

ISSN 0023-2912

Том 85, Номер 2

Март - Апрель 2023



КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ

www.sciencejourn.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 85, номер 2, 2023

Самосборка и фотоиндуцированная деформация микросфер азо-соединений из 1,4,3,6-диангидросорбитола с циннаматными периферийными группами <i>X. T. Ai, L. E. Wang, X. Luo, B. Tang, S. L. Li, H. E. Zhu, H. L. Tang, Y. B. Li, C. L. Yang, W. Y. Lv</i>	139
Кавитация в жидком метане с малыми добавками гелия <i>В. Г. Байдаков, В. Е. Виноградов</i>	150
Гистерезис краевого угла на твердых кристаллических поверхностях <i>Н. Е. Есипова, С. В. Ицков, В. Д. Соболев</i>	158
Анизотропия поверхностных свойств каолинита и ее роль при адсорбции молекул воды <i>А. С. Каспржицкий, Г. И. Лазоренко, А. А. Кругликов, В. А. Явна</i>	167
Электрокинетический транспорт неньютоновской жидкости через мягкий наноканал с рН-чувствительным и частично проницаемым для ионов полимерным слоем <i>Deepak Kumar, Vhanuman Varman</i>	179
Микроэмульсии лецитина с маслом гака и эфирным маслом куркумы <i>Н. М. Мурашова, Х. Т. Нгуен</i>	191
Лазерная генерация коллоидных наночастиц в жидкостях: ключевые процессы лазерного диспергирования и основные характеристики наночастиц <i>А. А. Настулявичус, С. И. Кудряшов, А. М. Емельяненко, Л. Б. Бойнович</i>	200
О временных вариациях гранулометрических характеристик бинарных микропорошковых смесей, обрабатываемых в шаровой планетарной мельнице <i>В. И. Савенко</i>	219
Особенности структурных фазовых переходов в самоорганизующейся системе АОТ/вода/изопропилмиристан при введении L-лизина <i>Н. В. Саутина, А. Т. Губайдуллин, Ю. Г. Галяметдинов</i>	233
Переработка стабилизированной наночастицами эмульсионной наножидкостной мембраны для удаления диклофенака: оценка стабильности и эффективности <i>Anshul Sharma, Himanshu P. Kohli, Mousumi Chakraborty</i>	244

УДК 547.556.3+544.773

САМОСБОРКА И ФОТОИНДУЦИРОВАННАЯ ДЕФОРМАЦИЯ МИКРОСФЕР АЗО-СОЕДИНЕНИЙ ИЗ 1,4,3,6-ДИАНГИДРОСОСОРБИТОЛА С ЦИННАМАТНЫМИ ПЕРИФЕРИЙНЫМИ ГРУППАМИ

© 2023 г. X. T. Ai¹, L. E. Wang¹, X. Luo¹, B. Tang¹, *, S. L. Li¹,
H. E. Zhu¹, H. L. Tang¹, **, Y. B. Li¹, C. L. Yang¹, W. Y. Lv¹

¹Факультет материаловедения и инженерного дела, Чунцинский
технологический университет, Чунцин, 401320 КНР

*e-mail: tangbo@cqut.edu.cn

**e-mail: hailong.tang@cqut.edu.cn

Поступила в редакцию 11.09.2022 г.

После доработки 06.11.2022 г.

Принята к публикации 11.11.2022 г.

В работе продемонстрировано контролируемое получение анизотропных частиц с различными размерами и морфологией путем самосборки и фотоиндуцированной деформации азоколлоидных микросфер, которые были сформированы из типичного азосоединения (IAC-4), содержащего 1,4,3,6-диангидросорбитоловое ядро и периферийные циннаматные заместители. Азоколлоидные микросферы были получены методом самосборки путем постепенного добавления деионизированной воды в раствор IAC-4 в тетрагидрофуране. Для точного контроля длины короткой оси анизотропных частиц, коллоидные микросферы IAC-4 с различными и однородными размерами были получены путем регулировки концентрации IAC-4, скорости добавления воды и скорости перемешивания. Установлено, что размер коллоидных микросфер уменьшается с увеличением концентрации IAC-4, скорости добавления воды и скорости перемешивания. Было показано, что коллоидные микросферы IAC-4 в твердом состоянии, облученные линейно поляризованным лазерным лучом ($\lambda = 488$ нм), могут быть необратимо и контролируемо растянуты в анизотропные частицы с различной морфологией, длиной главной оси и осевым соотношением путем регулировки времени облучения и мощности лазерного луча.

Ключевые слова: анизотропные частицы, азосоединения, самосборка, фотоиндуцированная деформация

DOI: 10.31857/S0023291223700040, EDN: UUZTWI

ВВЕДЕНИЕ

Азо-материалы привлекают все большее внимание исследователей благодаря различным фотоактивным свойствам, обусловленным транс-цис-фотоизомеризацией азобензольных молекул [1–13], которые могут быть полезны в таких областях, как литография на различных поверхностях [5, 6], высвобождение лекарств [12], оптическое хранение данных [14], микроактуаторы [15] и т.д. При вертикальном облучении линейно поляризованным лазерным лучом коллоидные микросферы азосоединений, как одна из форм азоматериалов, могут быть трансформированы в анизотропные частицы посредством транс-цис фотоизомеризации азосоединений, индуцируя макроскопический массоперенос в таком материале вдоль направления поляризации [7, 10, 12, 13]. Анизотропные частицы такого типа могут найти применение в плазмонике, катализе, фотонике и для целого ряда других практических приложений [16–22]. В то же вре-

мя, их применимость ограничена размером и морфологией анизотропных частиц, которые зависят от размера коллоидных микросфер азополимеров и эффекта фотоиндуцированной деформации. Для улучшения фотореактивных характеристик частиц в последнее время все более интенсивно используются низкомолекулярные азосоединения с четко определенной структурой [10, 23–28]. В отличие от традиционных азополимеров с высоким молекулярным весом, азомолекулярные микросферы на основе низкомолекулярных соединений могут деформироваться в анизотропные частицы с более высокой степенью деформации и более разнообразной морфологией за более короткое время при вертикальном облучении лазерным лучом [10, 23, 24, 27, 28].

Как правило, коллоидные микросферы получают из азотсодержащих полимеров методом самосборки путем капельного добавления деионизированной воды в раствор органического рас-

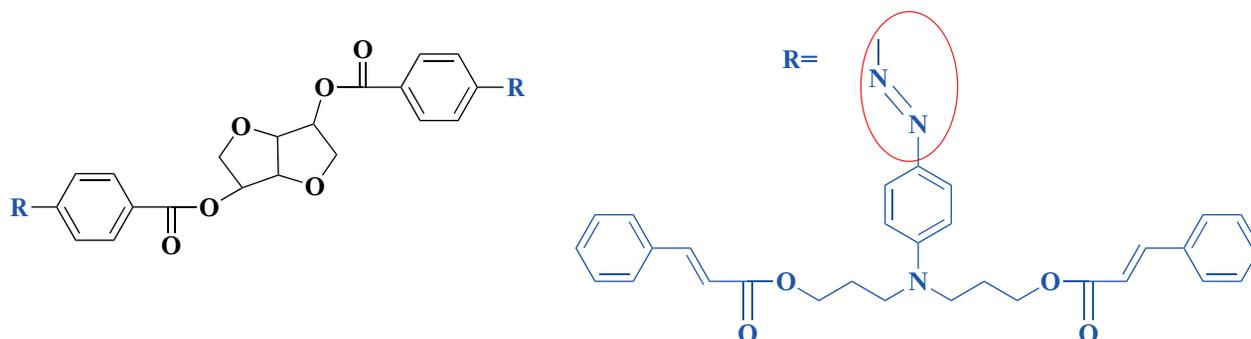


Рис. 1. Структурная формула IAC-4.

творителя [29]. В то же время, этот подход редко использовался для изготовления коллоидных микросфер, сформированных из азомолекулярных материалов. Ранее азомолекулярное соединение (IAC-4), содержащее 1,4,3,6-диангидросорбитол в качестве ядра и два азохромфора в периферийных заместителях (как показано на рис. 1), было использовано в качестве нового материала для изготовления коллоидных микросфер IAC-4 методом самосборки путем капельного добавления деионизированной воды в раствор тетрагидрофурана (ТГФ) [26–28]. Было показано, что микросферы IAC-4 могут быстро и необратимо растягиваться в анизотропные частицы вдоль направления поляризации при вертикальном облучении линейно поляризованным светом [27, 28]. Как известно, морфология, длина короткой и длинной оси, а также осевое соотношение анизотропных частиц в значительной степени зависят от размера азомолекулярных микросфер и закона влияния фотоиндуцированной деформации, соответственно. Однако до сих пор не проводились детальные исследования по управлению размером и морфологией анизотропных азокolloидных частиц за счет влияния фотоиндуцированной деформации.

В данном исследовании IAC-4 с хорошими фотореактивными свойствами был использован для изучения возможности контролируемого изготовления анизотропных частиц с точно заданным размером и морфологией путем самосборки в сочетании с фотоиндуцированной деформацией. Для варьирования длины короткой оси анизотропных частиц, коллоидные микросферы IAC-4 различного размера получали путем капельного добавления деионизированной воды в раствор ТГФ с помощью точной регулировки концентрации IAC-4, скорости добавления воды и скорости перемешивания. Размер коллоидных микросфер IAC-4 уменьшается с увеличением концентрации IAC-4, скорости добавления воды и скорости перемешивания. Для дальнейшего контроля морфологии, длины главной оси и осевого соотношения анизотропных частиц, влияние фотоиндуцированной деформации

на микросферы IAC-4 было изучено при вертикальном облучении линейно поляризованным лазерным лучом ($\lambda = 488$ нм) с различным временем и мощностью. С увеличением времени облучения морфология анизотропных частиц из эллипсоидной трансформировалась в стержнеобразную. Длина главной оси и осевое отношение анизотропных частиц становятся больше с увеличением времени облучения и мощности лазерного луча. Результаты данного исследования могут быть полезны в контролируемом получении анизотропных частиц из азомолекулярных материалов с заданными размерами и морфологией путем самосборки и фотоиндуцированной деформации.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалы

Азомолекулярный материал (IAC-4), содержащий 1,4,3,6-диангидросорбитоловое ядро и циннаматы периферийные группы, был синтезирован по протоколу, опубликованному ранее [26]. ТГФ ($\geq 99.5\%$) и этанол (99.8%) были приобретены у компании Aladdin и использованы без доочистки. Деионизированная вода была получена из системы очистки воды Milli-Q.

Контролируемая самосборка коллоидных микросфер из IAC-4

В данной работе проводилось контролируемое изготовление коллоидных микросфер с различными размерами путем регулирования концентрации IAC-4, скорости добавления воды и скорости перемешивания. Навеску IAC-4 растворяли в ТГФ с концентрацией 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 и 1.2 мг/мл. Затем 2.5 мл деионизированной воды по каплям добавляли в раствор IAC-4 (1 мл) с различной концентрацией с помощью микроинъекционного насоса, как показано на рис. 2, скорость добавления воды и скорость перемешивания составляли 10 мл/ч и 1500 об./мин соответственно. В эксперименте перемешивающее устройство представляет

собой магнитную мешалку, которая может контролировать и задавать скорость перемешивания. После добавления воды смешанный раствор продолжали перемешивать в течение 10 мин, а затем добавляли избыток деионизированной воды (15 мл) для гашения коллоидных структур IAC-4, образовавшихся в дисперсии. Первая группа экспериментов проводилась для изучения влияния концентрации IAC-4 на размер коллоидных микросфер. Вторая группа экспериментов была направлена на изучение взаимосвязи между скоростью добавления воды и размером коллоидных микросфер. В раствор IAC-4 (1 мл, 1.0 мг/мл) по каплям добавляли 2.5 мл деионизированной воды при скорости перемешивания 1500 об./мин, скорость добавления воды составляла 3.6, 5.4, 7.2, 10 и 12 мл/ч, остальные условия были постоянными.

Наконец, третья группа экспериментов была направлена на выявление влияния скорости перемешивания. Раствор IAC-4 с концентрацией 1.0 мг/мл был выбран для изготовления коллоидных микросфер путем капельного добавления 2.5 мл деионизированной воды (скорость добавления 7.2 мл/ч) в 1 мл раствора при скорости перемешивания 600, 800, 1000, 1200 и 1500 об./мин, а другие условия были без изменений для сравнения. Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) JEOL JSM-6460Lv с полевой эмиссионной пушкой с ускоряющим напряжением 15 кВ использовался для изучения морфологии полученных коллоидных микросфер IAC-4. Метод динамического светорассеяния (ДРС) использовался для оценки среднего гидродинамического диаметра коллоидных микросфер IAC-4 с помощью установки Brookhaven NanoBrook Omni при 25°C.

Фотоиндуцированная деформация микросфер IAC-4

Коллоидные микросферы IAC-4 со средним радиусом 685 нм были приготовлены в условиях, когда концентрация раствора IAC-4 составляла 1.0 мг/мл, скорость добавления воды составляла 7.2 мл/ч, а скорость перемешивания – 1000 об./мин. Образцы коллоидных микросфер IAC-4 были приготовлены путем нанесения коллоидных дисперсий IAC-4 на поверхность кремниевых пластин, которые были выставлены на воздухе для испарения растворителя ТГФ в течение 3 дней. В качестве источника света использовался линейно поляризованный луч (твердотельный лазер с длиной волны 488 нм), и образцы микросфер IAC-4 вертикально облучались поляризованным лазерным светом при комнатной температуре в условиях окружающей среды. Для контролируемого изготовления анизотропных частиц с различными размерами и морфологией время облучения составляло 1, 3, 5 и 7 мин. Мощность лазерного луча составляла 40 и 100 мВт/см². С помощью описанного метода были успешно изготовлены

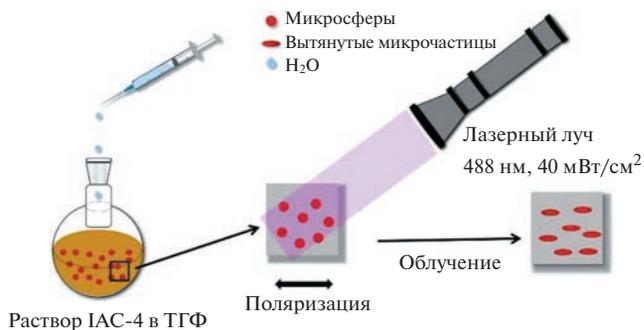


Рис. 2. Схема самосборки молекул IAC-4 в дисперсии ТГФ/вода и фотоиндуцированной деформации микросфер IAC-4 при облучении линейно поляризованным лазерным лучом.

анизотропные частицы с различной морфологией, длиной главной оси и величиной осевого соотношения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для контролируемого получения анизотропных частиц с точными размерами и морфологией, монодисперсные коллоидные микросферы IAC-4 с различными размерами были сформированы методом контролируемой самосборки путем капельного добавления воды в раствор ТГФ. Полученные коллоидные микросферы IAC-4 были исследованы с помощью методов СЭМ и ДРС, и радиус полученных микросфер составил от 529 до 858 нм. Изучение влияния различных факторов на формирование коллоидных микросфер IAC-4 проводилось для трех групп экспериментов путем анализа зависимости размера коллоидных микросфер от концентрации IAC-4, скорости добавления воды и скорости перемешивания. Фотоиндуцированная деформация микросфер IAC-4 изучалась посредством вертикального облучения линейно поляризованным лазером ($\lambda = 488$ нм) с различным временем облучения и различной мощностью. Морфологию, длины короткой и главной осей, а также осевое соотношение анизотропных частиц можно точно контролировать, регулируя размер коллоидных микросфер IAC-4, время облучения и мощность лазерного луча.

