (11), указанное отношение равно

$$\eta = \frac{v_v}{v_{ov}} = \frac{v_v}{v_v^{1/3} v_T^{2/3}} = \left( \frac{v_v}{v_T} \right)^{2/3}. \quad (12)$$

С ростом температуры происходит быстрое уменьшение молярного объема пара (числитель дроби в скобках выражения (12)) – в десятки раз в рассматриваемом интервале температур (рис. 3). Молярный объем  $v_T$ , соответствующий тангенциальному давлению, то есть минимальному значению давления на изотерме молярного объема (рис. 1), имеет порядок, сравнимый с молярным объемом жидкости, и сравнительно медленно

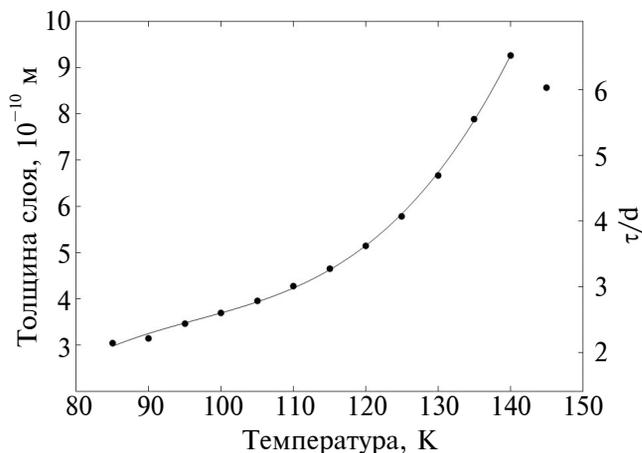


Рис. 2. Наименьшая толщина поверхностного слоя жидкого аргона в зависимости от температуры. На оси ординат слева толщина слоя выражена в ангстремах, справа – по отношению к расчетному значению диаметра атома аргона,  $d = 142$  пм [32], где в качестве такового принято удвоенное расстояние между атомным ядром и самой дальней из стабильных орбит электронов в электронной оболочке аргона.

растет с температурой. В итоге наблюдается быстрое уменьшение значения (12) с ростом температуры. Для жидкоподобной части поверхностного слоя отношение  $v_{ol}/v_l$  мало изменяется с температурой, сравниваемые величины имеют один и тот же порядок и слабо зависят от температуры (рис. 1, рис. 3).

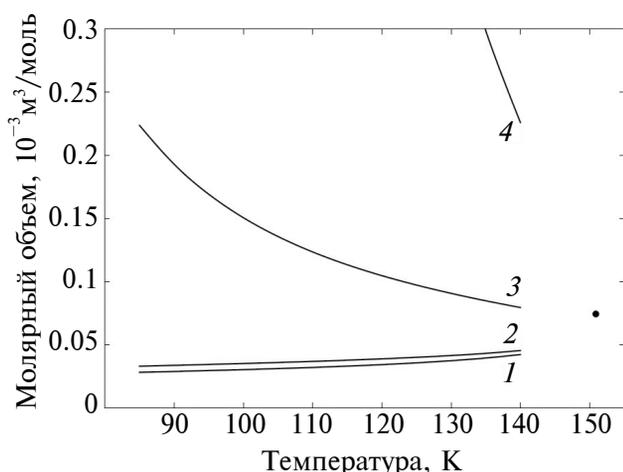
Модель двузонного поверхностного слоя будет завершена, если сформулировать правило построения поверхности, отделяющей пароподобную часть слоя от жидкоподобной. В качестве таковой примем эквимоллярную поверхность, которую, вслед за Гиббсом, используют в качестве поверхности, разделяющей фазы в однокомпонентной системе [1, 18, 19, 21, 28]. Эквимоллярная поверхность строится таким образом, чтобы недостаток вещества в жидкоподобной части поверхностного слоя по сравнению с тем же объемом жидкости был равен избытку вещества в парообразной части поверхностного слоя по сравнению с тем же объемом пара:

$$(n_l - n_{ol})\tau_{l\_min} = (n_{ov} - n_v)\tau_{v\_min}, \quad (13)$$

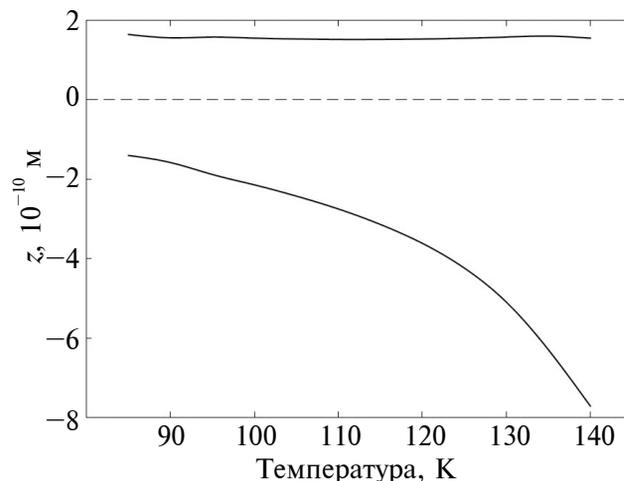
где  $n_l$ ,  $n_v$ ,  $n_{ol}$  и  $n_{ov}$  – молярная концентрация вещества в объемных фазах и прилегающих участках поверхностного слоя,  $\tau_{l\_min}$  и  $\tau_{v\_min}$  – толщина прилегающих к соответствующим объемным фазам частей поверхностного слоя, причем

$$\tau_{l\_min} + \tau_{v\_min} = \tau_{min}. \quad (14)$$

Соотношения (13) и (14) позволяют выяснить, как изменяются толщины каждой из частей



**Рис. 3.** Молярный объем вещества: 1 – жидкость, 2 – жидкоподобная часть поверхностного слоя, 3 – пароподобная часть поверхностного слоя, 4 – пар. Отмечена критическая точка.



**Рис. 4.** Положение границ предельно тонкого однородного по тензору давления поверхностного слоя аргона с жидкостью,  $z < 0$ , и паром,  $z > 0$ , в зависимости от температуры. За начало отсчета,  $z = 0$ , принято положение эквимолярной поверхности.

поверхностного слоя с изменением температуры (рис. 4). Толщина поверхностного слоя растет с температурой за счет части, прилегающей к жидкости, в то время как толщина пароподобной части практически не изменяется.

#### ПРИВЕДЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВА В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ К МОДЕЛЬНЫМ ПАРАМЕТРАМ

Если распределение вещества  $n(z)$  в поверхностном слое известно, то можно рассчитать избыток/недостаток вещества в частях слоя, прилегающих к паровой и жидкой фазам соответственно. Далее, используя модельные значения молярных объемов (11), можно получить приведенные толщины частей поверхностного слоя:

$$\tau_l = \frac{\int_{-\infty}^0 [n_l - n(z)] dz}{n_l - n_{0l}}, \quad (15)$$

$$\tau_v = \frac{\int_0^{\infty} [n(z) - n_v] dz}{n_{0v} - n_v}$$

и сопоставить их со значениями, рассчитанными для модели слоя наименьшей толщины однородного относительно тензора давления.

Техника расчета по формулам (15) зависит от формы представления данных  $n(z)$ . Если зависимость  $n(z)$  дана в аналитической форме, то для

расчета по (15) следует произвести численное интегрирование. Используемые здесь исходные данные в оригинальных работах [14–17] представлены в виде графиков распределения вещества в поверхностном слое. В этом случае для расчета величин по (15) необходимо произвести графическое интегрирование. Для этого на линии графика были расставлены точки (25–40 точек) и определены их координаты. По этим точкам строился сплайн-интерполяция. Затем определялось положение эквимолярной поверхности, производилось численное интегрирование и расчет по формулам (15).

Результаты расчета приведенной толщины частей поверхностного слоя представлены в табл. 2. Там же приведены значения толщины частей предельно тонкого поверхностного слоя жидкого аргона при тех же температурах. Как и следовало ожидать, во всех рассмотренных случаях приведенная толщина поверхностного слоя больше минимально возможной.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена модель поверхностного слоя жидкость/пар для однокомпонентной системы. Параметром модели является наименьшая толщина поверхностного слоя, которой соответствует минимальное значение тангенциальной составляющей тензора давления в поверхностном слое. Произведен расчет для жидкого аргона, находящегося в равновесии с насыщенным паром. Тангенциальная составляющая давления найдена с применением уравнения ван-дер-ваальсовского типа,

**Таблица 2.** Приведенная и модельная толщина частей поверхностного слоя жидкого аргона

Температура, К	Приведенная толщина частей поверхностного слоя, по (15), $10^{-10}$ м			Модельная толщина частей поверхностного слоя, $10^{-10}$ м	
	Источник	$\tau_l$	$\tau_v$	$\tau_{l\_min}$	$\tau_{v\_min}$
123	[14]	16.4	6.3	4.0	1.5
90	[15]	5.0	5.0	1.6	1.6
86	[17]	5.9	5.8	1.4	1.6
102	[16]	10.0	6.7	2.3	1.6
121	[16]	15.3	6.3	3.8	1.5
130	[16]	25.1	7.3	5.1	1.6

постоянные которого определены с помощью справочных данных по давлению, объему и изотермической сжимаемости аргона. Рассчитанная наименьшая возможная толщина поверхностного слоя аргона растет от трех до девяти с половиной ангстрем в интервале температур от тройной точки до 140 К.

Предложенная модель слоя предполагает наличие двух зон, разделенных эквимолярной поверхностью и различающихся по плотности, что отражает присутствие в реальном слое областей, близких по плотности как к жидкости, так и к пару. Показана методика приведения распределения вещества в поверхностном слое, полученного экспериментально, теоретически или в результате моделирования, к параметрам предложенной модели, что позволяет сравнивать получаемые результаты и наблюдать зависимость результатов от задаваемых условий.

Значения приведенной толщины поверхностного слоя, рассчитанные по данным компьютерного моделирования [14–17], и наименьшая толщина поверхностного слоя в системе жидкий аргон/насыщенный пар сопоставимы по порядку величин и отвечают последовательности, требуемой предложенной моделью, то есть толщина предельно тонкого поверхностного слоя меньше приведенной толщины.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета ИАТЭ НИЯУ МИФИ. 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

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М.: ИИЛ, 1963.
2. Beaglehole D. Thickness of the surface of liquid argon near the triple point // Phys. Rev. Lett. 1979. V. 43. № 27. P. 2016–2018. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.43.2016>
3. Beaglehole D. Ellipsometric Study of the surface of simple liquids // Physica B+C. 1980. V. 100. № 2. P. 163–174. [https://doi.org/10.1016/0378-4363\(80\)90003-0](https://doi.org/10.1016/0378-4363(80)90003-0)
4. Gribsky O.P., Poperenko L.V., Sarsembaeva A.Z. Ellipsometric research of pure water and aqueous solutions surfaces // Funct. Mater. 2003. V. 10. № 3. P. 460–463.
5. Файнерман В.Б., Miller R. Равновесные и динамические характеристики адсорбционных слоев белков на межфазных границах жидкость-газ: теория и эксперимент // Коллоид. журн. 2005. Т. 67. № 4. С. 437–449.
6. Ильина С.Г., Алексеева Е.А. Определение параметров поверхностного слоя чистых жидкостей по данным эллипсометрии // Вест. МГУ. Сер. 3: Физика. Астрономия. 2016. № 2. С. 68–73.
7. Ковальчук А.В., Митина А.А., Полушкин Е.А., Гальперин Э.И., Дюжева Т.Г., Семенов И.А., Семенов А.И., Шаповал С.Ю. О возможностях и особенностях метода эллипсометрии при исследовании поверхности жидкостей // Научное приборостроение. 2016. Т. 26. № 4. С. 3–12.
8. Makaia L, Kalas B, Tiborcz G. Spectroscopic ellipsometry investigation of free liquid-liquid and liquid-air interfaces // Thin Solid Films. 2023. V. 764. P. 139634. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2022.139634>
9. Longford F.G.J. Modelling surface thermodynamics and intrinsic optical properties of the air-water interface. University of Southampton. Doctoral Thesis. 2017.
10. Kirkwood J.G., Buff F.P. The statistical theory of surface tension // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. № 3. P. 338–343. <https://doi.org/10.1063/1.1747248>