Контролируемое получение коллоидных микросфер IAC-4 с помощью самосборки

В первую очередь, было исследовано влияние концентрации IAC-4 на размеры коллоидных микросфер. Навеску IAC-4 растворяли в ТГФ с концентрацией в диапазоне 0.4–1.2 мг/мл. Как показано на рис. 3, коллоидные микросферы IAC-4 были успешно сформированы путем капельного добавления 2.5 мл деионизированной воды в рас-

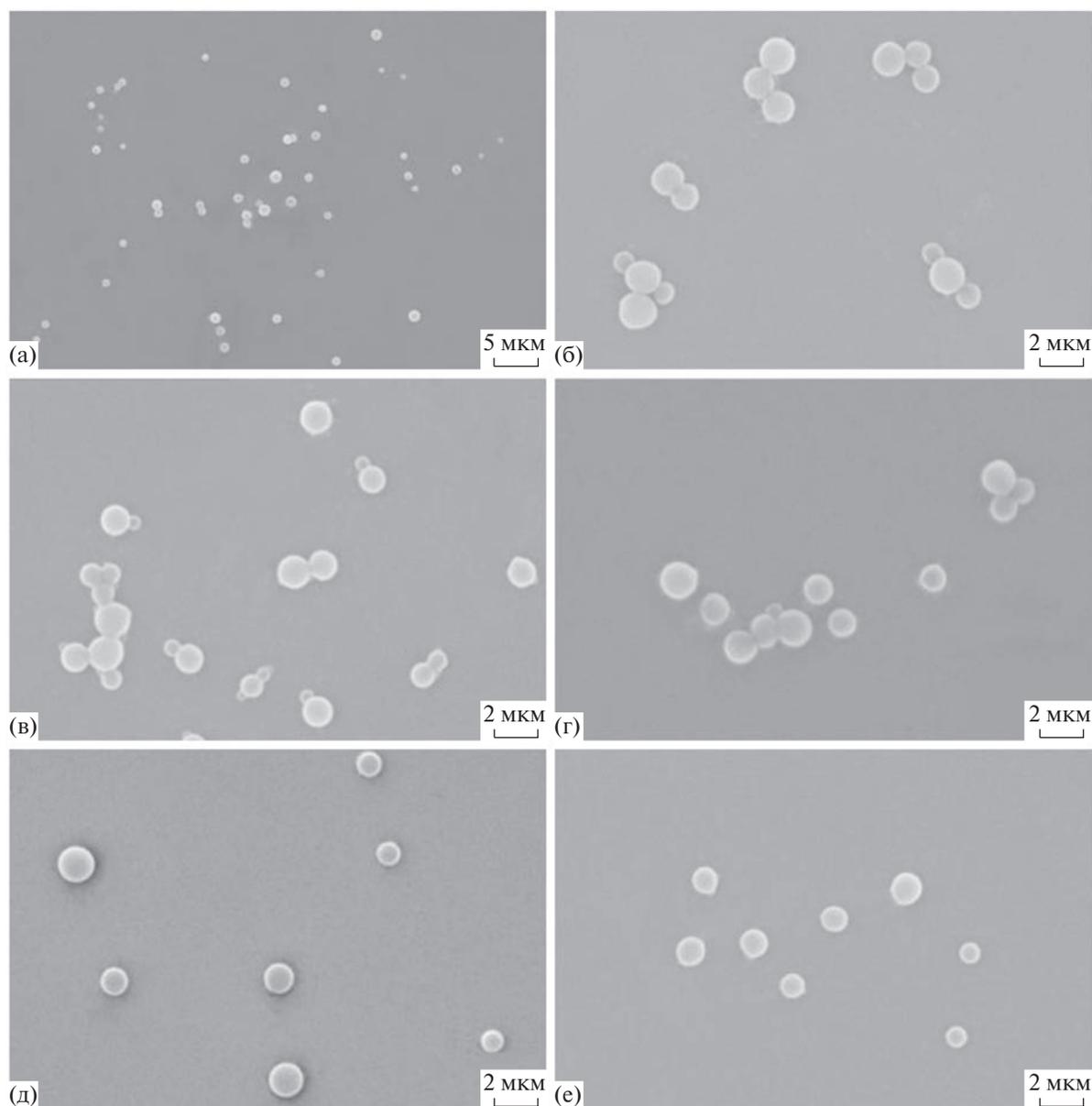


Рис. 3. (а) СЭМ-изображение с малым увеличением коллоидных микросфер IAS-4, полученных из образца 0.6 мг/мл; (б–е) типичные СЭМ-изображения коллоидных микросфер IAS-4 для образцов 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 и 1.2 мг/мл соответственно.

твор IAS-4 (1 мл) при скорости добавления воды 10 мл/ч и скорости перемешивания 1500 об./мин. Как было установлено ранее, механизм образования коллоидных микросфер IAS-4 заключается в том, что молекулы IAS-4 агрегируют с образованием коллоидного ядра при добавлении воды, а образовавшееся коллоидное ядро вырастает в коллоидную наносферу [27]. Полученные в данной работе результаты подтвердили, что этот метод является эффективным способом получения большого количества коллоидных микросфер IAS-4 с относительно равномерным распределением ча-

стиц по размеру, как показано на рис. 3а (образец, полученный при концентрации реагента 0.6 мг/мл). Типичные СЭМ-изображения, представленные на рис. 3б–3е, также подтверждают, что пять образцов коллоидных микросфер IAS-4 имеют относительно узкое распределение частиц по размеру. Как видно из рисунков, средний радиус коллоидных микросфер уменьшается с увеличением концентрации IAS-4.

Для того чтобы исследовать взаимосвязь между размером коллоидных микросфер IAS-4 и скоростью добавления воды, этот параметр изменя-

ли в диапазоне от 3 до 12 мл/ч при концентрации ИАС-4 и скорости перемешивания 1.0 мг/мл и 1500 об./мин, соответственно. Как показано на рис. 4а, большое количество коллоидных микросфер ИАС-4 с относительно равномерным распределением по размеру было получено в процессе самосборки для образца при скорости добавления воды 7.2 мл/ч. Типичные СЭМ-изображения с большим разрешением коллоидных микросфер ИАС-4 для образцов, полученных при всех измеренных скоростях добавления воды, представлены на рис. 4б–4д. Как видно из представленных изображений, средний радиус коллоидных микросфер уменьшается с увеличением скорости добавления воды.

Наконец, скорость перемешивания в процессе самосборки также изменяли в интервале от 600 до 1500 об./мин для изучения контролируемого формирования коллоидных микросфер ИАС-4 при концентрации ИАС-4 1.0 мг/мл и скорости добавления воды 7.2 мл/ч. Как показано на рис. 5а для образца, полученного при скорости перемешивания 600 об./мин, более 100 коллоидных микросфер приблизительно одинакового размера можно было легко наблюдать с помощью СЭМ. На рис. 5б–5д представлены типичные СЭМ-изображения коллоидных микросфер для образцов, полученных при различных скоростях перемешивания. Интересно, что размер микросфер уменьшается по мере увеличения скорости перемешивания, что подтверждается результатами статистического анализа среднего размера частиц, приведенными ниже.

Для количественного исследования взаимосвязи между размером коллоидных микросфер ИАС-4 и условиями самосборки, размер коллоидных микросфер ИАС-4 был оценен на основе ансамбля из более чем 100 коллоидных микросфер с помощью метода СЭМ. Как показано на рис. 6а–6в, результаты подгонки кривых отвечают полидисперсности коллоидных микросфер ИАС-4. С увеличением концентрации ИАС-4 размер коллоидных микросфер ИАС-4 уменьшается (рис. 6а), в то время как полидисперсность практически не изменяется. Как показано на рис. 6б и 6в, размер коллоидных микросфер ИАС-4 также уменьшается при увеличении скорости добавления воды и скорости перемешивания, однако при этом снижается и степень полидисперсности. На рис. 6г–6е показаны зависимости среднего радиуса ($\langle R \rangle$) коллоидных микросфер от концентрации ИАС-4, скорости добавления воды и скорости перемешивания, соответственно. Как показано на рис. 6г, $\langle R \rangle$ коллоидных микросфер составляет 661, 622, 591, 583 и 529 нм для образцов концентрации ИАС-4 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 и 1.2 мг/мл соответственно. Результаты, полученные методом ДРС (рис. 6е) в целом согласуются с данными метода СЭМ. Средний гидродинамический радиус ($\langle R' \rangle$) коллоидных микросфер ИАС-4 составляет 732, 679, 641, 629 и 589 нм для

образцов ИАС-4 концентрацией 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 и 1.2 мг/мл соответственно. На основании полученных данных можно сделать вывод, что $\langle R \rangle$ уменьшается с увеличением концентрации ИАС-4, что может быть отражено следующей зависимостью (уравнение (1)),

$$y = ax^b, \quad (1)$$

где a и b составляют 565.30 и -0.18 соответственно.

Ранее было установлено, что поведение молекулы ИАС-4 при самосборке соответствует модели Жуибана–Акри (уравнение (2)) [27, 28],

$$\ln x_T = m_1 \ln x_{1,T} + m_2 \ln x_{2,T} + \left(\frac{m_1 m_2}{T} \right) \sum_{i=0}^2 J_i (m_1 - m_2)^i, \quad (2)$$

который может объяснить растворимость твердого вещества в бинарной системе смешанных растворителей [30–32]. Здесь x_T это мольная доля растворенного твердого вещества в насыщенном растворе из двух смешивающихся растворителей, m_1 и m_2 это массовые отношения H_2O и ТГФ в отсутствие твердой фазы ($m_1 = 1 - m_2$), а $x_{1,T}$ и $x_{2,T}$ мольные доли растворенного вещества в насыщенных растворах в H_2O и ТГФ, соответственно. По мере увеличения содержания воды в смешанной системе, растворимость ИАС-4 уменьшается в соответствии с зависимостью для модели Жуибана–Акри. Поскольку предельная растворимость меньше, чем начальная концентрация молекул ИАС-4 в дисперсии, ИАС-4 будет выпадать в осадок, образуя ядра коллоидных микросфер путем агрегации центральных молекулярных фрагментов. Для образца более высокой концентрации при увеличении содержания воды в системе ТГФ/вода одновременно происходит образование новых ядер и быстрый рост уже образовавшихся, поэтому образование новых агрегатов будет быстро завершено [27, 28]. Напротив, образование новых ядер и рост образовавшихся происходит медленнее при более низкой концентрации, а более мелкие агрегаты с активной поверхностью продолжают расти с увеличением содержания воды и в конечном итоге образуют относительно большие по размеру коллоидные микросферы по сравнению с системой с более высокой концентрацией ИАС-4 [27]. Более того, рис. 6д и 6е демонстрируют аналогичную зависимость уменьшения $\langle R \rangle$ с увеличением скорости добавления воды и скорости перемешивания, что также может быть соответствующим образом описано уравнением (1), где a и b составляют 1388.70 и -0.38 для рис. 6д и 3129.17 и -0.22 для рис. 6е соответственно.

Как показано на рис. 6д, $\langle R \rangle$ микросфер ИАС-4 составляет 858, 751, 612, 583 и 561 нм для образ-

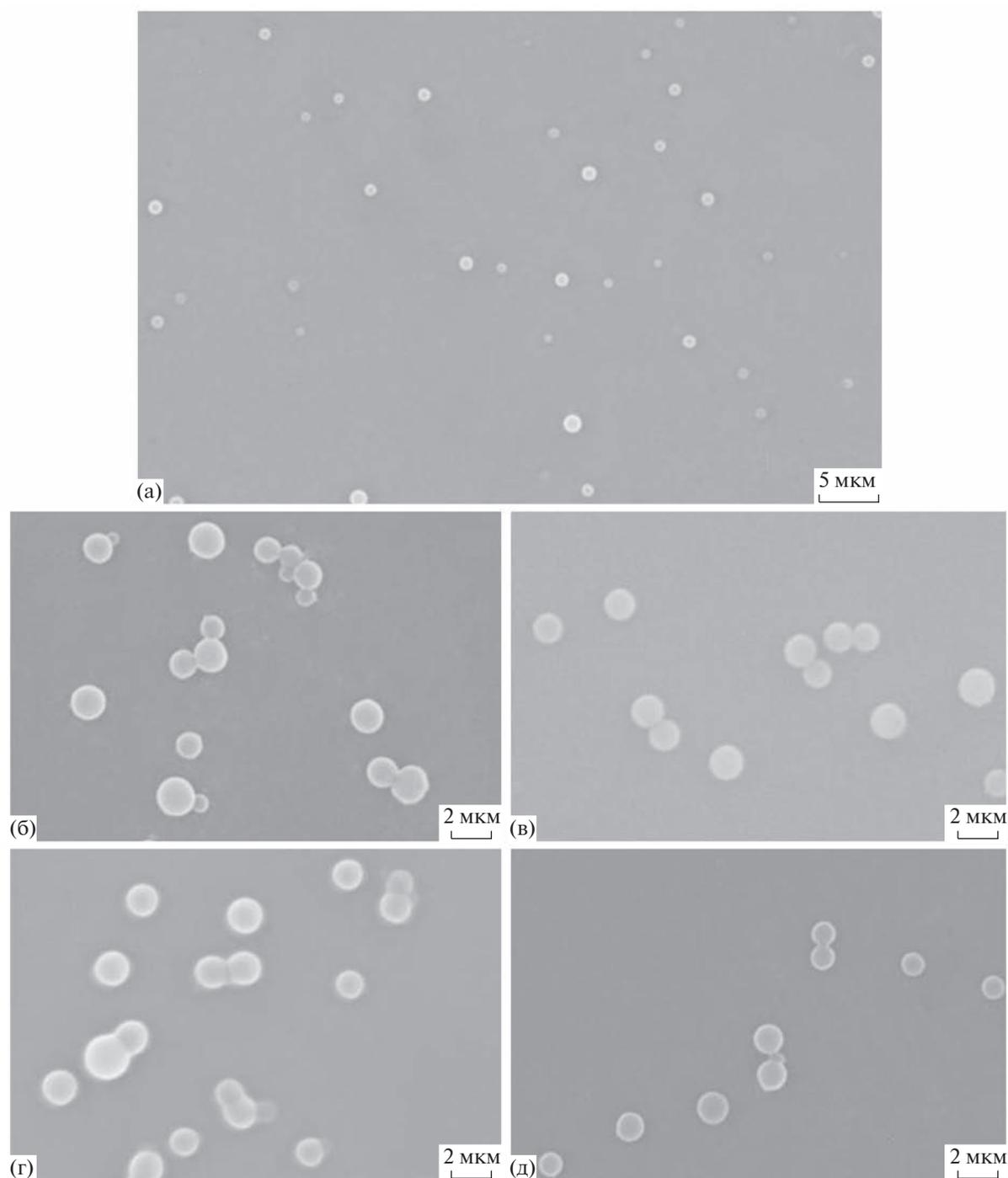


Рис. 4. (а) СЭМ-изображение с малым увеличением коллоидных микросфер IAC-4, полученных из образца 7.2 мл/ч; (б–д) типичные СЭМ-изображения коллоидных микросфер IAC-4 для образцов 3.6, 5.4, 7.2 и 12 мл/ч соответственно.

цов со скоростью добавления воды 3.6, 5.4, 7.2, 10 и 12 мл/ч, соответственно. Данные, полученные методом ДРС (рис. 6ж–би), показывают, что $\langle R \rangle$ коллоидных микросфер IAC-4 составляет 767, 689, 676, 629 и 586 нм для образцов со скоростью добавления воды 3.6, 5.4, 7.2, 10 и 12 мл/ч соот-

ветственно. С увеличением скорости добавления воды, образование новых ядер и рост образовавшихся ядер будет происходить быстрее, так как скорость осаждения IAC-4 увеличивается, а размер образовавшихся коллоидных микросфер становится меньше [27]. Таким образом, по мере

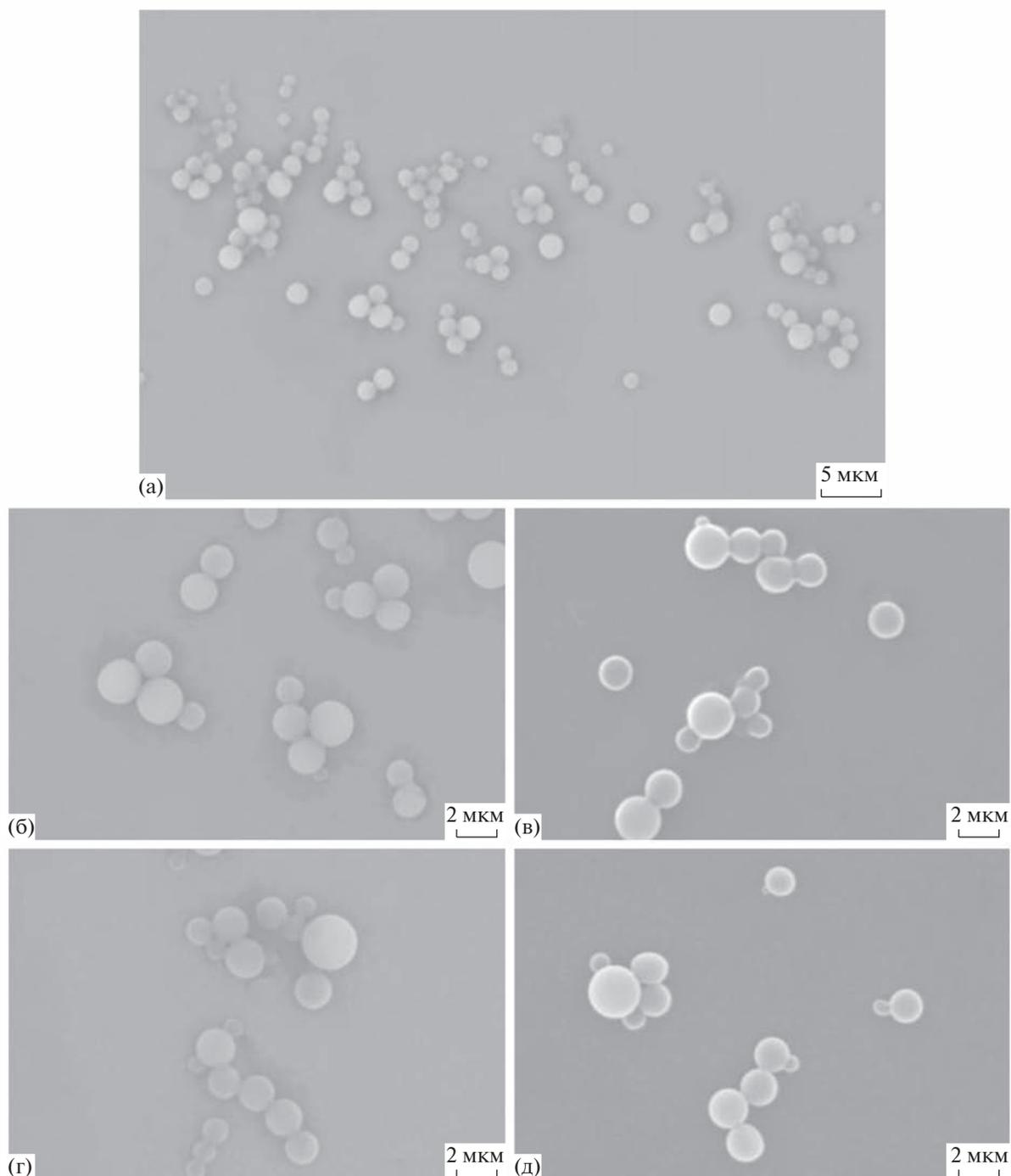


Рис. 5. (а) СЭМ-изображение коллоидных микросфер IAS-4 с малым увеличением, полученное из образца 600 об./мин; (б–д) типичные СЭМ-изображения коллоидных микросфер IAS-4 для образцов 600, 800, 1000 и 1200 об./мин соответственно.

увеличения скорости перемешивания, размер коллоидных микросфер становится меньше, как показано на рис. 6е ($\langle R \rangle = 759, 712, 685, 663$ и 612 нм для образцов со скоростью перемешивания 600, 800, 1000, 1200 и 1500 об./мин), что дополнительно подтверждается на рис. 6и ($\langle R' \rangle = 828, 770, 751, 713$

и 675 нм для образцов со скоростью перемешивания 600, 800, 1000, 1200 и 1500 об./мин). Как обсуждалось выше, с увеличением скорости перемешивания смешанный растворитель быстро обедняется веществом, и образование новых ядер и рост образовавшихся ядер происходят быстрее

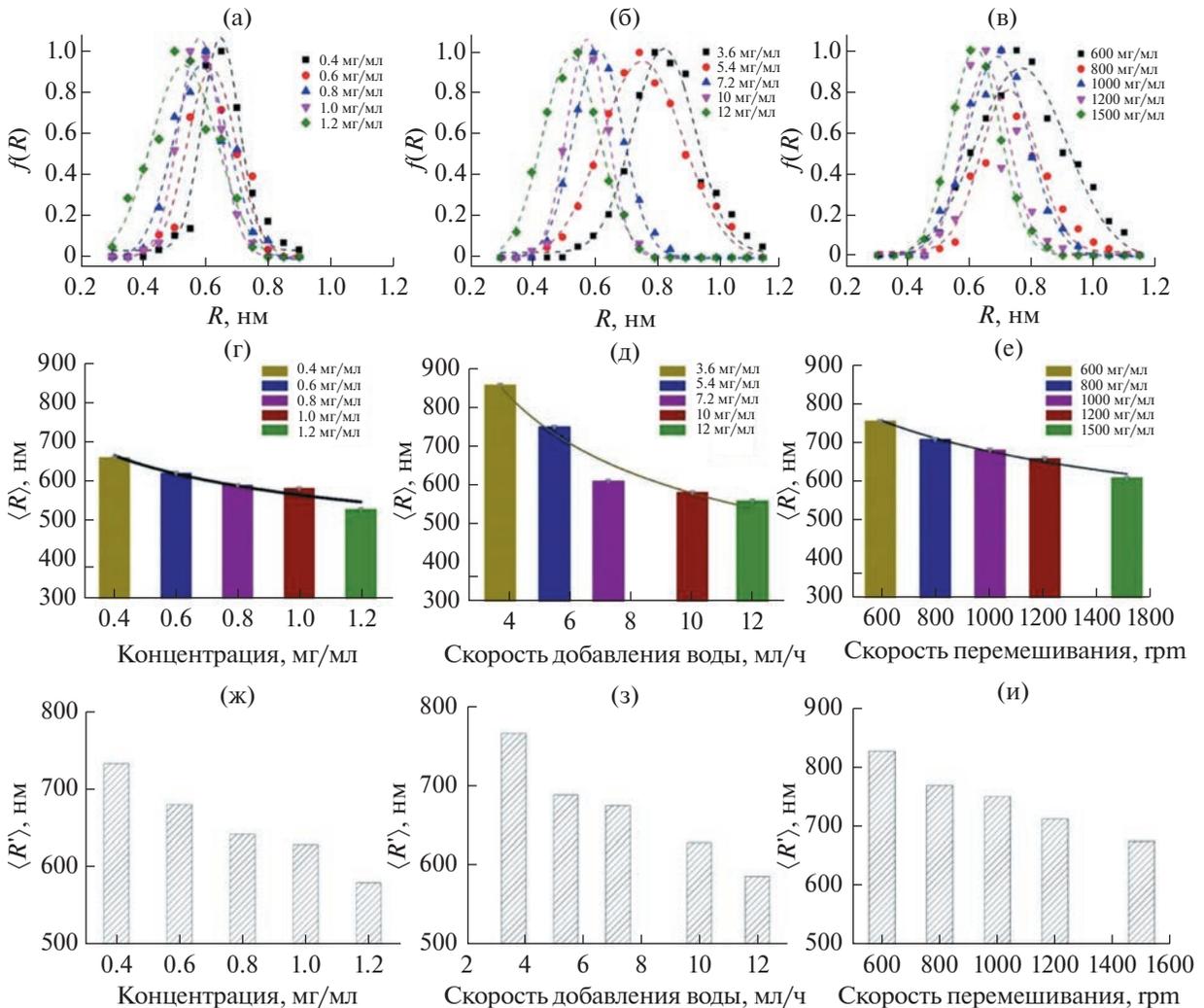


Рис. 6. (а–в) Радиус (R) и полидисперсность коллоидных микросфер IAC-4 для трех групп экспериментов с различными условиями самосборки: концентрация IAC-4, скорость добавления воды и скорость перемешивания соответственно; (г–е) зависимость среднего радиуса ($\langle R \rangle$) коллоидных микросфер от концентрации IAC-4, скорости добавления воды и скорости перемешивания соответственно; (ж–и) зависимость среднего гидродинамического радиуса ($\langle R' \rangle$) коллоидных микросфер от концентрации IAC-4, скорости добавления воды и скорости перемешивания соответственно.

[27]. Это может объяснить экспериментальные данные о том, что размер полученных коллоидных микросфер оказывается меньше для образца с более высокой скоростью перемешивания.

На основании экспериментальных результатов и теоретического анализа можно заключить, что коллоидные микросферы IAC-4 с различными размерами могут быть получены путем контролируемого регулирования условий самосборки концентрации IAC-4, скорости добавления воды и скорости перемешивания. Эти частицы, в свою очередь, могут быть использованы в качестве стартового материала для контролируемого формирования анизотропных частиц с заданной морфологией, длиной короткой и длинной осей и

осевым соотношением посредством фотоиндуцированной деформации.

Фотоиндуцированная деформация микросфер IAC-4

Для контролируемого получения анизотропных частиц с различными размерами и морфологией, фотоиндуцированная деформация коллоидных микросфер IAC-4 в твердом состоянии проводилась с помощью вертикального облучения линейно поляризованным лазерным лучом ($\lambda = 488$ нм) с варьируемыми временем облучения и мощностью. Известно, что движущей силой фотоиндуцированной деформации азомикросфер является транс-цис фотоизомеризация азобензольных молекул, вызывающая макроскопический перенос массы

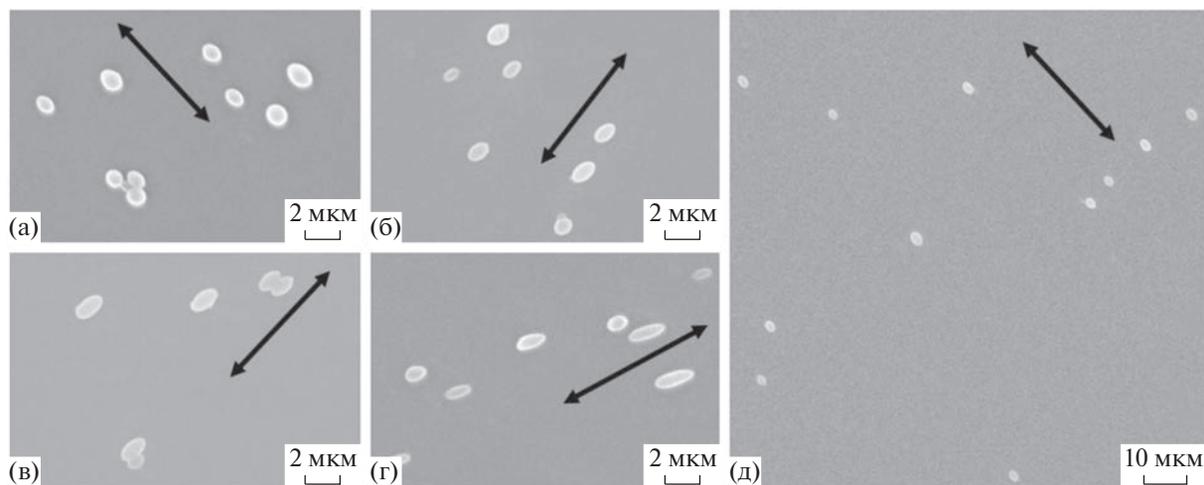


Рис. 7. (а–г) Типичные СЭМ-изображения деформированных частиц с временем облучения 1, 3, 5 и 7 мин соответственно; (д) СЭМ-изображения эллиптических частиц при малом увеличении с временем облучения 3 мин. Направленные двойные стрелки соответствует направлению поляризации лазерного луча.

вдоль направления поляризации [7, 10, 12, 13]. Длина короткой оси и начальная длина основной оси деформированных частиц тесно связаны с диаметром азомикросфер, который можно точно контролировать, регулируя условия самосборки за счет изменения концентрации ИАС-4, скоростей добавления воды и перемешивания, как обсуждалось выше. В то же время, длина основной оси, соотношение осей и морфология деформированных частиц определяются законом влияния фотоиндуцированной деформации. В данной работе коллоидные микросферы ИАС-4 ($\langle R \rangle = 685$ нм, что является средним размером среди вышеуказанных образцов, как показано на рис. 5г) далее используются в качестве материала для разработки технологии контролируемого получения анизотропных частиц с заданной длиной основной оси, осевым отношением и морфологией путем регулировки параметров лазерной обработки, таких как время облучения, мощность облучения и так далее.

Как показано на рис. 7, растянутая деформация микросфер ИАС-4 наблюдается при вертикальном облучении лазерным лучом с мощностью 40 мВт/см^2 , причем растянутая деформация происходит вдоль направления поляризации лазерного луча. При увеличении времени облучения от 1 до 5 мин можно легко обнаружить, что степень деформации микросфер увеличивается, и микросферы ИАС-4 превращаются в анизотропные частицы с эллипсоидной морфологией. При увеличении времени облучения до 7 мин анизотропные частицы с эллипсоидной морфологией деформируются в анизотропные частицы с морфологией, напоминающей стержень.

Чтобы количественно исследовать естественный закон фотоиндуцированной деформации для точного контроля размера и морфологии ани-

зотропных частиц, средняя длина (L) длинной оси и среднее осевое отношение (L/D) деформированных частиц были статистически оценены для ансамбля из более, чем 100 деформированных частиц с помощью метода СЭМ. Как показано на рис. 8а, средняя длина длинной оси становится больше по мере увеличения времени облучения лазерным лучом ($\lambda = 488$ нм, 40 мВт/см^2) от 1 до 7 мин, что можно представить в виде следующей зависимости (уравнение (3)),

$$y = A \exp\left(-\frac{x}{t}\right) + y_0, \quad (3)$$

где $A = 909.39$, $t = 3.04$, $y_0 = 2143.76$. На рис. 8б представлен L/D деформированных частиц, который увеличивается с 1.09 до 1.51 по мере увеличения времени облучения лазерным лучом (488 нм, 40 мВт/см^2) с 1 до 7 мин. Это также может быть определено уравнением (3), где $A = -0.66$, $t = 3.00$, $y_0 = 1.57$. Наконец, при увеличении мощности лазерного луча ($\lambda = 488$ нм) с 40 до 100 мВт/см^2 при том же времени облучения, как показано в нашей работе [27], L/D деформированных частиц увеличивается, как показано на рис. 8в. Таким образом, с помощью точного контроля размера коллоидных микросфер ИАС-4, анизотропные микрочастицы с заданной морфологией, длиной осей, а также осевым отношением могут быть получены посредством фотоиндуцированной деформации коллоидных микросфер ИАС-4.

ВЫВОДЫ

Коллоидные микросферы ИАС-4 с заданным размером могут быть контролируемо получены путем самосборки посредством капельного добавления воды в раствор ТГФ. При увеличении

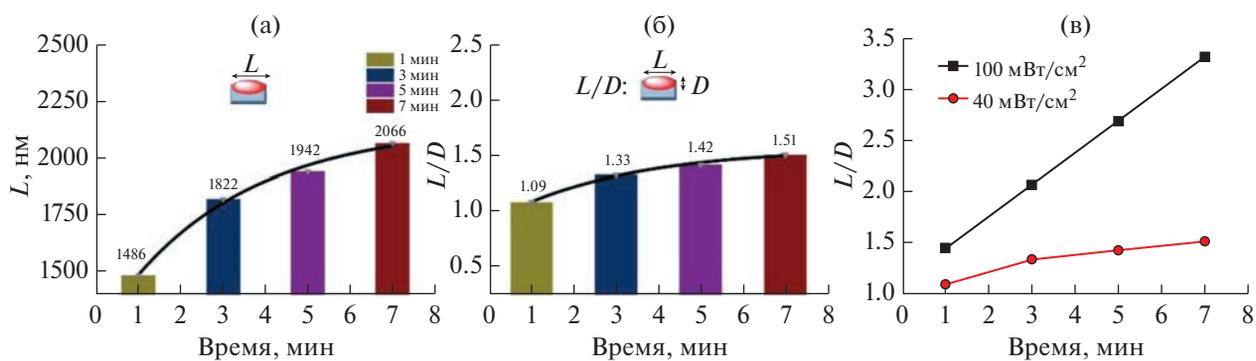


Рис. 8. (а) Зависимость средней длины (L) главной оси деформированных частиц от времени облучения ($\lambda = 488$ нм, 40 мВт/см²); (б) зависимость среднего осевого отношения (L/D) деформированных частиц от времени облучения ($\lambda = 488$ нм, 40 мВт/см²); (в) L/D деформированных частиц для мощности облучения 100 мВт/см² ($\lambda = 488$ нм).

концентрации ИАС-4, скорости добавления воды и скорости перемешивания в ограниченном диапазоне, размер коллоидных микросфер уменьшается. Эта зависимость может обеспечить эффективный контроль размера коллоидных микросфер, сформированных из азомолекулярных материалов, путем регулирования условий самосборки: концентрации, скорости добавления плохого растворителя и скорости перемешивания. При перпендикулярном облучении поляризованным лазерным лучом ($\lambda = 488$ нм) микросферы ИАС-4 могут постепенно растягиваться в анизотропные микрочастицы вдоль направления поляризации лазерного луча по мере увеличения времени облучения и мощности лазера. При времени облучения лазерным пучком 1 мин (40 мВт/см²) средняя длина главной оси и среднее осевое отношение деформированных частиц с эллипсоидной морфологией составляют 1486 нм и 1.085 соответственно. При увеличении времени облучения до 7 мин деформированные частицы трансформируются в стержнеподобную морфологию со средней длиной главной оси и средним осевым отношением 2066 нм и 1.508 соответственно. Полученные результаты подтверждают высокую эффективность разработанного метода для контролируемого получения анизотропных микрочастиц с заданным размером и морфологией путем самосборки и фотоиндуцированной деформации азомолекулярных микросфер, которые могут найти применение в области катализа, биотехнологии, чистой энергетики, высвобождения лекарств и так далее.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа поддержана специальным ключевым проектом инновации технологий и развития приложений Чунцина (№ cstc2020jcsx-dxwtVx0025), фондом научных исследований Чунцинского технологического университета (№ 2019ZD110) и национальным фондом естественных наук Китая (№ 51703125).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы подтверждают отсутствие конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kumar G.S., Neckers D.C. Photochemistry of azobenzene-containing polymers // Chem. Rev. 1989. V. 89. P. 1915–1925.
2. Natansohn A., Rochon P. Photoinduced motions in azo-containing polymers // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 4139–4176.
3. Lee S., Kang H.S., Park J.K. Directional photofluidization lithography: micro/nanostructural evolution by photofluidic motions of azobenzene materials // Adv. Mater. 2012. V. 24. P. 2069–2103.
4. Akbas H., Aydemir M. Interfacial and micellar properties of anionic azo dye-surfactant binary systems // Colloid Journal. 2008. V. 70. P. 541–548.
5. Rochon P., Batalla E., Natansohn A. Optically induced surface gratings on azoaromatic polymer films // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 66. P. 136–138.
6. Kim D.Y., Tripathy S.K., Li L., Kumar J. Laser-induced holographic surface relief gratings on nonlinear optical polymer films // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 66. P. 1166–1168.
7. Wang D.R., Wang X.G. Amphiphilic azo polymers: molecular engineering, self-assembly and photoresponsive properties // Prog. Polym. Sci. 2013. V. 38. P. 271–301.
8. He X.Z., Gao Y.F., Zheng J.J., Li X.Y., Meng F.B., Hu J.S. Chiral photosensitive side-chain liquid crystalline polymers – synthesis and characterization // Colloid Polym. Sci. 2016. V. 294. P. 1823–1832.
9. Tian J.W., Liu Z.T., Wu C.C., Jiang W.L., Chen L.L., Shi D.D., Zhang X.S., Zhang G.X., Zhang D.Q. Simultaneous incorporation of two types of azo-groups in the side chains of a conjugated D–A polymer for logic control of the semiconducting performance by light irradiation // Adv. Mater. 2021. V. 33. P. 2005613.
10. Wang Z.N., Huang H., Hsu C., Wang X.G. Azo molecular glass patterning from chiral submicron pillar array to self-organized topographic transition via irradiation