11. Куни Ф.М., Русанов А.И. Асимптотика молекулярных функций распределения в поверхностном слое жидкости // Докл. АН СССР. 1967. Т. 174. № 2. С. 406–409.
12. Toxvaerd S. Statistical mechanical and quasithermodynamic calculations of surface densities and surface tension // Mol. Phys. 1973. V. 26. № 1. P. 91–99. <https://doi.org/10.1080/00268977300101401>
13. Evans R. Oscillatory behaviour of density profiles: Relevance for fluid interfacial phenomena // Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 1994. V. 98. № 3. P. 345–352. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19940980312>
14. Trokhymchuk A., Alexandre J. Computer simulations of liquid/vapor interface in Lennard-Jones fluids: Some questions and answers // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. № 18. P. 8510–8523. <https://doi.org/10.1063/1.480192>
15. Belashchenko D.K., Ostrovskii O.I. Molecular dynamics simulations of the surface properties of melts: Liquid argon and KCl // Russ. J. Phys. Chem. A. 2004. V. 78. № 8. P. 1302–1308.
16. Bo Shi. Molecular dynamics simulation of the surface tension and contact angle of argon and water. A dissertation submitted in partial satisfaction of the requirements for the degree Doctor of Philosophy in Mechanical Engineering. 2006. University of California. Los Angeles.
17. Rivera J.L., Douglas J.F. Reducing uncertainty in simulation estimates of the surface tension through a two-scale finite-size analysis: Thicker is better // RSC Adv. 2019. V. 9. № 61. P. 35803–35812. <https://doi.org/10.1039/C9RA07058C>
18. Guggenheim E.A. Thermodynamic. Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo: North-Holland, 1967.
19. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Ленинград: Химия, 1967.
20. Русанов А.И. Развитие фундаментальных положений термодинамики поверхностей // Коллоид. журн. 2012. Т. 74. № 2. С. 148–166.
21. Дадашев Р.Х. Термодинамика поверхностных явлений. М.: ФМ, 2007.
22. Юров В.М., Гученко С.А., Лауринас В.Ч. Толщина поверхностного слоя, поверхностная энергия и атомный объем элемента // Физико–химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2018. № 1. С. 691–699.
23. Дадашев Р.Х., Джамбулатов Р.С., Элимханов Д.З. Поверхностные свойства и молярные объемы растворов ацетон–этанол // ЖФХ. 2023. Т. 97. № 4. С. 500–504. <https://doi.org/10.31857/S004445372304009X>
24. Степанов В.П. Межфазный слой в расслаивающихся ионных расплавах // Расплавы. 2023. № 3. С. 223–240
25. Русанов А.И. Лекции по термодинамике поверхностей. СПб.: «Лань», 2013.
26. Русанов А.И. Распространение законов Коновалова на поверхностные явления // Вест. СПбГУ. Физика и химия. 2013. № 1. С. 9–15.
27. Русанов А.И. Мои открытия (Обзор) // ЖОХ. 2022. Т. 92. № 4. С. 497–546.
28. Гиббс Дж.В. О равновесии гетерогенных веществ. С. 61–349. В кн. «Джозайя Виллард Гиббс. Термодинамика. Статистическая механика». М.: «Наука», 1982.
29. Вассерман А.А., Рабинович В.А. Теплофизические свойства жидкого воздуха и его компонентов. М.: Издательство стандартов, 1968.
30. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972.
31. Stansfield D. The surface tensions of liquid argon and nitrogen // Proc. Phys. Soc. 1958. V. 72. № 5. P. 854–866. <https://doi.org/10.1088/0370-1328/72/5/321>
32. Clementi E., Raimondi D.L., Reinhardt W.P. Atomic screening constants from SCF functions // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. № 4. P. 1300–1307. <https://doi.org/10.1063/1.1712084>

УДК: 536.421.1; 539.211; 538.913

## ОЦЕНКА ТОЛЩИНЫ ФРОНТА ПЛАВЛЕНИЯ ЛЬДА, ОСНОВАННАЯ НА ИССЛЕДОВАНИИ КИНЕТИКИ ТАЯНИЯ ЛЕДЯНЫХ ШАРОВ В ВОЗДУХЕ

©2024 г. И. С. Степанов<sup>1</sup>, \*, Л. И. Будаева<sup>1</sup>, С. В. Степанов<sup>1</sup>

НИЦ “Курчатовский институт” – ККТЭФ, пл. Академика Курчатова, д. 1, Москва, 123182 Россия

\*e-mail: [stepanov@itep.ru](mailto:stepanov@itep.ru)

Поступила в редакцию 25.10.2023 г.

После доработки 11.12.2023 г.

Принята к публикации 22.12.2023 г.

На основе измерений кинетики накопления талой воды при плавлении ледяных шаров разного размера при комнатной температуре ( $\approx 22^\circ\text{C}$ ), а также с учетом измерений температуры как на поверхности шаров, так и внутри них, удалось оценить толщину фронта плавления льда. Входящий тепловой поток поглощается льдом внутри слоя, который мы называем фронтом плавления, в виде скрытой теплоты плавления. Для описания кинетики таяния ледяных шаров была построена модель этого процесса. Предполагалось, что подвод тепла происходит через всю поверхность шара, причем его площадь уменьшается в процессе плавления. Измерения температуры на поверхности ледяных шаров и температуры внутри них дали  $\sim 0.4$  и  $0^\circ\text{C}$  соответственно. Учтены поправки, связанные с испарением воды. Подгонка экспериментальных данных с использованием предложенной модели позволила оценить толщину фронта плавления льда при комнатной температуре. Она оказалась равной примерно 3.2–3.6 мм.

**Ключевые слова:** плавление льда, фронт плавления, талая вода, замораживание, таяние

**DOI:** 10.31857/S0023291224030089, **EDN:** BMCQXD

### ВВЕДЕНИЕ

Кристаллизация воды и плавление льда (снега) являются собой пример самого распространенного фазового перехода на Земле. Он происходит как в различных водоемах, в атмосфере (в облаках), так и в биологических объектах в межклеточной среде [1]. Несмотря на значительные усилия, пока не удалось понять на микроскопическом уровне, как в переохлажденной воде зарождаются кристаллики льда, а также каким образом возникающий на поверхности льда беспорядок проникает вглубь льда вблизи его точки плавления [2]. Еще более сложно дать ответ на вопрос о сохранении жизненно важных свойств клеток в криобиологии [3].

Традиционная точка зрения на плавление (как на фазовый переход первого рода) состоит в следующем. По мере нагревания твердого тела в области температур ниже точки плавления, молекулы все больше и больше увеличивают амплитуду своих колебаний относительно равновесных положений, и поступление каждой новой порции тепла приводит к росту температуры тела. Однако при приближении его температуры к точке плавления,  $T_m$ , приток тепла в большей степени расходуется уже не на увеличение амплитуды колебаний атомов,

а на разрывы молекулярных связей в кристаллической решетке. Считается, что поглощение скрытой теплоты плавления имеет место при постоянной температуре, равной  $T_m$  [2].

При этом подразумевается, что толщина слоя, в котором происходит фазовый переход (где в данный момент времени происходит поглощение скрытой теплоты плавления), является “бесконечно тонкой”, т.е. молекулярного масштаба. Именно такое приближение используется в классической задаче Стефана о фазовом переходе (phase change problem) [4].