- with circularly polarized light // *Adv. Optical. Mater.* 2021. V. 9. P. 2100922.
11. *Younis M., Long J., Peng S., Wang X., Chai C.P., Bogliotti N., Huang M.* Reversible transformation between azo and azonium bond other than photoisomerization of azo bond in main-chain polyazobenzenes // *J. Phys. Chem. Lett.* 2021. V. 12. P. 3655–3661.
 12. *Ke K., Du Z., Chang X., Ren B.* A dual stimuli-responsive amphiphilic polymer: reversible self-assembly and rate-controlled drug release // *Colloid Polym. Sci.* 2017. V. 295. P. 1851–1861.
 13. *Hu D.W., Chang X.H., Xu Y.Q., Yu Q.L., Zhu Y.T.* Light-enabled reversible shape transformation of block copolymer particles // *ACS Macro. Lett.* 2021. V. 10. P. 914–920.
 14. *Rochon P., Bissonnette D., Natansohn A., Xie S.* Azo polymers for reversible optical storage. III. Effect of film thickness on net phase retardation and writing speed // *Appl. Optics.* 1993. V. 32. P. 7277–7280.
 15. *Ikeda T., Mamiya J.I., Yu Y.L.* Photomechanics of liquid-crystalline elastomers and other polymers. *Angew // Chem. Int. Ed.* 2007. V. 46. P. 506–528.
 16. *Young K.L., Ross M.B., Blaber M.G., Rycenga M., Jones M.R., Zhang C., Senesi A.J., Lee B., Schatz G.C., Mirkin C.A.* Using DNA to design plasmonic metamaterials with tunable optical properties // *Adv. Mater.* 2014. V. 26. P. 653–659.
 17. *Rhodes R., Asghar S., Krakow R., Horie M., Wang Z., Turner M.L., Saunders B.R.* Hybrid polymer solar cells: from the role colloid science could play in bringing deployment closer to a study of factors affecting the stability of non-aqueous ZnO dispersions // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2009. V. 343. P. 50–56.
 18. *Nagarwal R.C., Kant S., Singh P.N., Maiti P., Pandit J.K.* Polymeric nanoparticulate system: a potential approach for ocular drug delivery // *J. Control. Release.* 2009. V. 136. P. 2–13.
 19. *Tang B., Gao E.L., Xiong Z.Y., Dang B., Xu Z.P., Wang X.G.* Transition of graphene oxide from nanomembrane to nanoscroll mediated by organic solvent in dispersion // *Chem. Mater.* 2018. V. 30. P. 5951–5960.
 20. *Glotzer S.C., Solomon M.J.* Anisotropy of building blocks and their assembly into complex structures // *Nat. Mater.* 2007. V. 6. P. 557–562.
 21. *Wang Y., Wang Y.F., Zheng X.L., Yi G., Scanna S., Pine D.J., Weck M.* Three-dimensional lock and key colloids // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. P. 6866–6869.
 22. *Deng Y.H., Zhao H.J., Qian Y., Lu L., Wang B.B., Qiu X.Q.* Hollow lignin azo colloids encapsulated avermectin with high anti-photolysis and controlled release performance // *Ind. Crop. Prod.* 2016. V. 87. P. 191–197.
 23. *Nakano H., Takahashi T., Kadota T., Shirota Y.* Formation of a surface relief grating using a novel azobenzene-based photochromic amorphous molecular material // *Adv. Mater.* 2002. V. 14. P. 1157–1160.
 24. *Ishow E., Bellaiche C., Bouteiller L., Nakatani K., Delaire J.A.* Versatile synthesis of small NLO-active molecules forming amorphous materials with spontaneous second-order NLO response // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. P. 15744–15745.
 25. *Tang B., Xiong Z.Y., Yun X.W., Wang X.G.* Rolling up graphene oxide sheets through solvent-induced self-assembly in dispersions // *Nanoscale.* 2018. V. 10. P. 4113–4122.
 26. *Guo M.C., Xu Z.D., Wang X.G.* Photofabrication of two-dimensional quasi-crystal patterns on UV-curable molecular azo glass films // *Langmuir.* 2008. V. 24. P. 2740–2745.
 27. *Tang B., Zhou Y.Q., Xiong Z.Y., Wang X.G.* Photodeformable microspheres from an azo molecule containing a 1,4,3,6-dianhydrosorbitol core and cinnamate peripheral groups // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 64203–64207.
 28. *Tang B., Huang H., Wu B., Li X., Wang X.G.* Self-assembled azo molecular glass microspheres with rapid photoinduced deformation // *Chem. Res. Chin. Univ.* 2019. V. 40. P. 548–554.
 29. *Li Y.B., He Y.N., Tong X.L., Wang X.G.* Photoinduced deformation of amphiphilic azo polymer colloidal spheres // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. P. 2402–2403.
 30. *Eghrary S.H., Zarghami R., Martinez F., Jouyban A.* Solubility of 2-butyl-3-benzofuranyl 4-(2-(diethylamino)ethoxy)-3,5-diiodophenyl ketone hydrochloride (Amiodarone HCl) in ethanol + water and *N*-methyl-2-pyrrolidone + water mixtures at various temperatures // *J. Chem. Eng. Data.* 2012. V. 57. P. 1544–1550.
 31. *Jouyban A.* Review of the cosolvency models for predicting solubility of drugs in water–cosolvent mixtures // *J. Pharm. Sci.* 2008. V. 11. P. 32–58.
 32. *Ma H., Qu Y., Zhou Z., Wang S., Li L.* Solubility of thiotriazinone in binary solvent mixtures of water + methanol and water + ethanol from (283 to 330) K // *J. Chem. Eng. Data.* 2012. V. 57. P. 2121–2127.

УДК 536.423

КАВИТАЦИЯ В ЖИДКОМ МЕТАНЕ С МАЛЫМИ ДОБАВКАМИ ГЕЛИЯ

© 2023 г. В. Г. Байдаков¹, *, В. Е. Виноградов¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теплофизики, Уральское отделение Российской академии наук, ул. Амундсена, 107а, Екатеринбург, 620016 Россия

*e-mail: svetlana@itpuran.ru

Поступила в редакцию 18.10.2022 г.

После доработки 25.11.2022 г.

Принята к публикации 01.12.2022 г.

В рамках классической теории зародышеобразования (КТЗ) рассмотрена кавитация в вязкой газированной жидкости с учетом диффузионного подвода летучего компонента к пузырьку. Получено выражение для стационарного потока зародышей новой фазы. Методом одновременного импульсного растяжения и нагрева определены предельные растяжения метана и растворов метан–гелий с содержанием гелия до 0.2 моль %. Полученные данные, относящиеся к частотам зародышеобразования (10^{20} – 10^{22}) $\text{м}^{-3} \text{с}^{-1}$, сопоставлены с их расчетами из КТЗ. Обсуждаются особенности зарождения новой фазы в слабых растворах и причины рассогласования теории и опыта.

DOI: 10.31857/S0023291222600560, EDN: USUQQK

ВВЕДЕНИЕ

Кавитация – разрыв сплошности жидкости при растяжении, широко распространенное в природе и технике явление. Кавитация проявляется при движении воды по капиллярной сети растений, представляет своего рода “барьер” для достижения высоких скоростей движения в жидких средах, вызывает разрушение материалов и во многих случаях ухудшает эксплуатационные характеристики гидравлических систем. Разрыв сплошности жидкости происходит в результате образования и последующего роста парогазовых пузырьков. Обычно жизнеспособные пузырьки (зародыши) формируются на так называемых “слабых местах” системы – растворенный газ в трещинах взвешенных частиц, плохо смачиваемые участки стенок сосуда и др. Физически более простым и определенным является спонтанное возникновение зародышей новой фазы в чистых условиях. Этот процесс описывается классической теорией зародышеобразования (КТЗ) [1, 2].

Спонтанная кавитация в однокомпонентной жидкости рассматривалась в работах [2–4]. Газонасыщенный раствор – двухкомпонентная система. Наряду со свободно молекулярным обменом между пузырьком и раствором здесь появляется диффузионный подвод молекул растворенного газа. Теории распада пересыщенного газом раствора при положительных давлениях посвящены работы Куни с сотр. [5, 6]. Теория вскипания перегретого газонасыщенного раствора, с учетом всех основных факторов, лимитирующих рост парогазового пузырька, представлена в работах Байда-

кова [7, 8]. Здесь рассматривается кавитация в растянутом газонасыщенном растворе. Анализируется некоторый предельный случай зародышеобразования, когда факторами, определяющими рост пузырька на его начальной стадии, являются вязкость раствора и диффузионный подвод газа к пузырьку. Обоснование и ограничения такого сценария зародышеобразования приводятся после получения конечного результата – уравнения для стационарной частоты спонтанной кавитации.

Наряду с общими чертами, присущими как однокомпонентной, так и многокомпонентной системам, при зародышеобразовании в растворе могут проявляться некоторые специфические эффекты. Внесение в двухфазную бинарную систему малого количества примеси, в зависимости от природы растворителя и растворяемого вещества, их термодинамического состояния, может приводить как к ее концентрации в поверхностном слое, так и выталкиванию из поверхностного слоя в объемную фазу. Это изменяет поверхностную свободную энергию системы. Проявление “адсорбционного эффекта” следует ожидать и в кавитационных процессах. Кроме того, в растворе, где наряду с диффузионным, имеет место и свободномолекулярный обмен между пузырьком и его окружением, стационарность процесса зародышеобразования может быть нарушена и поток зародышей пойдет не по энергетически наиболее выгодной траектории [9].

В данной работе рассматривается стационарное зародышеобразование в слабом растворе при больших отрицательных давлениях. Представлены

экспериментальные данные по кинетике спонтанной кавитации метана, насыщенного гелием. Достижимый перегрев раствора метан–гелий при положительных давлениях методом среднего времени жизни ранее был исследован в работе [10]. Здесь методом импульсного перегрева в отраженной волне сжатия определены предельные растяжения раствора.

Статья включает введение, теоретическую часть, результаты экспериментов, сопоставление теории и опыта, выводы.

ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА КАВИТАЦИИ В СЛАБЫХ РАСТВОРАХ

Рассматривается образование сферического пузырька в жидкости, насыщенной газом. Жидкость считается нелетучей, раствор слабым, газ в пузырьке идеальным. Состояние раствора задается температурой T , давлением p и концентрацией c , которая определяется как отношение числа молекул растворенного газа к числу молекул растворителя. Ввиду высокой теплопроводности жидкого раствора газ в пузырьке на всех стадиях его роста имеет температуру раствора. Число независимых переменных состояния пузырька в слабом растворе равно двум. В качестве таких переменных выбираем объем V и давление p' в пузырьке.

Разность значений термодинамического потенциала Гиббса $\Delta\Phi$ для конечного состояния, которое включает пузырек и раствор, и исходного, представляющего однородный раствор, определяет работу образования пузырька. В точке экстремума $\Delta\Phi$ пузырек находится в тепловом, вещественном и механическом равновесии с окружением. Из условий равновесия для давления газа в пузырьке p'_c и его радиуса R_c имеем

$$p'_c = p_s + \frac{V_s p_s}{k_B T} (p - p_s), \quad (1)$$

$$R_c = \frac{2\sigma}{(p'_c - p)}, \quad (2)$$

где v – удельный объем раствора, σ – его поверхностное натяжение, k_B – постоянная Больцмана. Величины со штрихом относятся к зародышу, индекс s – к линии фазового равновесия раствора, c – к точке экстремума термодинамического потенциала (критическому зародышу).

Переходя в работе образования зародыша к безразмерным величинам

$$G = \frac{\Delta\Phi}{k_B T}, \quad x = \frac{V - V_c}{V_c}, \quad y = \frac{p' - p'_c}{p'_c}, \quad (3)$$

и разлагая $G(x, y)$ в ряд по x , y до членов второго порядка включительно, получаем

$$G(x, y) - G_c = \frac{1}{2} (\Delta q G \Delta q) = G_c \left(-\frac{1}{3} x^2 + \frac{1}{b} y^2 \right). \quad (4)$$

Здесь G – матрица вторых производных приведенного термодинамического потенциала, $q \in x, y$, $b = 2\sigma/p'_c R_c$ – безразмерный параметр, характеризующий степень метастабильности раствора, $G_c = W_c/k_B T$ – приведенная работа образования критического зародыша (число Гиббса)

$$W_c = \frac{1}{2} V_c (p'_c - p) = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3}{(p'_c - p)^2}. \quad (5)$$

Разные знаки у квадратов переменных x и y в (4) означают седловой характер активационного барьера в окрестности ($|G - G_c| \leq 1$) точки его экстремума. Переменная x является термодинамически неустойчивой, а y – устойчивой.

Равновесное распределение пузырьков по переменным x , y связано с работой их образования формулой Гиббса:

$$n_e(x, y) = C \exp(-G_c) \exp \left[(-G_c) \left(-\frac{1}{3} x^2 + \frac{1}{b} y^2 \right) \right]. \quad (6)$$

Коэффициент нормировки C пропорционален числу молекул в единице объема метастабильной фазы [4, 11]. Для равновесного распределения газовых пузырьков в слабом растворе значение C получено Куни с сотр. [5]. Предполагалось, что зародыши новой фазы формируются только на молекулах растворенного газа.

Плотность стационарного потока зародышей через седловую точку активационного барьера из однофазной области в двухфазную дается выражением [12]

$$j = -n_e D_0 \frac{\partial n}{\partial q} n_e. \quad (7)$$

Здесь, как и в (4), для сокращения формы записи используются тензорно-векторные обозначения (жирный шрифт), D_0 – обобщенный тензор диффузии в пространстве переменных q , $n(q)$ – стационарная функция распределения пузырьков. Для нахождения D_0 нужно знать термодинамические силы и скорости изменения термодинамических параметров зародыша под действием этих сил.

Рассмотрим динамику пузырька в слабом растворе. Она определяется поглощательно-испускательными и гидродинамическим взаимодействиями пузырька с окружением. Гидродинамическое взаимодействие обусловлено давлением раствора, его силой Лапласа и вязкой силой. Такое взаимодействие изменяет объем пузырька, но не число молекул в нем. Поглощательно-испускательное взаимодействие связано с диффузионным подводом газа из раствора к пузырьку. Это взаимодействие изменяет число молекул в пузырьке, но сохраняет его объем.

Пренебрегая инерционностью раствора, который считается вязким и несжимаемым, релаксацией тепла на границе пузырек—раствор, для скорости изменения радиуса пузырька в окрестности седловой точки активационного барьера имеем [13]

$$\dot{R} = \frac{R}{4\eta} \left(p' - p - \frac{2\sigma}{R} \right), \quad (8)$$

где η — вязкость раствора, точка обозначает производную по времени.

При диффузионном режиме обмена молекулами газа между пузырьком и раствором стационарное распределение концентрации $c(r)$ вокруг пузырька радиуса R находится решением диффузионного уравнения [14]. Подстановка этого решения в формулу для диффузионного потока молекул растворенного в жидкости газа [14], позволяет определить скорость изменения числа молекул в пузырьке

$$\dot{N} = -4\pi R p D (c_R - c), \quad (9)$$

где D — коэффициент диффузии молекул газа в растворе, c_R — концентрация насыщенного раствора над сферической (радиуса R) поверхностью, т.е. концентрация раствора на границе с пузырьком, обладающим давлением p' . В работе [5] при $p > p_{s0}$ получено $c_R = cp'/p'_c$. Это выражение можно использовать и в области отрицательных давлений, когда $p < p_{s0}$. Здесь индекс 0 относится к чистому растворителю.

Переходя в (8), (9) к безразмерным величинам (3) и вводя безразмерное время $\tau = t p'_c / \eta$, имеем

$$\dot{x} = \frac{3}{4} \left[\frac{b}{3} x + y \right], \quad (10)$$

$$\dot{y} = -\frac{3}{4} \left[\frac{b}{3} x + (1 + \gamma) y \right], \quad (11)$$

где

$$\gamma = \frac{16\pi\eta R_c p c D}{3 p'_c N_c}. \quad (12)$$

Согласно (4), для проекций термодинамической силы f на оси x и y можно записать

$$f_x = -\frac{\partial G}{\partial x} = \frac{2}{3} G_c x, \quad f_y = -\frac{\partial G}{\partial y} = -2 \frac{G_c}{b}. \quad (13)$$

В области седловой точки активационного барьера тензор обобщенной диффузии связан со скоростью изменения параметров зародыша \dot{q} и термодинамической силой f соотношением $\dot{q} = D_0 f$. Тогда

$$D_0 = \frac{3}{8} \frac{b}{G_c} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & (1 + \gamma) \end{pmatrix}. \quad (14)$$

Присутствие перекрестных членов в матрице тензора обобщенной диффузии (14) означает, что

переменные зародыша q в уравнении (7) не разделяются. Разделение переменных, без нарушения диагональности матрицы вторых производных термодинамического потенциала G , может быть достигнуто при переходе к новым переменным $\tilde{q}(\tilde{x}, \tilde{y})$, которые являются системой главных осей тензора $D_0 G$ [12]. В новой системе координат диагональные компоненты тензора $\tilde{D}_0 \tilde{G} \equiv \text{diag} \{ \lambda_0, \lambda_1 \}$ определяются как корни характеристического уравнения

$$\det(D_0 G - \lambda I) = 0, \quad (15)$$

где I — единичный тензор. Благодаря присутствию отрицательного члена в матрице G среди двух собственных значений λ_i одно λ_0 является отрицательным.