С другой стороны, известно, что при плавлении в решетке образуются и накапливаются структурные дефекты различных типов. Это отнюдь не только “точечные” дефекты атомарного масштаба (вакансии, междоузлия), но и более крупные нарушения (микротрещины, локальные напряжения и деформации кристаллической решетки). При этом при встрече друг с другом дефекты могут трансформироваться в новые, например, вакансии могут объединяться, что ведет к образованию пор и т.д. Тогда, естественно, встает вопрос о характерной толщине слоя (фронта плавления), где протекают эти процессы. Для их реализации требуется

подвод тепла внутрь этого слоя. Значит, в нем должен существовать градиент температуры (“перегрев”), простирающийся вглубь твердой фазы на некоторое расстояние  $d$ . Эту величину мы будем называть толщиной фронта плавления.

Следует отметить, что, как правило, эксперименты с плавлением льда проводятся с использованием поликристаллического (не монокристаллического) льда. Поскольку границы зерен представляют собой более разупорядоченные области и характеризуются большей плотностью дефектов, там переход в жидкое состояние требует подведения меньшей скрытой теплоты плавления. Возможно, этот эффект может выглядеть как плавление при температурах, несколько более низких, чем температура плавления [2]. Понижение температуры плавления может быть связано с наличием в твердом теле дислокаций, полей деформации, примесей и других форм беспорядка. В результате при температурах несколько ниже точки плавления на поверхности раздела фаз увеличивается подвижность молекул, и беспорядок начинает проникать от поверхности льда вглубь. Грубо говоря, поверхностный слой льда становится “снегоподобным”, а затем и квазижидким [6]. Дополнительную дефектность в структуру льда привносят растворенные в воде газы. Им трудно выйти из жидкой фазы наружу в процессе замораживания, они образуют микропузырьки, поскольку при замерзании (в наших экспериментах это было именно так) ледяной фронт продвигается снаружи шара внутрь его объема.

В настоящее время основной поток информации о протекании процесса плавления связан с применением методов молекулярно-динамического моделирования и использованием тех или иных потенциалов взаимодействия между молекулами воды [7]. Компьютерное моделирование показывает, что превращение упорядоченной твердой фазы в разупорядоченную жидкость — квазижидкий слой (КЖС), характеризующийся высокой подвижностью молекул, происходит последовательно слой за слоем, т.е. посредством двумерного фазового перехода [8, 9]. Однако, при этом следует учитывать, что объем расчетной ячейки, где разыгрывается процесс плавления, содержит примерно несколько тысяч молекул, расположенных упорядоченно. Этого недостаточно для воспроизведения реальной картины зернограничного плавления, учета присутствия микротрещин, дислокаций, макроскопических полей деформаций, газовых пузырьков и других структурных дефектов. А именно эти особенности ответственны за первичную стадию плавления — так называемое предплавление.

Число экспериментальных работ по исследованию структуры КЖС заметно меньше, чем с использованием компьютерного моделирования. В первую очередь сюда следует отнести

исследования, выполненные методом ЯМР [10, 11], где было показано, что в интервале температур от  $-20$  до  $0^\circ\text{C}$  частоты вращений молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в КЖС на 5 порядков больше, чем во льду, и в 10–25 раз меньше, чем в жидкой воде при комнатной температуре. Коэффициент самодиффузии молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в КЖС на 2 порядка больше, чем во льду. Это объясняет высокую способность кристаллитов (зерен) льда к сплавлению при отрицательных температурах. Последующие исследования (инфракрасная и мессбауэровская спектроскопии, а также рентгеновская дифракция) также подтвердили существование КЖС [12–14].

Весьма нетривиальное поведение КЖС было обнаружено с использованием конфокальной двухлучевой интерференционной оптической микроскопии [15]. В противоположность общепринятому взгляду было отмечено, что расплавы плохо смачивают твердые поверхности тех же самых веществ, находящихся в твердом состоянии. Показано, что КЖС формируется из капель различной формы, находящихся на поверхности в динамическом равновесии друг с другом, а также с твердой и паровой фазами.

Тем не менее многие физические свойства КЖС (толщина, плотность, ориентация молекул и т.п.) до сих пор остаются предметом дискуссий.

Выше отмечалось, что крайне маловероятно, что толщина фронта плавления (в частности, льда) имеет молекулярный масштаб. Если в ходе плавления возникают “макроскопические” структурные дефекты, то и сама толщина фронта плавления также должна быть макроскопической. Настоящая работа нацелена на проведение экспериментальной оценки этой величины. Для этого мы проводим измерения кинетики плавления ледяных шаров на воздухе при комнатной температуре. Если лед контактирует с теплым воздухом некоторое время, то на его поверхности образуется уже не квазижидкий слой, а тонкая (макроскопическая) водяная пленка, которая затем стекает в стакан. Кинетика плавления измеряется по накопленной массе талой воды,  $m(t)$ . С использованием математической модели, основанной на законе Фурье для теплопроводности, и с учетом поправок, связанных с испарением воды, по зависимостям  $m(t)$ , можно оценить толщину фронта плавления льда, т.е. толщину приповерхностного слоя твердой фазы (льда), в котором подводимое тепло превращается в скрытую теплоту плавления.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

Бидистиллированная вода (проводимость 2–4 мкСм/см) замораживалась в полых пластиковых шарах в морозильной камере холодильника при  $T = -15 \dots -11^\circ\text{C}$ . В результате чего получались ледяные шары объемом 0.5, 0.8 и 1.6 литра. Внутрь

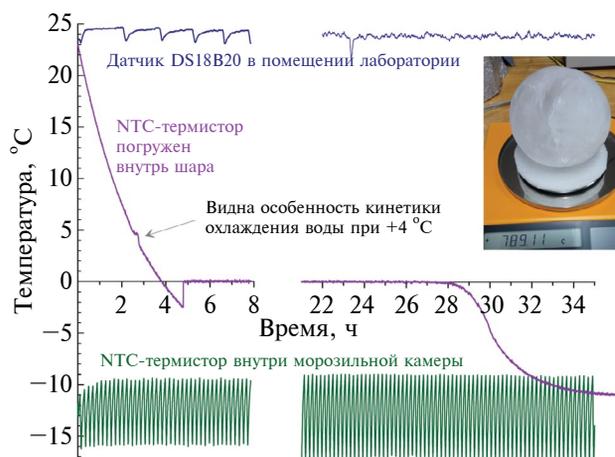
шаров вмораживался термодатчик DS18B20 для непрерывного измерения температуры. Калибровка этого и всех остальных термодатчиков, использовавшихся в работе, была проведена с помощью термостата LAUDA ECO GOLD.

Процесс кристаллизации обычно начинается при переохлаждении воды до  $-3... -5^{\circ}\text{C}$ . Затем он, вероятно, идет по дендритному механизму. Он напоминает образование снежинок: вначале формируется дендритный кристаллический скелет, а затем замораживается “аморфная” вода – разупорядоченные молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  в пространстве между ветвями дендритов. Поскольку при замораживании выделяется скрытая теплота плавления, то скорость кристаллизации определяется скоростью отвода этой теплоты от водяного шара к холодильнику. При этом температура внутри шара в течение процесса кристаллизации остается равной  $0^{\circ}\text{C}$  и начинает уменьшаться только после промерзания всего объема воды (рис. 1). Характерная скорость кристаллизации составляла примерно  $0.05$  град/мин.

В ходе замораживания пластиковая форма, в которую заливалась вода, лопалась. После полного промерзания ледяной шар извлекался из морозильной камеры, остатки пластиковой формы отделялись, и шар взвешивался. Затем он фиксировался на специальном подвесе из тонких проволок и пластиковой сеточки. При этом шар оказывался над стаканом, в который стекала талая вода. Сам стакан размещался на электронных весах, собранных на тензодатчике (CZL611, 3 кг). Значения текущей массы талой воды,  $m(t)$ , через АЦП НХ711 передавались на Arduino Uno и далее через USB-порт записывались в компьютер в виде текстового файла. Аналогично записывались и показания всех датчиков температуры (рис. 2).

В нашем случае тепло подводилось к шару снаружи от воздуха ( $21-22^{\circ}\text{C}$ ), поэтому процесс плавления начинался в приповерхностном слое, внутри фронта плавления. Сам процесс плавления скорее всего протекал в обратном порядке в сравнении с замерзанием: вначале плавилась междендритные области и границы между кристаллитами, а затем “обламывались” ветви дендритного скелета. В этом смысле можно полагать, что плавление начинается прежде всего в тех местах, где процесс кристаллизации завершается.

В ходе таяния на поверхности льда образовывалась водяная пленка, ее толщина оказалась менее  $0.1$  мм. Для оценки толщины пленки в середине промежутка времени между двумя последовательными падениями водяных капель в стакан, шар быстро вытирались/промакивались бумажными салфетками. Прирост массы салфеток давал значение массы жидкой воды, присутствующей в данный момент на шаре. Эта масса оказалась равной примерно  $2$  г (опыт проводился с шаром массой



**Рис. 1.** Пример кинетики замораживания одного из пластиковых шаров, заполненных водой, в морозильной камере. Верхняя кривая показывает изменение температуры в лаборатории (после 15 часов измерений система климат-контроля была отключена), фиолетовая кривая – температура внутри шара, а нижняя осциллирующая зависимость – температура в воздушном пространстве морозильной камеры. Вблизи  $+4^{\circ}\text{C}$  видна особенность в кинетике охлаждения, связанная с перестройкой структуры воды при прохождении точки максимальной плотности.

$420-440$  г). Разделив эту массу на плотность воды и на площадь поверхности шара ( $\approx 290$   $\text{cm}^2$ ), была оценена характерная толщина водяной пленки:  $d_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0.07...0.1$  мм.

Эта пленка является своего рода “шубой”, отделяющей воздух от непосредственного контакта с поверхностью льда. Основной перепад температур (от комнатной почти до  $0^{\circ}\text{C}$ ) реализуется снаружи этой пленки со стороны воздуха. Схематично распределение температуры на границах воздух–вода–лед показано на рис. 3 (здесь следует учесть, что теплопроводность воздуха в 24 раза меньше теплопроводности воды, а теплопроводность льда в четыре раза больше, чем у воды). Поток тепла от воздуха проходит без существенных потерь через пленку талой воды и далее проникает внутрь кристаллической решетки льда, где и расходует на его плавление. Величину этого потока (как функцию времени) мы определяем посредством измерения накопления талой воды.

Для поддержания около поверхности шаров постоянной температуры шары обдувались слабым воздушным потоком от системы климат-контроля, установленной в помещении лаборатории. Скорость потока около шаров составляла несколько см/с. Она оценивалась по сносу маленьких кусочков тонкой ( $10$  мкм) полиэтиленовой пленки во время их падения.



**Рис. 2.** Этапы эксперимента: замораживание воды в пластиковой форме с термодатчиком в центре в морозильной камере, отделение пластиковой формы, взвешивание леяного шара, его фиксация над стаканом для сбора талой воды, непрерывное измерение массы талой воды и температуры как внутри, так и снаружи леяного шара.

Для измерения температуры “поверхности” тающего льда использовались как хромель-алюмелевые термопары, так и NTC-термисторы, чувствительный элемент которых поджимался к поверхности леяного шара кружочком, вырезанным из тонкого пластика. Значения температур регистрировались визуально на табло приборов, соединенных с термопарами, а также передавались через Arduino и записывались в компьютер (рис. 2). Характерная величина температурного перегрева поверхности леяных шаров (по сравнению с температурой в объеме шаров) составила примерно  $+0.4^{\circ}\text{C}$ .

В среднем замораживание каждого шара продолжалось 30–40 ч, затем примерно такое же время занимало измерение кинетики его плавления. После окончания таяния каждого шара без изменения условий эксперимента производилось измерение скорости испарения  $\lambda$  талой воды из стакана, в котором она накапливалась. Эта скорость оказалась равной  $\lambda \approx 0.03 \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{час})$ .

#### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

В теоретическом плане данная задача родственна так называемой задаче Стефана о таянии

льда [4]. В 1889 г. австрийский физик Йозеф Стефан (тот самый, чье имя фигурирует в законе Стефана–Больцмана излучения абсолютно черного тела) записал два уравнения теплопроводности для твердой и жидкой фазы, причем положение границы между льдом и водой не фиксировалось в пространстве, а с течением времени эта граница смещалась.

При этом полагалось, что на границе фаз вода–лед выполняется так называемое “условие Стефана”, выражающее закон сохранения энергии при переходе среды из одного состояния в другое с учетом скрытой теплоты (например, тепловой поток, приходящий от воды к границе вода–лед, равен потоку тепла в объем льда за вычетом скрытой теплоты плавления льда). Температура воды и льда на их “границе замерзания/таяния” принималась равной 0°C. По существу, это условие подразумевает, что и толщина самой границы равна нулю. Другими словами, фронт плавления во льду в задаче Стефана считается бесконечно тонким.