После перехода в (7) к новым переменным и интегрирования полученного уравнения по \tilde{y} , при соответствующих граничных условиях, для стационарной частоты зародышеобразования, имеем

$$J = C \tilde{D}_{\tilde{x}} \exp(-G_c) = C \frac{2\rho R_c}{3\eta} (\sigma k_B T)^{1/2} |\lambda_0| \exp(-G_c). \quad (16)$$

где $\tilde{D}_{\tilde{x}}$ — компонента тензора обобщенной диффузии по переменной \tilde{x} . Подстановка (4), (14) в (15) приводит к квадратному уравнению

$$\lambda^2 - \frac{1}{4} [b - 3(1 + \gamma)] \lambda - \frac{3}{16} b(1 + \gamma) = 0. \quad (17)$$

Если диффузионный подвод газа к пузырьку отсутствует ($\gamma = 0$), то из (17), когда $p'_c \rightarrow 0$ получаем $\lambda_0 = -3/4$, что, при соответствующем выборе нормировочного множителя C , дает значение J , совпадающее с результатом Дерягина и др. [4].

В том случае, когда диффузионным подводом летучего компонента пренебречь нельзя, значение λ_0 находится решением квадратного уравнения (17).

ЭКСПЕРИМЕНТ И ЕГО РЕЗУЛЬТАТЫ

Для измерения предельной прочности на разрыв раствора метан—гелий использовался метод одновременного импульсного растяжения и нагрева жидкости [15, 16]. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Метан (паспортная чистота 99.8%) конденсировался в охлажденную до 90 К цилиндрическую из нержавеющей стали камеру 2, погруженную в криостат, охлаждаемый жидким азотом. Камера впрессована в алюминиевый блок, на поверхности которого установлены задающий и регулирующий температуры нагреватели. Блок с нагревателями на рисунке не показан. Дном камеры является дюралевая мембрана 4 толщиной 0.8 мм, к которой с наружной стороны прижата плоская спиральная катушка 5. При раз-

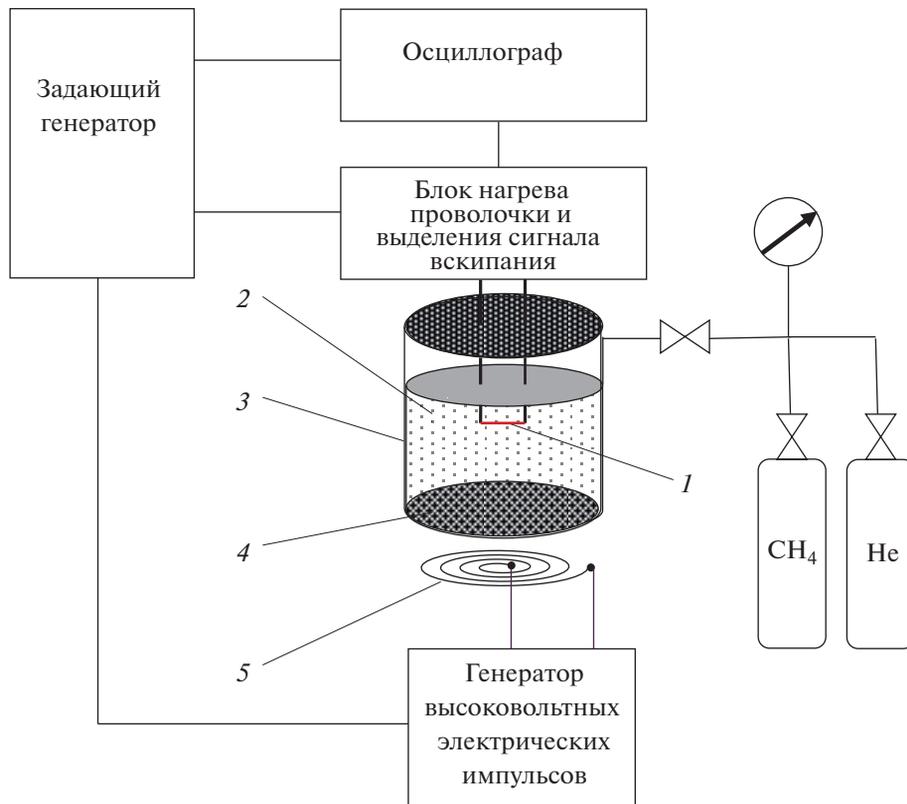


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – платиновая проволочка $d = 20$ мкм, $l = 1$ см, 2 – жидкость $V = 50$ см³, 3 – камера, 4 – дюралевая мембрана, 5 – плоская катушка.

ряде малоиндуктивного конденсатора на катушку мембрана генерировала импульс сжатия длительностью 3–5 мкс. Амплитуда давления в импульсе до 15 МПа, передний фронт импульса менее 1 мкс. Импульс растяжения формировался при отражении импульса сжатия от межфазной границы жидкость–пар. Амплитуда давления в отраженной волне определяется выражением

$$p_- = p_s + \mathcal{R}p_+, \quad (18)$$

где p_+ – давление в импульсе сжатия, \mathcal{R} – коэффициент отражения. В случае нормального падения волны сжатия

$$\mathcal{R} = \frac{\rho' u' - \rho u}{\rho' u' + \rho u}. \quad (19)$$

Здесь u , u' – скорости звука в жидкой и газовой фазах исследуемого вещества. Поскольку вдали от критической точки $\rho' u' \ll \rho u$, то $\mathcal{R} < 0$.

Зависимость амплитуды давления p_+ от напряжения питания конденсатора определялась в калибровочных опытах с помощью пьезоэлектрического датчика давления фирмы Kistler. Во время калибровки в камере вместо проволочки 1 устанавливался датчик, который подсоединен к усилителю. Погрешность определения амплитуды давле-

ния при калибровке $\pm 5\%$. Калибровочные опыты проводились при температурах в камере: 120 и 130 К. Температура в камере измерялась платиновым термометром сопротивления. Опыты по предельному перегреву жидкостей проводились при указанных температурах камеры.

Жидкость в отраженной волне перегревалась на платиновой проволочке 1 диаметром 20 мкм и длиной 10 мм. Проволочка установлена на оси камеры параллельно межфазной границе и погружена в жидкость на глубину 3–5 мм. Нагрев проволочки производился прямоугольными импульсами напряжения длительностью 15–25 мкс и амплитудой 10–20 В. Скорость нарастания температуры жидкости на поверхности проволочного нагревателя около 1 К/мкс. Греющий импульс напряжения и отраженный от межфазной границы импульс давления синхронизированы так, что вскипание жидкости происходило в момент достижения на проволочке максимального значения отрицательного давления.

Проволочный зонд включен в мостовую измерительную схему. Температура проволочки T фиксируется по ее электрическому сопротивлению. При нагреве температура проволочного зонда монотонно нарастает до достижения в жидкости условий бурного флуктуационного зародышеобразова-

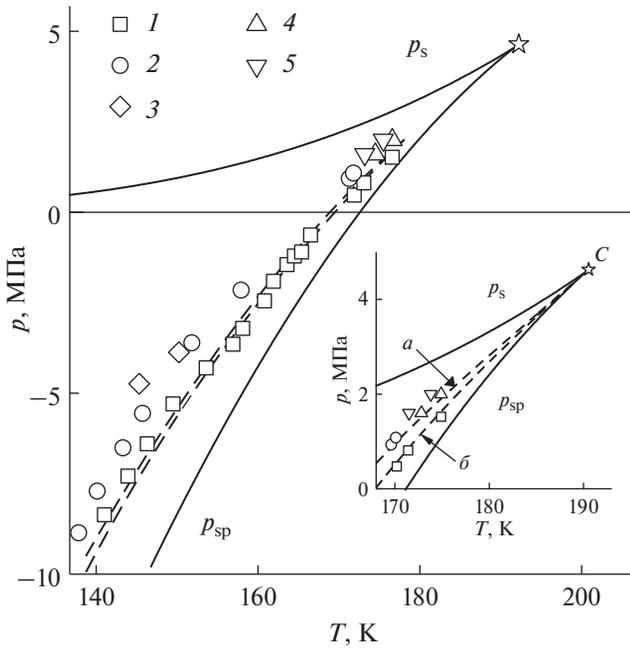


Рис. 2. Предельные растяжения ($J=10^{21} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$) метана (1) и раствора метан–гелий (2) – $c=0.1$ и (3) – 0.2 моль %. Точки – эксперимент, штриховые линии – КТЗ (нижняя – метан, верхняя – раствор, метан–гелий, $c=0.1$ моль %). p_s – линия насыщения, p_{sp} – спинодаль, C – критическая точка. На вставке рисунка: предельные растяжения ($J=10^7 \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$) метана (4) и раствора метан–гелий (5– 0.1 моль %) [10]. Штриховые линии – КТЗ, чистый метан ($a - J=10^7 \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$, $b - J=10^{21} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$).

ния, когда температурный режим проволочного зонда резко изменяется. На зависимости $T(t)$ появляется кратковременное температурное возмущение $\theta(t) = T(t) - \tilde{T}(t)$. Температура проволочки T_n , в момент начала температурного возмущения, принималась за температуру достижимого перегрева жидкости. Погрешность определения T_n составляет ± 0.2 К, при погрешности ее отнесения по давлению ± 0.1 МПа.

Температурное возмущение, вызванное спонтанным вскипанием жидкости у проволочного нагревателя, может быть представлено в виде [16]

$$\theta(t) = J(T)\varphi(t, R, G_T, \dots), \quad (20)$$

где $\varphi(t, R, G_T, \dots)$ – функция параметров жидкости и проволочки, закона роста пузырька, производной от частоты зародышеобразования и некоторых других параметров. Благодаря очень сильной зависимости функции $\varphi(t, R, G_T, \dots)$ от времени, формула (20) позволяет определить производную $G_T = d \ln J / dT$ как

$$G_T \approx \dot{T}^{-1} d \ln \theta(t) / dt. \quad (21)$$

Из (20) по рассчитанной для условий эксперимента функции $\varphi(t, R, G_T, \dots)$ оценивалась реализуемая в опыте частота зародышеобразования J .

Предельные растяжения p_n (перегревы T_n) жидкого метана и растворов метан–гелий измерены в интервале температур $135\text{--}175$ К и давлений ($-10\text{--}+4$) МПа. Раствор готовился в камере криостата путем насыщения метана гелием (паспортная чистота 99.9%). Концентрация определялась по данным о температуре и давлении раствора в состоянии насыщения [17, 18] и, ввиду очень слабой растворимости гелия в метане, не превышала 0.3 моль %. Полученные в опытах значения p_n , T_n относятся к частотам зародышеобразования $10^{20}\text{--}10^{22} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$. Экспериментальные данные в координатах давление–температура представлены на рис. 2. Там же (вставка рисунка) приводятся результаты измерений температуры достижимого перегрева жидкого метана и растворов метан–гелий при положительных давлениях методом среднего времени жизни [10], относящиеся к более низкой частоте зародышеобразования $J = 10^7 \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Насыщение метана гелием понижает его достижимый перегрев $\Delta T_n = T_n - T_s$ и предельное растяжение $\Delta p_n = p_s - p_n$. На нижней границе исследуемого температурного интервала ($T = 140$ К) давление предельного растяжения смеси с содержанием 0.1 моль % гелия составило -7.0 МПа. Это примерно на 1 МПа больше, чем у чистого метана. Границе существенной неустойчивости жидкой фазы метана – спинодали, определяемой условием $(\partial p / \partial p)_T = 0$ (см. рис. 2), отвечает давление растяжения -12.4 МПа.

СОПОСТАВЛЕНИЕ ТЕОРИИ И ОПЫТА

Рассчитанные по уравнениям КТЗ значения предельных растяжений (перегревов) метана и раствора гелия в метане ($J = 10^{21} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$) показаны на рис. 2 штриховыми линиями. В расчетах использованы данные по теплофизическим свойствам раствора и его компонент работ [17–22]. Для чистого метана при давлениях $p > -5$ МПа они согласуются с экспериментальными данными в пределах их погрешности. Когда $p < -5$ МПа теория предсказывает более высокие растяжения, чем дает эксперимент. При температуре $T = 140$ К рассогласование составляет 0.7 МПа. В случае раствора ($c = 0.1$ моль %) достигнутые в опыте растяжения во всем исследованном температурном интервале систематически ниже предсказываемых КТЗ.

Рассмотрим применимость к условиям эксперимента сделанных в процессе вывода уравнения (16) приближений. Анализ начнем с чистого растворителя – метана. Согласно (1), (2), на границе спонтанной кавитации ($J = 10^{21} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$)

при $T = 140$ К (нижняя граница исследуемого температурного интервала) радиус классического пузырька $R_c \approx 1.5$ нм, он содержит $N_c \approx 3$ молекулы метана. Если $T = 165$ К ($p \approx 0$ МПа), то $R_c \approx 3.7$ нм, $N_c \approx 250$.

Уравнение (16) описывает стационарный поток зародышей. При сопоставлении теории с опытом нужно быть уверенным, что характерное время эксперимента τ_{exp} намного превышает длительность периода нестационарности τ_l (“lag time”). По аналогии с обычной диффузией можно записать

$$\tau_l \approx \frac{N_c^2}{4\dot{D}_x} \quad (22)$$

Определяя \dot{D}_x из (16), (17), имеем $\tau_l \approx 10^{-8}$ с. По условиям эксперимента, время пребывания растянутой жидкости в заданном состоянии (p, T) составляет $\tau_{\text{exp}} \approx 10^{-7}$ с. Таким образом, $\tau_l \ll \tau_{\text{exp}}$. Более строгие оценки [23, 24] приводят к значениям периода нестационарности, отличающимся от (22) не более, чем на один порядок.

Основанием для пренебрежения инерционным членом в динамике пузырька является малая величина отношения $\chi = \rho_l \sigma R_c / 8\eta$ [4]. В исследованном температурном интервале $\chi = 0.15-0.30$. Так как теплофизические свойства слабого раствора незначительно отличаются от свойств растворителя, то близкие к однокомпонентной системе значения χ и τ_l будет иметь место и в растворе.

В динамике околоритического пузырька чистой жидкости можно выделить два характерных масштаба времени – это время температурного рассасывания τ_T и время прохождения критической области активационного барьера τ_R . Если между пузырьком и его окружением, имеет место свободномолекулярный обмен, то

$$\tau_T \approx \frac{R_c^2}{4K_T}, \quad \tau_R = R_c / |\dot{R}| \approx \frac{R_c}{\alpha v_l} \left(\frac{N_c}{2} \right)^{1/2}, \quad (23)$$

где K_T – коэффициент температуропроводности жидкости, α – коэффициент конденсации, $v_l = (8k_B T / \pi m)^{1/2}$ – средняя тепловая скорость движения молекул. На границе спонтанного вскипания метана $\tau_T \approx 5.2 \times 10^{-12}$ с ($T = 140$ К). Такой же порядок величины имеет и время τ_R . Это, хотя и не строго, оправдывает использованное в КТЗ допущение о температурной однородности системы пузырька–жидкость.

Предэкспоненциальный член в уравнении для частоты зародышеобразования (16) слабо зависит от термодинамических параметров состояния. Основной вклад в J вносит экспонента, содержащая в показателе работу образования критического зародыша. При больших растяжениях жидкости,

когда радиусы критических пузырьков составляют (1–3) нм, давление в пузырьке, рассчитанное по формуле (1), в пределах 1% согласуется с его строгим определением из условия вещественного равновесия (химические потенциалы рассчитывались из единого для жидкости и пара уравнения состояния раствора [8]). В тоже время приближение $\sigma = \sigma_\infty$, где σ_∞ – поверхностное натяжение на плоской межфазной границе, здесь вряд ли оправдано. Расчеты зависимости $\sigma(R)$ в теории капиллярности Ван-дер-Ваальса [25] и при молекулярно-динамическом моделировании [26] показывают, что поверхностное натяжение критических пузырьков однокомпонентных жидкостей является монотонно убывающей функцией кривизны их разделяющей поверхности. Разрешая уравнение (16) относительно σ и используя экспериментальные значения J, p_n , получаем σ как функцию от R_c . Для метана при $T = 140$ К и $R_c \approx 1.6$ нм имеем $\sigma(R_c) = 6.6$ мН/м ($\sigma_\infty = 7.54$ мН/м), при $T = 165$ К и $R_c = 3.7$ нм величина $\sigma(R_c) = 3.1$ мН/м ($\sigma_\infty = 3.25$ мН/м). Это согласуется с оценками $\sigma(R)$, ранее сделанными для других простых жидкостей [8].

Состав равновесного пара отличается от состава жидкой фазы раствора большим содержанием летучего компонента. Уравнение (16) записано в предположении, что подвод недостающего летучего компонента к пузырьку происходит диффузионно, в стационарных условиях. Характерные времена диффузии к поверхности сферического пузырька τ_D и прохождения пузырьком критической области активационного барьера τ'_R в этом случае

$$\tau_D \approx \frac{R_c^2}{4D}, \quad \tau'_R = R_c / |\dot{R}| \approx 2\pi c D R_c^{-2} \left(\frac{N_c^3}{2} \right)^{1/2}. \quad (24)$$

Коэффициент диффузии определяется формулой Эйнштейна $D = k_B T / (3\pi\eta d)$, где d – “эффективный диаметр” молекулы растворенного в жидкости газа. При температурах (140–165) К время диффузии составляет $(1-3) \times 10^{-10}$ с, в то время как для раствора с содержанием 0.1 моль % гелия переход через вершину активационного барьера происходит за время $\sim 9 \times 10^{-12}$ с, что сопоставимо с характерным временем движения при свободномолекулярном обмене.

Таким образом, стационарное распределение концентрации вокруг критического пузырька не успевает устанавливаться и состав пара в пузырьке будет близок к исходному составу жидкости. Это должно привести к сближению границ предельных перегревов (растяжений) раствора и чистого растворителя и еще большему увеличению расхождения теории и данных эксперимента в газонасыщенной системе, чем в равновесных условиях (см. рис. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как и в случае вскипания летучей жидкости, для описания изотермической кавитации в слабом растворе необходимо два параметра, характеризующих пузырек. В качестве таких параметров удобно выбрать объем пузырька и давление паровой смеси в нем. Удобство этих переменных заключается в том, что в критической области активационного барьера работа образования пузырька имеет диагональный (не содержащий перекрестного члена) вид. Этим свойством не обладает здесь тензор обобщенной диффузии зародышей, определяющий величину и направление потока зародышей в переменных V, p' .

Для больших растяжений жидкости условия гомогенного зародышеобразования реализуются при низких температурах, когда малы давление насыщенного пара и радиус критического пузырька. Околокритические пузырьки здесь практически не содержат молекул растворителя и растворенного вещества и находятся в механическом равновесии с жидкостью. Это позволяет исключить в динамике их роста, по крайней мере для однокомпонентной жидкости, поглощательно-испускательное взаимодействие с окружением. Такой подход приводит к классическому результату Зельдовича [2], и соответствующим предельным случаям теорий Кагана [11] и Дерягина и др. [3, 4].

В растворе, помимо свободномолекулярной, в поглощательно-испускательном взаимодействии пузырька и раствора появляется диффузионная составляющая. В газовой фазе насыщенного слабого раствора при низких температурах доминирует летучий компонент. Это послужило основанием для рассмотрения влияния диффузионного подвода летучего компонента на кавитационную прочность газонасыщенной жидкости.

Нами получены экспериментальные данные по предельным растяжениям (перегревам) метана и слабых растворов гелия в метане. В рамках КТЗ дано описание кавитации с учетом гидродинамического и диффузионного взаимодействий пузырька с раствором. Сделаны оценки характерных времен в процессе зарождения новой фазы в газонасыщенном растворе.

Показано, что при переходе через активационный барьер в критическом зародыше не успевают устанавливаться равновесный состав паровой фазы. При близости характерных времен прохождения критической области активационного барьера за счет свободномолекулярного и диффузионного механизмов обмена между пузырьком и раствором, диффузия не способна обеспечить требуемую для этого концентрацию раствора на границе пузырька. “Обеднение” легколетучим компонентом слоя жидкости, прилегающего к поверхности пузырька, отражается как на высоте

активационного барьера, так и на скорости движения через барьер.

При температурах (135–175) К поверхностное натяжение раствора метан–гелий слабо зависит от состава. Поэтому рассчитанные из КТЗ в предположении равновесности состава критического пузырька предельные растяжения чистого метана и метана, содержащего 0.1 моль % гелия, отличаются незначительно (см. рис. 2). Существенно большие расхождения имеют место между экспериментальными значениями p_n . Если для чистого метана они в пределах погрешности эксперимента согласуются с теоретическими (для высоких температур при $\sigma = \sigma_\infty$, а при низких – с учетом зависимости $\sigma(R)$), то для раствора такого согласия нет. В рамках классического подхода к описанию зародышеобразования такое согласование потребовало бы понижения примерно в 2 раза высоты активационного барьера или снижения на 7–8 порядков предэкспоненциального множителя в уравнении (16). Ранее проведенные исследования предельных перегревов раствора метан–гелий при положительных давлениях в стеклянном капилляре [10] не выявили столь больших расхождений теории и опыта (см. вставку рис. 2). В данной работе вскипание жидкости инициировалось на поверхности платиновой проволоки. По-видимому, требуются дополнительные исследования того, как газонасыщение влияет на смачиваемость проволоки, т.е. дополнительное реализация в условиях эксперимента режима “ударного” зародышеобразования [27].

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 18-19-00276, <https://rscf.ru/project/18-19-00276/>.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность С.Ю. Елиной за помощь в постановке эксперимента и проведении расчетов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Volmer M.* Kinetik der Phasenbildung. Dresden-Leipzig: Steinkopf, 1939.
2. *Зельдович Я.Б.* К теории образования новой фазы. Кавитация // Журнал эксперим. и теорет. физики. 1942. Т. 12. С. 525–538.
3. *Дерягин Б.В.* Общая теория образования новой фазы. Статистическая кавитация в нелетучей жидкости // Журнал эксперим. и теорет. физики. 1974. Т. 65. № 6. С. 2261–2266.

4. *Дерягин Б.В., Прохоров А.В., Туницкий Н.Н.* Статистическая термодинамика образования новой фазы. II. Теория вскипания летучих жидкостей // Журнал эксперим. и теорет. физики. 1977. Т. 73. С. 1831–1848.
5. *Куни Ф.М., Огенко В.М., Ганюк Л.М., Гречко Л.Г.* Термодинамика распада пересыщенного газом раствора // Коллоид. журн. 1993. Т. 55. С. 22–27.
6. *Куни Ф.М., Огенко В.М., Ганюк Л.М., Гречко Л.Г.* Кинетическое уравнение распада пересыщенного газом раствора // Коллоид. журн. 1993. Т. 55. С. 28–33.
7. *Baidakov V.G.* Nucleation in superheated gas-saturated solutions. I. Boiling-up kinetics // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 3955–3960.
8. *Baidakov V.G.* Explosive boiling of superheated cryogenic liquids. Weinheim: Wiley, 2007.
9. *Shi G., Seinfeld J.N.* Kinetics of binary nucleation: multiple pathways and the approach to stationarity // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. P. 9033–9041.
10. *Байдаков В.Г.* Спонтанное зародышеобразование в перегретых растворах гелия в метане // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 281–288.
11. *Каган Ю.М.* О кинетике кипения чистой жидкости // Журнал физической химии. 1960. Т. 34. № 1. С. 92–101.
12. *Langer J.S.* Statistical theory of the decay of metastable states // Ann Phys. (Leipzig). 1969. V. 54. P. 258–275.
13. *Plesset M.S., Zwick S.A.* The growth of vapor bubbles in superheated liquids // J. Appl. Phys. 1954. V. 25. P. 493–500.
14. *Лифшиц Е.М., Питаевский А.П.* Физическая кинетика. М.: Наука, 1979. 538 с.
15. *Vinogradov V.E., Pavlov P.A., Baidakov V.G.* Cavitation strength of an argon–helium solution // J. Chem. Phys. 2008. V. 128. P. 234508.
16. *Байдаков В.Г., Виноградов В.Е., Павлов П.А.* Гомогенное зародышеобразование в жидком азоте при отрицательных давлениях // Журнал эксперим. и теор. физики. 2016. Т. 150. № 4. С. 728–737.
17. *Sinor J.E., Schindler D., Kurata F.* Vapor-liquid phase behavior of the helium-methane system // AIChE Journal. 1966. V. 12. P. 353–357.
18. *Heck C.K., Hiza M.J.* Liquid-vapor equilibrium in the system helium-methane // AIChE Journal. 1967. V. 13. P. 593–599.
19. *Козлов А.Д., Мамонов Ю.В., Роговин М.Д. и др.* Метан жидкий и газообразный. Термодинамические свойства, коэффициенты динамической вязкости и теплопроводности при температурах 91–700 К и давлениях 0.1–100 МПа. Таблицы стандартных справочных данных, ГСССД 195-01. М.: Стандартинформ, 2008.
20. *Сычев В.В., Вассерман А.А., Козлов А.Д., Спиридонов Г.А., Цымарный В.А.* Термодинамические свойства гелия. М.: Из-во стандартов, 1984.
21. *Байдаков В.Г.* Межфазная граница простых классических и квантовых жидкостей. Екатеринбург: УИФ Наука, 1994.
22. *Baidakov V.G., Grishina K.A.* Capillary constant and surface tension of methane–helium solutions // Fluid Phase Equilib. 2013. V. 354. P. 245–249.
23. *Collins F.S.* Time lag in spontaneous nucleation due to non-steady state effects // Z. Elektrochem. 1955. Bd. 59. S. 404–407.
24. *Frisch H.L.* Time lag in nucleation // J. Chem. Phys. 1957. V. 27. P. 90–94.
25. *Baidakov V.G., Boltachev G.Sh.* Curvature dependence of the surface tension of liquid and vapor nuclei // Phys. Rev. E. 1999. V. 59. P. 469–475.
26. *Байдаков В.Г.* Поверхностное натяжение кавитационных полостей по данным компьютерного моделирования зародышеобразования в растянутой жидкости // Коллоид. журн. 2015. Т. 77. С. 127–133.
27. *Скрипов В.П.* Метастабильная жидкость. М.: Наука, 1972.

УДК 544.77:541.18

ГИСТЕРЕЗИС КРАЕВОГО УГЛА НА ТВЕРДЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЯХ

© 2023 г. Н. Е. Есипова¹, *, С. В. Ицков¹, В. Д. Соболев¹

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

*e-mail: nesipova@mail.ru

Поступила в редакцию 08.11.2022 г.

После доработки 15.01.2023 г.

Принята к публикации 17.01.2023 г.

Представлены экспериментальные результаты по изучению гистерезиса углов смачивания водой кристаллических поверхностей. Были исследованы отступающие и наступающие краевые углы и их гистерезис на гидрофильных и гидрофобных подложках с разной поверхностной структурой – оксида кремния, слюды, и кальцита при воздействии внешнего давления на линию трехфазного контакта сидящего воздушного пузырька. На гидрофобизованных образцах оксида кремния и слюды наблюдался эффект гистерезиса краевых углов. Появление закрепления линии трехфазного контакта (пиннинга), способствовало изменению углов смачивания при приложении внешнего давления. На гидрофильных поверхностях оксида кремния и слюды при перемещении линии трехфазного контакта, заметного изменения наступающих и отступающих контактных углов не происходило и эффект гистерезиса практически отсутствовал. Устойчивый пиннинг, наблюдаемый на полированной поверхности кристалла кальцита при контакте с водой, приводил к появлению гистерезиса угла смачивания и гидрофилизации поверхности кальцита, связанной со структурными смещениями в решетке кристалла.

DOI: 10.31857/S0023291222600602, EDN: UTLOHF

ВВЕДЕНИЕ

Измерение контактных углов несет ценную информацию о поверхностных свойствах твердых тел. Значения углов смачивания и гистерезиса определяются термодинамическими параметрами, а также зависят от условий формирования линии трехфазного контакта. При кажущейся простоте явления гистерезиса его изучение достаточно сложно, так как разные причины, которые часто действуют одновременно, могут вызывать различие углов смачивания.

В своей обзорной статье [1] P.G. de Gennes на одно из первых мест по важности среди проблем в области исследования смачивания поставил изучение гистерезиса краевого угла. Как пишет автор, для понимания причины гистерезиса необходимо детально охарактеризовать экспериментальные условия, среди которых следует выделить:

1. Поверхностную шероховатость.
2. Химические неоднородности (загрязнения) поверхности.
3. Наличие растворенных веществ в жидкости, которые могут формировать пленки на подложке.

Известно немало экспериментальных методов изучения гистерезиса угла смачивания [2–7]. На-

пример, метод наклонной пластины, при котором каплю помещают на наклонную плоскость и измеряют ее углы, когда она начинает скользить вниз. Широко используемый метод Вильгельми позволяет получать наступающие и отступающие контактные углы при погружении поверхности в ванну с жидкостью или извлечении из нее. Также, для исследования гистерезиса контактного угла применяется метод сидящей капли или сидящего пузырька. Жидкость (газ) закачивается в каплю (пузырь) или из нее для достижения значений наступающих и отступающих углов смачивания. Модификацией этого метода является метод испарения капли.

Эффект гистерезиса смачивания проявляется и используется в различных сферах деятельности [8–11]: механические вибрации, прилипающая и скользящая по гидрофобному стеклу капля, неустойчивость цилиндрического жидкого тела при нанесении покрытий (неустойчивость Релея) и пр., и часто играет важную роль во многих технологических процессах.

Несмотря на то, что системы с гистерезисом являются сложными для математического моделирования и описания, авторами работ [12–14] была разработана теория гистерезиса угла смачивания на гладкой гомогенной поверхности. Одно

из объяснений гистерезиса угла смачивания на полированной поверхности связано с формированием смачивающих пленок вблизи линии трехфазного контакта, которые имеют разную толщину вблизи наступающего и отступающего фронтов жидкости. Согласно теории Дерягина [15], изменение толщины мениском/капель, сосуществующей с жидким мениском/капель, должно приводить к изменению угла смачивания и, таким образом, разные толщины смачивающих пленок у отступающего и наступающего фронтов приводят к разным значениям отступающих и наступающих углов.

Можно утверждать, что все реальные поверхности обладают некоторой шероховатостью или химическими несовершенствами структуры поверхности в молекулярном масштабе. Проявление гистерезиса угла происходит, как правило, когда роль дефекта превышает определенный порог, который может зависеть не только от поверхностной шероховатости, но и от состава самой поверхности и жидкости. Так, например, в работе [16] авторы показали, что величина гистерезиса смачивания зависит от свойств жидкости, смачивающей твердую подложку. В этой статье приводятся результаты изучения гистерезиса смачивания с помощью атомно-силового микроскопа. Несколько полимерных монослоев, нанесенных на разные поверхности (стекло, слюда, полиметилметакрилат) использовали для формирования на них капель разных жидкостей (вода, формамид, метанольные растворы). Было замечено, что гистерезис угла смачивания больше на поверхностях, имеющих сильные полярные взаимодействия, т.е. на стекле и слюде, и меньше на поверхности РМ-МА. В результате авторы пришли к выводу, что шероховатость не всегда является основной причиной гистерезиса, который также зависит от состава подложки, свойств жидкости и от характера межфазных взаимодействий в системе.

В некоторых случаях при воздействии внешнего давления возникает закрепление контактной линии (пиннинг) с большим изменением угла смачивания. Реальные поверхности обычно имеют достаточно сложный микрорельеф. При движении жидкости по такой поверхности на неровностях рельефа или механических дефектах поверхности происходит зацепление линии трехфазного контакта, называемое пиннингом. Наблюдение эффекта закрепления линии трехфазного контакта представлено во многих работах [17–20]. Есть сообщение о температурном пиннинге или о зацеплении линии трехфазного контакта на границе областей с разным смачиванием [21, 22]. Кроме того, причинами возникновения пиннинга могут быть конформационные и ориентационные изменения в подложке на границе раздела фаз, приводящие к изменению поверхностной энергии, т.е. переориентация поверхностных молекул при контакте с жидкостью может способствовать за-

креплению линии трехфазного контакта. Например, считается, что при контакте с водой поверхностный слой, состоящий из макромолекул белков, постепенно изменяет свое пространственное строение – конформацию и это приводит к выходу на межфазную поверхность полярных групп и сегментов, способствующих уменьшению межфазной поверхностной энергии [23]. В таких случаях гистерезис угла смачивания принято называть физико-химическим. Иногда для устранения закрепления контактной линии используют добавление нелетучей несмешивающейся жидкости или смазки в текстуру твердой подложки [24]. Однако угол смачивания капли в этом случае может быть только кажущимся, т.к. сидящая капля контактирует со второй жидкостью, а не с твердым веществом и баланс сил межфазных натяжений уже не описывается законом Юнга.

Целью настоящей работы было изучение гистерезиса угла смачивания, возникающего при смачивании структурно различающихся кристаллических поверхностей.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования гистерезиса смачивания был использован метод сидящего пузырька [25]. Этот метод, в котором инвертируется положение жидкой и газовой фаз, имеет ряд преимуществ и особенно подходит для твердых тел с высокой поверхностной свободной энергией, на которых исследование угла смачивания затруднено растеканием жидкости. Кроме того, в этом методе снижается влияние испарения, которое присуще капле жидкости, сидящей на подложке в окружающей газовой фазе.

Измерения углов смачивания твердой поверхности жидкостью проводились при перемещении контактной линии в результате изменения внешнего давления от разрежения к его росту, и фиксировались соответственно отступающие θ_R и наступающие θ_A углы смачивания (по воде) при четырехкратном повторении зависимостей изменения контактных углов от давления. Каждый цикл продолжался приблизительно 10 минут и при каждом новом давлении контактный угол не менялся, т.е. обращалось внимание на то, чтобы измеряемый угол θ был равновесным.