Рассмотрим условие баланса потока тепла и поглощаемой энергии. После того как ледяной шар извлекается из морозильного отделения холодильника и от него отделяется пластиковая форма, поток тепла от воздуха начинает проникать внутрь шара через его внешнюю поверхность. Этот поток можно записать в виде:

$$\frac{\varkappa S(t)\Delta T}{d},$$

где  $\varkappa = 2.25 \text{ Вт/(м}\cdot\text{град)}$  – удельная теплопроводность льда,  $d$  – толщина фронта плавления, внутри которого имеет место перепад температур  $\Delta T \approx 0.4^\circ\text{C}$ , а  $S(t) = 4\pi R^2(t)$  – площадь поверхности шара в момент времени  $t$ . По мере таяния льда площадь поверхности уменьшается, но его форма при этом с хорошей точностью остается сферической.

После прогрева основной массы шара до 0°C шар начинает плавиться. При этом талая вода начинает капать в стакан, расположенный под шаром на весах. Кинетику накопления талой воды можно получить, приравняв скорость плавления льда, умноженную на его скрытую теплоту плавления ( $h = 332.4 \text{ Дж/г}$ ), потоку тепла, входящему в шар из воздуха:

$$-h \frac{dm_i(t)}{dt} = \frac{\varkappa S(t)\Delta T}{d}, \quad (2)$$

где  $m_i(t) = \frac{4\pi}{3} R^3(t)\rho_i$  – масса ледяного шара в момент времени  $t$ , а  $\rho_i$  – плотность льда. Это уравнение легко решается, если перейти к переменной  $R(t)$ , имеющей смысл радиуса ледяного шара:

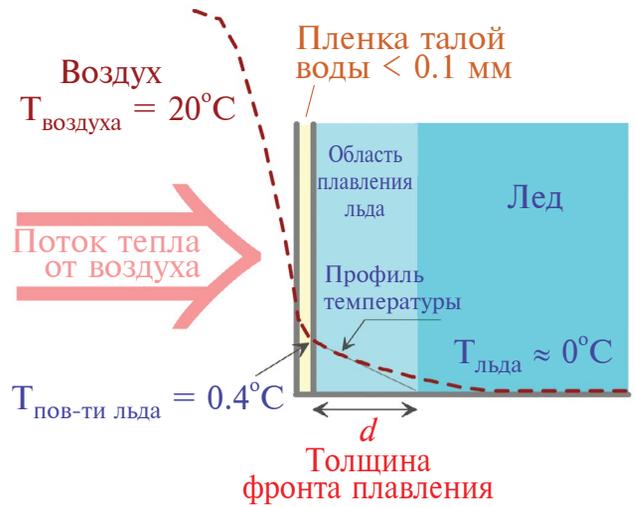


Рис. 3. Схематичное изображение распределения температуры на границе тающего шара (воздух–вода–лед).

$$\frac{dR(t)}{dt} = -\frac{\varkappa\Delta T}{h\rho_i d} \rightarrow R(t) = R_0 \left(1 - \frac{t}{t_0}\right), \quad (3)$$

$$t_0^{-1} = \frac{\varkappa\Delta T}{h\rho_i R_0 d}$$

здесь  $R_0$  – начальный радиус шара, а величина  $t_0$  имеет смысл времени плавления шара. Отсюда для кинетики накопления талой воды,

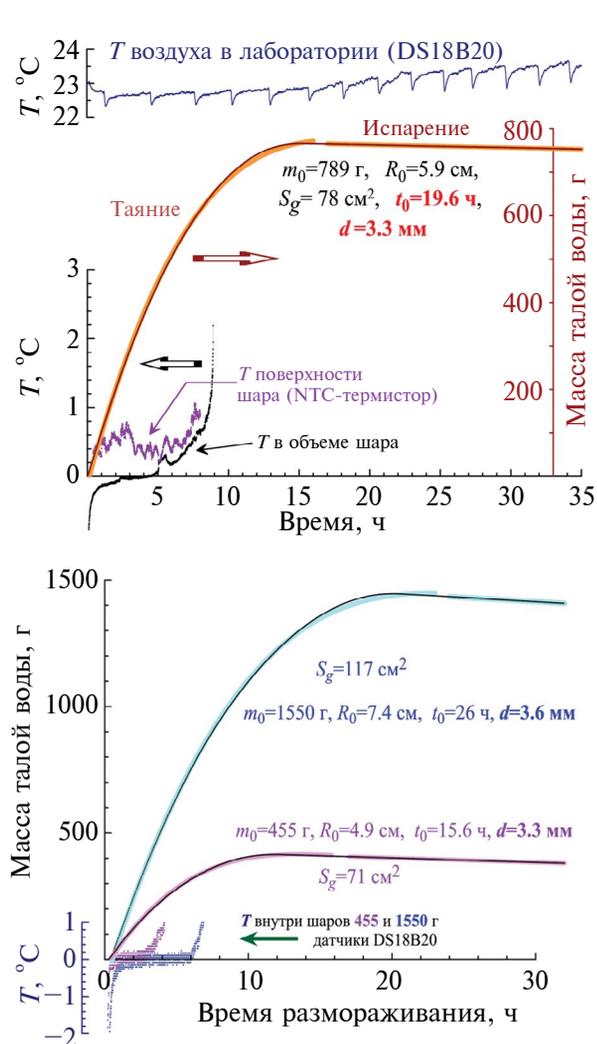
$$m(t) = m_0 - m_i(t) = m_0 - \frac{4\pi}{3} R^3(t)\rho_i,$$

получаем следующее выражение:

$$\frac{m(t < t_0)}{m_0} = 1 - \left(1 - \frac{t}{t_0}\right)^3 - \frac{\lambda S_g t}{m_0}, \quad (4)$$

$$\frac{m(t > t_0)}{m_0} = 1 - \frac{\lambda S_g t}{m_0},$$

где  $m_0 = \frac{4\pi}{3} R_0^3 \rho_i$ . Последний член в этих выражениях учитывает эффект испарения: масса талой воды в стакане уменьшается линейно со временем ( $\lambda$  – удельная скорость испарения, а  $S_g$  – площадь поверхности воды в стакане). Скорость испарения можно определить из графика зависимости массы талой воды от времени (рис. 4) на участке, где  $t > t_0$ , т.е. уже после того, как плавление шара закончилось. При этом максимально возможное количество талой воды уже находится в стакане, и в дальнейшем ее масса только лишь уменьшается вследствие испарения. В этом случае в (4) работает только один член:  $-\lambda S_g t/m_0$ .