Схематично экспериментальная установка показана на рис. 1. На дно кюветы, с внутренним размером (5 мм × 1.7 мм × 3.5 мм) и выполненной из оптического кварцевого стекла, опускались исследуемые гидрофобные пластины. Для работы с гидрофильными пластинами, последние крепились с помощью специального приспособления в верхней части кюветы, а пузырек подавался снизу, всплывая и приликая к поверхности. Кювета заполнялась дегазированной тридистиллированной

ной водой, и на поверхность образцов с помощью микрошприца сажался пузырек воздуха, диаметром, как правило, менее 1 мм. Затем кювета закрывалась крышкой с отверстиями для подключения насоса и вакуумметра. Все эксперименты проводились в неподвижной воде в герметичной камере при температуре окружающей среды 20°C. Разрежение в ячейке, снабженной вакуумметром, создавалось вакуум-насосом. Изображение пузырька формировалось на матрице видеокamеры, а затем передавалось на дисплей компьютера. Полученное изображение обрабатывалось с помощью прикладных компьютерных программ. Разрешение регистрирующей камеры было 503 пикселей/мм. Поэтому инструментальная ошибка измерения линейных параметров была не более 1%. Однако, помимо инструментальной присутствуют и случайные ошибки измерений. В условиях нашего опыта ошибка определения угла смачивания была не более 1 град. Контактный угол пузырька в жидкости измерялся со стороны воды. Фиксировались два параметра формы прилипшего пузырька: диаметр площади посадки d и высота шарового сегмента h . В нашем случае сидящий пузырек имеет форму сферического сегмента, поскольку для воды с поверхностным натяжением ≈ 75 мН/м диаметр пузырька, например 0.7 мм, намного меньше капиллярной постоянной 3.9 мм, что позволяет пренебречь влиянием гравитации на форму пузырька. Значения контактных углов определялись по формуле:

$$\operatorname{tg} \frac{\theta}{2} = \frac{r}{h}, \quad \theta = 2 \operatorname{arctg} \frac{r}{h}, \quad (1)$$

где радиус круговой линии трехфазного контакта $r = d/2$. Пояснения, касающиеся вывода соотношения (1) с изображением профиля сидящего пузырька, даны в работе [27].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

1. Гистерезис угла смачивания на полированной поверхности оксида кремния

В эксперименте использовались гидрофобные и гидрофильные зеркально полированные пластины оксида кремния. Из-за высокого сродства к кислороду поверхность гидрофильного кремния при нормальных условиях покрыта окисной пленкой (толщиной $\sim 30\text{--}50$ Å). Для получения гидрофобного покрытия пластины предварительно очищались в ацетоне с помощью ультразвуковой камеры, а затем выдерживались в парах метокси- $\{3\text{-}[(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8\text{-пентадекафторооктил})\text{-окси}]\text{пропила}\}$. В работе [26] подробно описана методика гидрофобизации.

На рис. 2 представлены экспериментальные результаты зависимости контактных углов сидящего пузырька на гидрофобизованной поверхности окиси кремния от меняющегося внешнего

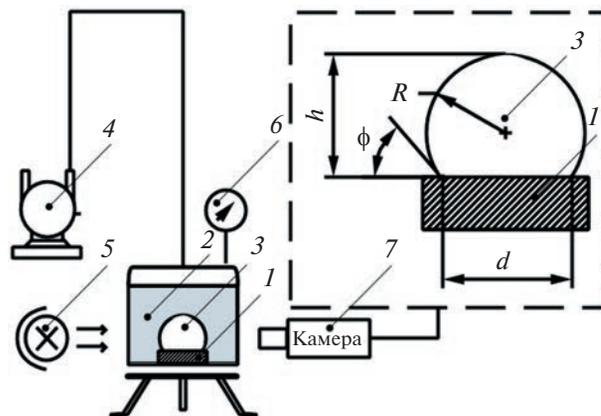


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для наблюдения за изменениями контактного угла сидящего пузырька. 1, исследуемые пластины 2, герметичная кювета, заполненная водой 3, воздушный пузырек 4, насос для создания вакуума 5, осветитель 6, вакуумметр 7, видеокamera.

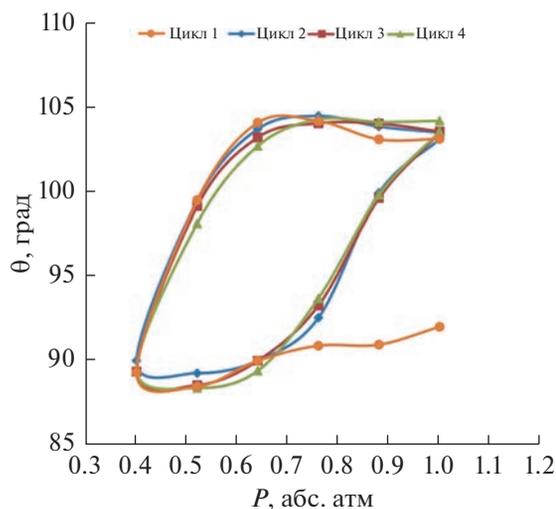


Рис. 2. Зависимость значений контактных углов сидящего пузырька на гидрофобной поверхности оксида кремния с начальным углом смачивания 93° от внешнего давления. Четыре цикла измерений.

давления. Начальный контактный угол по воде был 93°. В процессе опыта мы меняли давление в ячейке от атмосферного P_0 101 до 40 кПа, а затем возвращали его обратно к атмосферному. Зависимости изменения контактных углов от давления при четырехкратном повторении процесса образовывали замкнутые гистерезисные петли, и соответствующие кривые повторяли свою форму от цикла к циклу за исключением первого цикла с учетом ошибки эксперимента. Это вполне объяснимо, т.к. первый цикл еще не имеет предыстории. С падением давления при расширении пу-

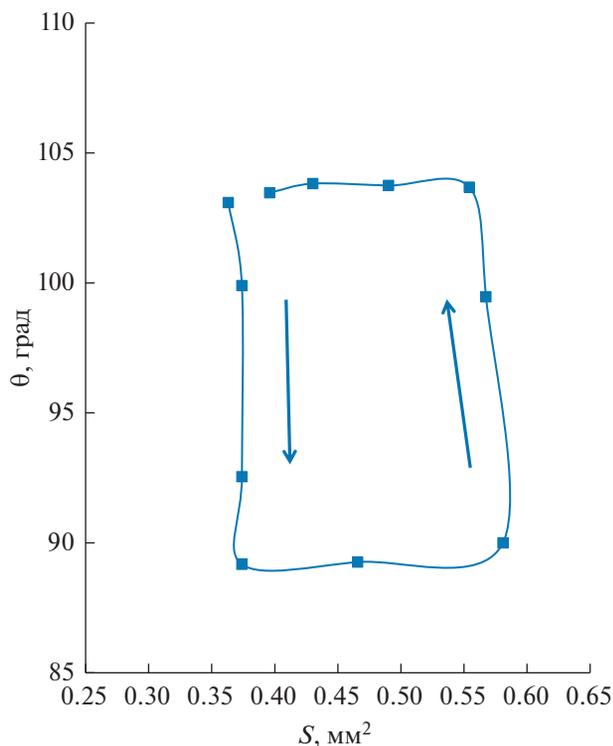


Рис. 3. Изменения динамических контактных углов сидящего пузырька на гидрофобном кремнии в зависимости от площади посадки для одного цикла.

зрырка контактный угол уменьшался, но затем, достигнув значения отступающего угла, оставался постоянным. С увеличением давления (с возвратом к атмосферному), отступающий угол резко возрастал, достигал значения наступающего угла и далее оставался практически неизменным (в пределах ошибки эксперимента).

Динамические краевые углы при расширении или сжатии пузырька всегда связаны с перемещением или закреплением линии трехфазного контакта, что отражает состояние поверхно-

сти. На рис. 3 для данного опыта с гидрофобизованной поверхностью оксида кремния для одного цикла показано как изменение отступающих и наступающих углов смачивания связано с изменением площади посадки пузырька. Стрелочками указано направление процесса. Как отмечалось выше, при расширении пузырька угол смачивания по воде вначале уменьшался и это соответствовало постоянству площади посадки пузырька до момента, пока отступающий угол не стабилизировался. Последнее приводило к росту площади основания пузырька. При дальнейшем увеличении давления до атмосферного наблюдалось постоянство наступающего угла и площадь основания пузырька плавно уменьшалась. На рис. 4а, 4б схематично показан различный механизм роста незакрепленного и закрепленного пузырька, наблюдаемый в эксперименте.

На гидрофильной полированной поверхности оксида кремния проявился другой характер гистерезиса смачивания. Рис. 5 показывает, что при воздействии на пузырек расширяющих и сжимающих давлений, значения углов смачивания очень близки между собой, разброс составляет около 2–3-х градусов. Четыре цикла зависимостей углов смачивания от изменения давления практически повторяются в соответствии с меняющимся давлением.

2. Гистерезис угла смачивания на молекулярно-гладкой поверхности слюды

Аналогичные исследования гистерезиса угла смачивания в таком же диапазоне давлений проводились на гидрофильной поверхности свеже-расщепленной слюды (рис. 6). Слюда расщеплялась непосредственно перед началом эксперимента. При воздействии внешнего давления изменения угла практически не наблюдалось и угол составлял $\sim 10^\circ$, а линия трехфазного контакта перемещалась в сторону расширения или сжатия пузырька. Все 4 цикла выстраивались в горизон-

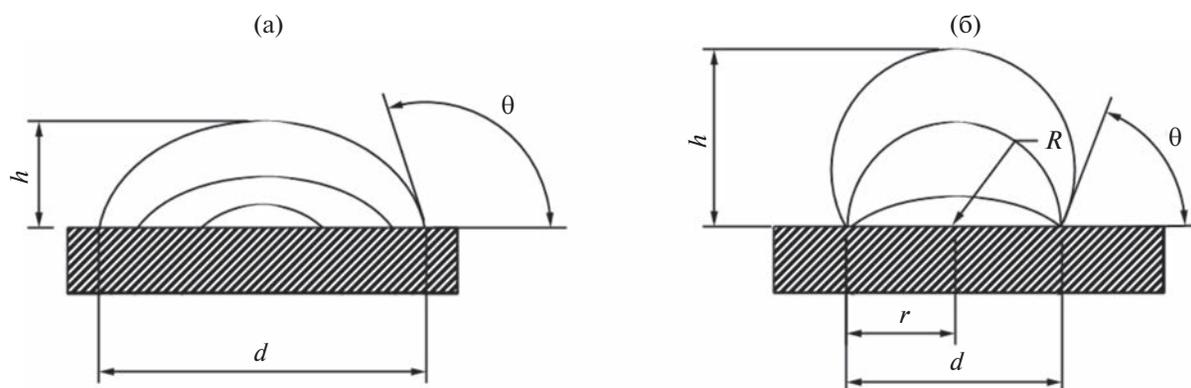


Рис. 4. Схематичное изображение роста незакрепленного (а) и закрепленного (б) сидящего пузырька.

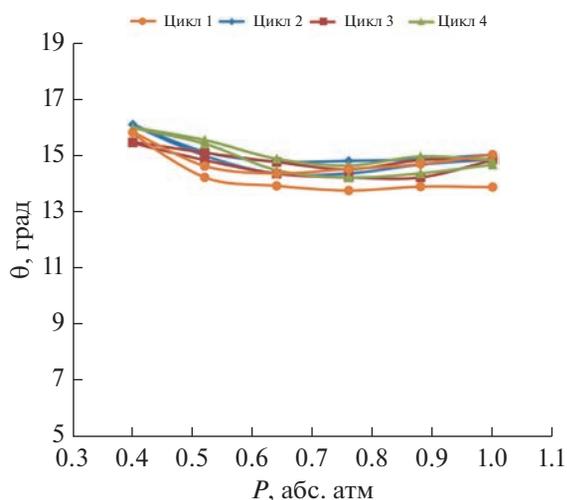


Рис. 5. Контактные углы сидящего пузырька на гидрофильной поверхности окиси кремния в зависимости от внешнего давления для четырех циклов измерений.

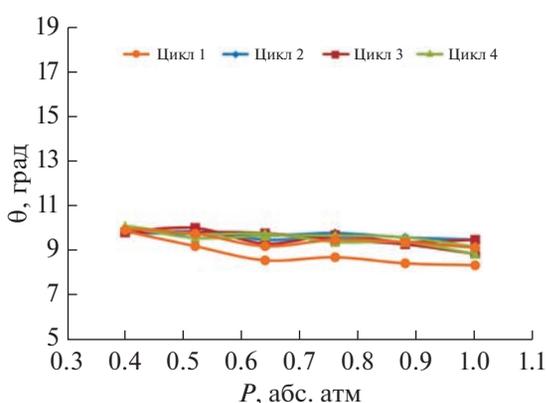


Рис. 6. Контактные углы сидящего пузырька на расщепленной молекулярно-гладкой поверхности слюды в зависимости от внешнего давления для четырех циклов измерений.

тальную прямую линию при незначительных отклонениях начальных точек первого цикла и гистерезис контактного угла отсутствовал.

Для сравнения были поставлены эксперименты по измерению гистерезиса угла смачивания на поверхности слюды с другой степенью гидрофильности. Для понижения последней поверхность слюды в течение 4 часов выдерживалась в парах гидрофобизатора гексаметилдисилазана $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$. Степень гидрофильности поверхности оценивалась углом смачивания сидящей капли воды, который составил 43° . На такой поверхности слюды углы смачивания стали изменяться в соответствии с меняющимся давлением: уменьшались с ростом разрежения в процессе увеличения объема пузырька и росли при сжатии пузырька, при

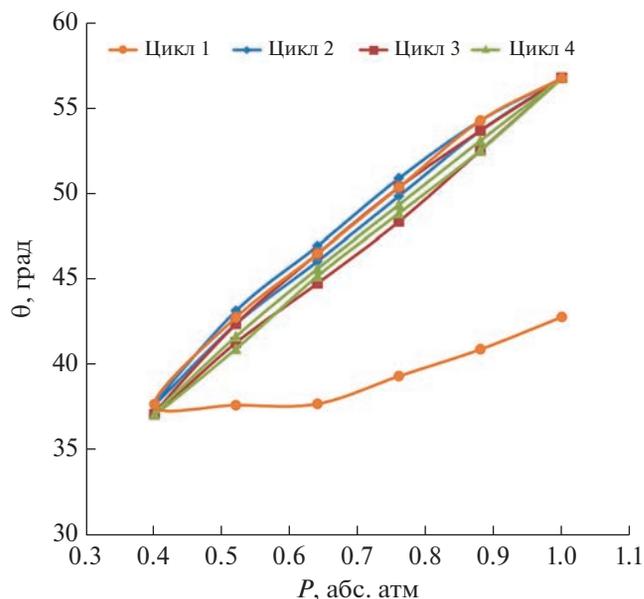


Рис. 7. Зависимость значений контактных углов сидящего пузырька на поверхности слюды с начальным углом смачивания 43° от внешнего давления. Четыре цикла измерений.

возврате давления к атмосферному (рис. 7). Изменения углов происходили на фоне закрепления линии трехфазного контакта пузырька на поверхности. Все зависимости, за исключением начальных точек, с небольшими отклонениями повторяли друг друга и возвращались в одну точку, образуя узкую гистерезисную петлю с небольшим гистерезисом контактного угла (около 3 градусов).

3. Гистерезис угла смачивания на поверхностях кристалла кальцита

Кальцит является очень распространенным минералом земной коры. Для изучения гистерезиса угла смачивания в работе была использована полированная пластина кальцита, а также поверхность свежеразщепленного кристалла. Измеренный угол смачивания по воде полированной поверхности оказался около 87° . Состав поверхностей исследовался с помощью приставки энергодисперсионного анализа на сканирующем электронном микроскопе Quanta 650 FEG (FEI, Нидерланды). Ниже приведены результаты исследований состава полированной поверхности: Al – 0.22%, Ca – 9.77%, O – 56.48%, C – 33.53% и свежеразщепленной поверхности: кальций – 20.69%, кислород – 49.23%, углерод – 30.08%. Как видно, полированная поверхность загрязнена алюминием. Здесь важно отметить, что до начала эксперимента поверхность кальцита не находилась в контакте с водой и перед опытом промывалась этиловым спиртом. На рис. 8а представлены эксперименталь-

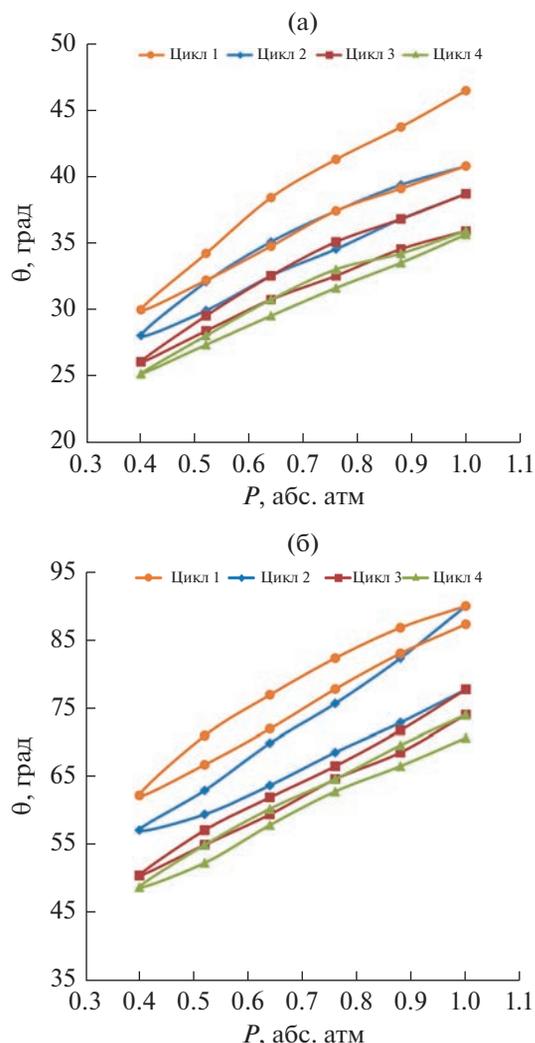


Рис. 8. Изменения контактных углов сидящего пузырька на полированной поверхности кальцита с начальным углом смачивания 90° в зависимости от внешнего давления для 4-х циклов измерений (а). Изменения контактных углов сидящего пузырька на свежее-расщепленной поверхности кристалла кальцита с начальным углом смачивания 47° в зависимости от внешнего давления для 4-х циклов измерений (б).