**Рис. 4.** Кинетики накопления талой воды в ходе таяния ледяных шаров разной начальной массы. Сплошные кривые показывают фитирование экспериментальных данных с использованием выражений (4). Также производился небольшой сдвиг по времени,  $t \rightarrow t - t_1$ , учитывающий, что в первые 10–20 мин шары прогревались от температуры морозильной камеры до температуры плавления. При этом талая вода не образовывалась. Температуры внутри ледяных шаров (примерно в их центрах) измерялись термодатчиком DS18B20, а на поверхности – как NTC-термисторами, так и хромель-алюмелевыми термопарами. Видно, что в процессе плавления температура внутри шаров равнялась  $0^\circ\text{C}$ . Последующий рост температуры связан с выходом термодатчика из объема шара на его поверхность и контактом датчика с теплым воздухом.

Рассмотрим вклад процессов конденсации влаги из окружающего воздуха и испарения воды с поверхности ледяного шара в ходе его таяния. Для этого в выражение (4) для кинетики накопления та-

лой воды  $m(t < t_0)$  добавлялся член вида  $\lambda_c \int_0^t S(t) dt$

с произвольной скоростью  $\lambda_c$  испарения/конденсации. При этом скорость испарения талой воды из стакана, где она накапливалась, была зафиксирована на значении, которое определялось из фитирования кинетики испарения талой воды из стакана на больших временах, когда весь ледяной шар уже растаял. Оказалось, что во всех случаях в пределах статистической погрешности величина  $\lambda_c$  обращалась в ноль. Это говорит о том, что процесс конденсации влаги из воздуха на поверхность холодного шара с достаточной точностью компенсировался процессом испарения талой воды с поверхности тающего шара. Другими словами, масса накопленной талой воды к моменту окончания таяния шара (с точностью до 10 г) оказывалась равной исходной массе льда за вычетом количества воды, испарившейся из стакана за это время.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Мы провели более 10 опытов с шарами (пластиковыми формами) различных диаметров (10, 12 и 15 см). Даже при использовании одной и той же формы в каждом конкретном случае массы шаров несколько различались. В качестве примера на рис. 4 приведена кинетика накопления талой воды в ходе таяния трех ледяных шаров (455, 789 и 1550 г). Для фитирования этих зависимостей использовалось выражение (4), учитывающее эффект испарения воды. По сути, выражение (4) содержит единственный подгоночный параметр –  $t_0$  (можно считать, что скорость испарения,  $\lambda \approx 0.03$  г/см<sup>2</sup>/час, определяется в независимом измерении при  $t > t_0$ , когда шар уже полностью растаял). Значения параметров  $t_0$ , полученные для таяния трех шаров, приведены непосредственно на рис. 4. Погрешность в определении  $t_0$  составляет 2–3%.

Далее не составляет труда пересчитать значения  $t_0$  на соответствующие толщины  $d$  фронта плавления льда для каждого шара. Это делалось с использованием соотношения (3). При этом нужно принять во внимание значения начальных масс шаров,  $m_0$ , и их начальных радиусов,  $R_0$ . Часть из полученных значений толщины фронта плавления также приведены на рис. 4. Несмотря на большую вариацию размера шаров и характерных времен их плавления, видно, что полученные значения толщин  $d$  достаточно близки и лежат в интервале от 3.2 до 3.6 мм.

Прделаем несколько оценок, иллюстрирующих перераспределение потока тепла, подводимого к шару. Рассмотрим для определенности начало таяния большого (1.55 кг) шара. Его начальная скорость плавления составляет  $3m_0/t_0 \approx 0.05$  г/с. Для обеспечения такой скорости требуется приток

тепла около  $0.05 \text{ г/с} \cdot 332 \text{ Дж/г} = 17 \text{ Вт}^1$ . Помимо этого мы измерили температуру талой воды, стекающей в стакан в месте, где формируется капля. Она оказалось равной  $1.1\text{--}1.4^\circ\text{C}$ . Поэтому можно полагать, что за время стекания с поверхности шара талая вода успевает нагреться примерно на 1 градус. Это означает, что на это расходуется всего лишь 1% подводимой тепловой мощности:  $0.05 \text{ г/с} \cdot 4.2 \text{ Дж/г} \approx 0.2 \text{ Вт}$ .

Условие непрерывности теплового потока, поступающего от воздуха к шару (на единицу площади), можно записать в следующем виде:

$$\kappa_{\text{air}} \frac{\Delta T_{\text{air}}}{d_{\text{air}}} \approx \kappa_{\text{H}_2\text{O}} \frac{\Delta T_{\text{H}_2\text{O}}}{d_{\text{H}_2\text{O}}} = \kappa_{\text{ice}} \frac{\Delta T_{\text{ice}}}{d_{\text{ice}}} \approx \frac{17 \text{ Вт}}{S}, \quad (5)$$

где  $\kappa_{\text{air}} = 0.023 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$  – теплопроводность воздуха, а  $\Delta T_{\text{air}} \approx 20^\circ\text{C}$  – перепад температур на границе воздух–шар. Смысл последнего равенства в (5) состоит в приравнивании величины входящего теплового потока величине мощности, затрачиваемой на плавление шара (17 Вт). Тогда отсюда можно оценить толщину пограничного слоя воздуха  $d_{\text{air}}$ , в котором реализуется перепад температур  $\Delta T_{\text{air}}$ . Это приводит к тому, что толщина “воздушной шубы” вблизи ледяного шара оказывается равной:  $d_{\text{air}} \approx 2 \text{ мм}$ .

Поскольку толщина водяной пленки на поверхности шара ( $d_{\text{H}_2\text{O}} \leq 0.1 \text{ мм}$ ) оказалась существенно меньше толщины фронта плавления льда  $d_{\text{ice}} \approx 3.2\text{...}3.6 \text{ мм}$ , то, опираясь на условие непрерывности теплового потока (5) через пленку талой воды и через границу вода–лед, можно заключить, что перепад температуры внутри водяной пленки должен быть гораздо меньше, чем перепад температуры  $\Delta T_{\text{ice}} \approx 0.4^\circ\text{C}$  на толщине фронта плавления льда (напомним, что теплопроводность воды в 4 раза меньше теплопроводности льда). Это означает, что температура водяной пленки фактически совпадает с температурой поверхности льда (и лишь в самом низу шара, там, где формируется капля талой воды и она срывается вниз, температура талой воды оказывается несколько выше, около  $1^\circ\text{C}$ ). Это обстоятельство оправдывает наш подход к оценке температуры на поверхности льда посредством прижима термодатчика (или спая термомпары) к поверхности шара тонким пластиковым диском (рис. 2).

## ВЫВОДЫ

В данной работе установлено, что температура поверхности льда, тающего на воздухе при

<sup>1</sup> Как мы уже отмечали, испарение талой воды с поверхности шара фактически отсутствует, поскольку этот процесс компенсируется конденсацией водяного пара из охлажденного приповерхностного слоя окружающего воздуха.

комнатной температуре, оказывается на несколько десятых градуса выше точки плавления, т.е.  $0^\circ\text{C}$ . Тем самым на границе вода–лед присутствует некоторый градиент температуры, обеспечивающий проникновение теплового потока внутрь кристаллической решетки льда. Этот поток приводит не только к разрыву молекулярных связей, но и к накоплению в решетке структурных дефектов, в том числе “макроскопических”, таких как микротрещины, напряжения и деформации решетки, дислокации, вакансионные кластеры и т.д. Это значит, что толщина фронта плавления не может быть слишком малой (молекулярного масштаба), а должна характеризоваться большей, возможно, “макроскопической” величиной, в то время как в классической задаче Стефана о таянии льда предполагается, что толщина межфазной границы вода–лед равна нулю.

Под фронтом плавления мы понимаем приповерхностный слой тающего льда, где реализуется перепад температур ( $+0.4\text{...}0^\circ\text{C}$ ), где в данный момент времени происходит поглощение скрытой теплоты плавления, где происходит образование отмеченных выше различных структурных дефектов. Для оценки толщины фронта плавления льда мы применили простой подход, основанный на измерении кинетики накопления талой воды или, другими словами, скорости плавления. С одной стороны, эта величина, будучи умноженной на энтальпию плавления, представляет собой тепловую мощность, подводимую из воздуха к ледяному шару. С другой стороны, поскольку нам удалось измерить температуру “поверхности” ледяного шара в процессе его таяния и температуру внутри шара, то появляется возможность записать ту же самую величину, исходя из закона теплопроводности Фурье. Приравнивая два этих выражения для подводимой тепловой мощности, можно определить толщину фронта плавления, что и было сделано.

Эксперименты по плавлению ледяных шаров различного размера проводились при комнатной температуре. При фитировании данных учитывалось, что подвод тепла к шару происходит через его поверхность, которая постепенно уменьшается. Также учитывалась поправка, связанная с испарением талой воды из стакана, в котором она накапливалась. В результате были определены времена таяния шаров  $t_0$ , которые, в свою очередь, были пересчитаны на толщину фронта плавления льда. Во всех измерениях эта величина оказалась примерно одинаковой,  $d \approx 3.2\text{...}3.6 \text{ мм}$ , несмотря на то, что исследованные шары имели разные массы и размеры. Именно в приповерхностном слое льда такой толщины единообразно происходит поглощение скрытой теплоты плавления или, другими словами, идет процесс таяния льда.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках финансирования государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”. Экспериментальная часть работы осуществлена при поддержке и с использованием оборудования Центра коллективного пользования КАМИКС (<http://kamiks.iter.ru/>; НИЦ “Курчатовский институт” – ККТЭФ). Работа явилась результатом реализации одного из научно-образовательных проектов учащимися лица 1523 при НИЯУ МИФИ.

### СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мазно Н.* Наука о льде. Мир, 1988. 231 с.
2. *Уббелоде А.* Плавление и кристаллическая структура. Мир, 1969. 420 с.
3. *Mazur P.* Principals of Cryobiology in “Life in the Frozen State” Eds. *Fuller B.J., Lane N., Benson E.E.* CRC Press, Boca Raton, 2004. <https://doi.org/10.1201/9780203647073>
4. *Тихонов А.Н., Самарский А.А.* Уравнения математической физики. Изд-во: МГУ, 1999.
5. *Bartels-Rausch T.* Ten things we need to know about ice and snow // *Nature*. 2013. V. 494. № 7435. P. 27–29. <https://doi.org/10.1038/494027a>
6. *Dash J.G., Rempel A.W., Wettlaufer J.S.* The physics of premelted ice and its geophysical consequences // *Rev. Mod. Phys.* 2006. V. 78. № 3. P. 695–741. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.78.695>
7. *Fitzner M., Sosso G.C., Cox S.J., Michaelides A.* Ice is born in low-mobility regions of supercooled liquid water // *PNAS*. 2019. V. 116. № 6. P. 2009–2014. <https://doi.org/10.1073/pnas.181713511>
8. *Wei X., Xiao S., Ni J.* Studies of ice melting using molecular dynamics // *Molecular Simulation*. 2010. V. 36. № 11. P. 823–830. <https://doi.org/10.1080/08927021003774287>
9. *Mukherjee S., Bagchi B.* Entropic origin of the attenuated width of the ice-water interface // *J. Phys. Chem. C*. 2020. V. 124. № 13. 7334–7340. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c02030>
10. *Mizuno Y., Hanafusa N.* Studies of surface properties of ice using nuclear magnetic resonance // *J. Phys. Colloque*. 1987. V. 48. № C1 P. 511–517. <https://doi.org/10.1051/jphyscol:1987170>
11. *Kvividze V.I., Kiselev V.F., Kurzaev A.B., Ushakova L.A.* The mobile water phase on ice surfaces // *Surface science*. 1974. V. 44. № 1. P. 60–68. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(74\)90093-4](https://doi.org/10.1016/0039-6028(74)90093-4)
12. *Asay D.B., Kim S.H.* Evolution of the adsorbed water layer structure on silicon oxide at room temperature // *J. Phys. Chem. B*. 2005. V. 109. № 35. P. 16760–16763. <https://doi.org/10.1021/jp053042o>
13. *Залуцкий А.А.* Зондовая мессбауэровская диагностика свойств квазижидкого слоя воды на алюмосиликатной поверхности природного происхождения // *Кристаллография*. 2020. Т. 65. № 3. С. 384–389. <https://doi.org/10.31857/S0023476120030376>
14. *Huang C., Wikfeldt K.T., Tokushima T., et. al.* The inhomogeneous structure of water at ambient conditions // *PNAS*. 2009. V. 106. № 36. P. 15214–15218. <https://doi.org/10.1073/pnas.0904743106>
15. *Murata K., Asakawa H., Nagashima K., Furukawa Y., Sazaki G.* Thermodynamic origin of surface melting on ice crystals // *PNAS*. 2016. V. 113. № 44. P. E6741–E6748. <https://doi.org/10.1073/pnas.1608888113>