но полученные зависимости углов смачивания, образованных мениском сидящего пузырька на полированной поверхности кальцита, от внешнего давления. Данные представлены для широкого интервала прикладываемых к жидкости давлений. В результате закрепления линии трехфазного контакта пузырька углы смачивания изменялись в соответствии с изменением внешнего воздействия как и в предыдущих опытах, но на каждом новом цикле кривые зависимостей сдвигались в область меньших отступающих и наступающих углов смачивания. При этом, как видно из графика рис. 8а, с ростом числа циклов про-

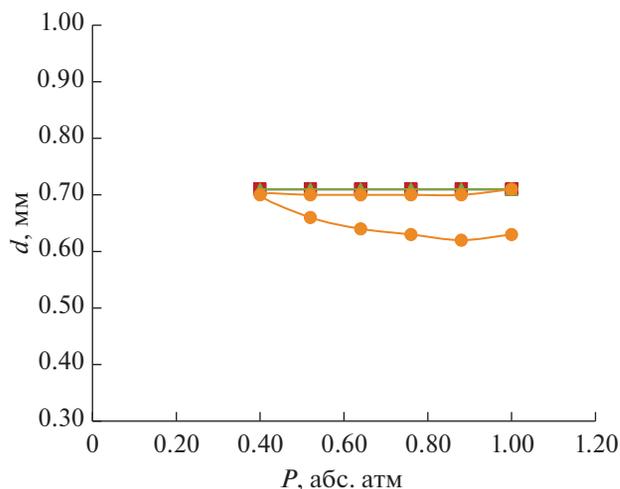


Рис. 9. Зависимость диаметра посадки d сидящего пузырька от давления (для 4-х циклов). Прямые зависимости сливаются в одну линию.

цесс снижения углов немного замедлялся. Таким образом, за время эксперимента, т.е. за время контакта с водой (~ 40 мин), наблюдалась гидрофилизация поверхности кальцита.

Аналогичный опыт был проведен на поверхности свежее-расщепленного кристалла кальцита (рис. 8б). Угол смачивания 43° измерялся методом сидящей капли воды на свежееобразованной поверхности. Но и в этом опыте проявился описанный выше характер гистерезиса контактного угла. Несмотря на разное происхождение минерала кальцита, тенденция к перемещению в область меньших динамических углов и увеличению гидрофильности подложки по мере увеличения времени контакта сохранялась. В качестве иллюстрации результатов эксперимента, представленного на рис. 8, показано изменение диаметра посадочной площади пузырька d от приложенного давления для всех четырех циклов (рис. 9). Только начальная ветвь кривой заметно отклоняется от значений, наблюдающихся в последующих циклах; все остальные зависимости сливаются в одну линию.

Таким образом, как видно из представленных на графиках результатов экспериментов, гистерезис углов смачивания определяется условиями смачивания различных кристаллических поверхностей при формировании контактной линии сидящего пузырька.

ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальный материал по контактным углам велик, но в большинстве своем относится к сидящим каплям. Сидящий пузырек отличается от сидящей жидкой капли наличием равновесной

тонкой пленки жидкости на границе газа и твердого тела. Взаимодействие пузырька с поверхностью может привести к разрыву пленки жидкости, что регулируется межфазными силами (включая силы Ван-дер-Ваальса, электростатические силы, структурные силы и др.). При некомпенсированных сильных связях поверхность хорошо смачивается водой и, наоборот, при слабых связях поверхность гидрофобна. Взаимосвязь между характерными свойствами твердой подложки и контактной жидкости с точки зрения поведения линии трехфазного контакта имеет решающее значение для контактного угла и его гистерезиса. Процесс определения гистерезиса контактного угла часто является одним из немногих способов оценки энергетических свойств исследуемых межфазных поверхностей.

В случае состояния равновесия уравнение Юнга отражает общий баланс сил в направлении, параллельном твердой поверхности на линии контакта трех фаз, и выражается следующим уравнением:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta, \quad (2)$$

где θ – равновесный угол, γ_{SV} , γ_{SL} и γ_{LV} – межфазные натяжения, соответственно, твердое вещество–пар, твердое вещество–жидкость и жидкость–пар. Они связаны со значением равновесного контактного угла Юнга θ .

Когда линия контакта сидящего пузырька перемещается по твердой подложке, для ее перемещения необходимо совершить работу, а это возможно, в частности, при преодолении силы сопротивления F , против которой выполняется работа. Сила сопротивления, которая вызывает гистерезис угла контакта, определяется как сила, возникающая в результате создания новой поверхности. В новой динамической ситуации при движении контактной линии для расширяющегося пузырька возникает дополнительное удельное сопротивление, вызванное образованием новой поверхности, контактирующей с паром, $F/w = \gamma_{SV}$, где w – длина линии контакта. Как было показано в работе [28], в этом случае можно записать уравнение баланса сил в виде:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta_R - \gamma_{SV}. \quad (3)$$

Это дополнительное сопротивление должно быть уравновешено изменением равновесного угла смачивания, в данном случае равновесный угол перейдет в отступающий угол смачивания θ_R . Вычитая из уравнения (3) уравнение Юнга (2), получаем:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{LV} (\cos\theta_R - \cos\theta). \quad (4)$$

Аналогично, при сжатии пузырька образуется поверхность, контактирующая с жидкостью, и дополнительное сопротивление движущейся кон-

тактной линии будет определяться, как $F/w = \gamma_{SL}$. Тогда аналог уравнения Юнга будет иметь вид:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta_A + \gamma_{SL}. \quad (5)$$

В этом случае на наступающей линии контакта угол смачивания переходит в наступающий угол смачивания θ_A , что приводит к выражению:

$$\gamma_{SL} = \gamma_{LV} (\cos\theta - \cos\theta_A). \quad (6)$$

Когда дефекты поверхности препятствуют продвижению линии трехфазного контакта, возникает закрепление площади контакта. Наличие определенной модели распределения дефектов или их плотности позволяет устанавливать соотношение между смещением линии трехфазного контакта и силой ее закрепления. Однако, как предлагают авторы работы [29], силу, необходимую для перемещения линии трехфазного контакта в расчете на единицу длины, можно записать:

$$F/w = \gamma_{LV} \Delta\cos\theta, \quad (7)$$

где $\Delta\cos\theta = \cos\theta_R - \cos\theta_A$.

Полученные экспериментальные результаты по гистерезису угла смачивания и образование гистерезисной петли на гидрофобной поверхности оксида кремния, показанные на рис. 2, свидетельствуют о том, что поверхностные энергии при расширении и сжатии пузырька различны. Анализируя причины образования гистерезисной петли, обычно оценивают расположение ветвей и ее форму. Площадь петли гистерезиса отражает разность удельных работ, затраченных при расширении и сжатии пузырька. Чем больше площадь петли, тем больше потери механической энергии. Наличие совпадающих циклов и замкнутость петля подтверждает, что силы, вызывающие гистерезис смачивания, повторяются в последовательных циклах роста и снижения давления.

Эксперименты на молекулярно-гладких гидрофильных поверхностях оксида кремния и слюды (рис. 5, 6) показали перемещение трехфазной линии контакта пузырька, при этом динамические углы практически не менялись (в пределах экспериментальной ошибки), гистерезис угла отсутствовал, что свидетельствует о неизменной поверхностной энергии при расширении и сжатии пузырька. Но после изменения гидрофильности поверхности и увеличения угла смачивания слюды до 43-х градусов наблюдался пиннинг линии трехфазного контакта (рис. 7). Заметим, что кристаллы слюды обладают исключительно выраженной анизотропией механических свойств, которая приводит к сильной зависимости от направления изменения физических свойств минерала.

Из литературных данных [23, 30] известны разные формы гистерезиса смачивания: статический (порядковый), кинетический, физико-химический гистерезис, вызываемые разными причина-

ми (хотя возможны и смешанные причины). В случае гидрофобизованных поверхностей оксида кремния и слюды, полученные результаты можно отнести к статическому гистерезису смачивания, который проявляется в различии краевых углов при разной последовательности соприкосновения твердого тела с двумя фазами (жидкостью и газом), участвующими в смачивании. Наличие на твердой поверхности энергетических барьеров может приводить к сопротивлению трению при перемещении линии трехфазного контакта и соответственно к пиннингу.

Особый случай проявления гистерезиса краевого угла наблюдался на пластинах кальцита (рис. 8). Силы, которые действуют со стороны твердой подложки на жидкость, могут быть как пассивные, так и активные. Для этого важно знать, что происходит с поверхностью кальцита при ее контакте с водой. Кальцит относится к минералам с высокой реакционной способностью. По данным многих исследований [31–34] известно, что при контакте с водой специфическая адсорбция воды способствует структурным смещениям в решетке кальцита, что приводит к изменениям октаэдрической геометрии связи Са–О, которая наиболее искажена в верхнем слое кальцита. В настоящее время достоверно известно, что межфазная структура кальцит–вода состоит, по меньшей мере, из двух организованных слоев воды и четырех–шести искаженных слоев кальцита, а с увеличением глубины кристалла обнаруживаются все более равномерные расстояния между связями Са–О [34].

Наши эксперименты по измерению гистерезиса угла смачивания на поверхности кристалла кальцита показали относительно устойчивый пиннинг линии трехфазного контакта сидящего пузырька и наличие гистерезиса краевого угла, что свидетельствует об изменении структуры поверхности кальцита за время измерений. По этой причине на поверхности кальцита повторяемость циклов не воспроизводится, и гистерезисная петля остается разомкнутой.

Таким образом молекулярное упорядочение на границе раздела кальцит–вода изменяет поверхностные свойства кальцита. Эффект увеличения смачиваемости кристалла подтверждает образование высокоупорядоченных межфазных слоев молекул воды на границе раздела вода–кальцит при внедрении организованных слоев воды в эту структуру за счет электростатического взаимодействия с поверхностным катионом кальция и водородной связи с выступающим атомом кислорода поверхностной карбонатной группы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате экспериментального изучения гистерезисных эффектов на разных структурных под-

ложках получены результаты, позволяющие увидеть разные проявления гистерезиса угла, связанные со спецификой структурно различающихся поверхностей. Гидрофобизованные и гидрофильные кристаллические подложки показали разное проявление гистерезиса сидящего пузырька. На гидрофобной пластине оксида кремния гистерезисный эффект наиболее заметен, динамические углы смачивания существенно различаются по значению, образуя классическую гистерезисную замкнутую петлю. На гидрофильных поверхностях оксида кремния и на слюде при плавном перемещении линии трехфазного контакта динамические углы смачивания практически не меняются и гистерезис угла смачивания, в пределах ошибки опыта, не наблюдается. Закрепление контактной линии на поверхности слюды после обработки ее гидрофобизатором, в отличие от гидрофильной поверхности, привело к образованию энергетических барьеров и соответственно к изменению отступающих и наступающих углов смачивания в процессе расширения и сжатия пузырька.

В случае кальцита большую роль играет физико-химический процесс, приводящий к изменению состояния поверхности. Межфазные структурные искажения в поверхностной решетке кальцита при контакте с водой приводят к устойчивому пиннингу и изменению углов смачивания. В результате, кривые зависимостей не повторяются и гистерезисные циклы остаются разомкнутыми. Гидрофилизация подложки кальцита связана с образованием высокоупорядоченных слоев воды, образованных за счет сильных водородных связей и электростатического взаимодействия с кальцием. Такие минералы как кальциты, с высокой реакционной способностью, являются потенциально сложными и интересными системами межфазной кристаллохимии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 20-03-00-711а)

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *de Gennes P.G.* Wetting: static and dynamics // *Reviews of Modern Physics*. 1985. V. 57. № 3. Part 1. P. 827–863.
2. *Eral H.B., Manneje D.J.C.M., Oh J.M.* Contact angle hysteresis: a review of fundamentals and applications // *Colloid Polym. Sci.* 2012. V. 291. P. 247–260.
3. *Tadmor R., Bahadur P., Leh A., N'guessan H.E., Jaini R., Dang L.* Measurement of lateral adhesion forces at the interface between a liquid drop and a substrate // *Phys. Rev. Lett.* 2009. V. 103. № 26. P. 266101.

4. *Pierce E., Carmona F.J., Amirfazli A.* Understanding of sliding and contact angle results in tilted plate experiments // *Colloid Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2008. V. 323. № 1–3. P. 73–82.
5. *Bourges-Monnier C., Shanahan M.E.R.* Influence of evaporation on contact angle // *Langmuir*. 1995. V. 11. № 7. P. 2820–2829.
6. *Erbil H.Y., McHale G., Rowan S.M., Newton M.I.* Determination of the receding contact angle of sessile drops on polymer surfaces by evaporation // *Langmuir*. 1999. V. 15. № 21. P. 7378–7385.
7. *Bormashenko E., Bormashenko Y., Whyman G., Pogreb R., Musin A., Jager R., Barkay Z.* Contact angle hysteresis on polymer substrates established with various experimental techniques, its interpretation, and quantitative characterization // *Langmuir*. 2008. V. 24. № 8. P. 4020–4025.
8. *Andrieu C., Sykes C., Brochard F.* Average spreading parameter on heterogeneous surfaces // *Langmuir*. 1994. V. 10. № 7. P. 2077–2080.
9. *Wang Y., Bhushan B.* Liquid microdroplet sliding on hydrophobic surfaces in the presence of an electric field // *Langmuir*. 2009. V. 25. № 16. P. 9208–9218.
10. *Bonn D., Eggers J., Indekeu J., Meunier J., Rolley E.* Wetting and spreading // *Rev. Mod. Phys.* 2009. V. 81. № 2. P. 739.
11. *Rayleigh L.* On the capillary phenomena of jets // *Proceedings of the Royal Society of London*. 1879. V. 29. P. 71–97.
12. *Starov V.M., Velarde M.G.* Surface forces and wetting phenomena // *J. Phys. Condens. Matter*. 2009. V. 21. № 46. P. 464121.
13. *Kuchin I., Starov V.* Hysteresis of contact angle of sessile droplets on smooth homogeneous solid substrates via disjoining/conjoining pressure // *Langmuir*. 2015. V. 31. P. 5345–5352.
14. *Kuchin I., Starov V.* Hysteresis of the contact angle of a meniscus inside a capillary with smooth, homogeneous solid walls // *Langmuir*. 2016. V. 32. P. 5333–5340.
15. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М.* Поверхностные силы. М.: Наука, 1985. 398 с.
16. *Chibowski E., Jurak M.* Comparison of contact angle hysteresis of different probe liquids on the same solid surface // *Colloid. Polym. Sci.* 2013. V. 291. № 2. P. 391–399.
17. *Fernández-Toledano J.-C., Rigaut C., Mastrangeli M., De Coninck J.* Controlling the pinning time of a receding contact line under forced wetting conditions // *J. Colloid Interface Sci.* 2020. V. 565. P. 449–457.
18. *Liu Y., Wang J., Zhang X., Wang W.* Contact line pinning and the relationship between nanobubbles and substrates // *J. Chem. Phys.* 2014. V. 140. P. 054705.
19. *Liu Y., Bernard S., Widmer-Cooper A.* Stability of pinned surface nanobubbles against expansion: insights from theory and simulation // *J. Chem. Phys.* 2020. V. 153. № 2. P. 024704.
20. *Кучма А.Е., Есипова Н.Е., Михеев А.А., Щёкин А.К., Ицков С.В.* Влияние неидеальности раствора в сидячей бинарной капле на динамику ее испарения // *Коллоид. журн.* 2019. Т. 81. № 6. С. 724–733.
21. *Русанов А.И., Есипова Н.Е., Соболев В.Д.* Температурный пиннинг сидящего пузырька // *ДАН. Химия, науки о материалах*. 2020. Т. 491. С. 69–72.
22. *Kusudo H., Omori T., Yamaguchi Y.* Extraction of the equilibrium pinning force on a contact line exerted from a wettability boundary of a solid surface through the connection between mechanical and thermodynamic routes // *J. Chem. Phys.* 2019. V. 151. № 15. P. 154501.
23. *Сумм Б.Д.* Гистерезис смачивания. Соросовский образовательный журнал. 1999. № 7. С. 98–102.
24. *McHale G., Orme B.V., Wells G., Ledesma-Aguilar R.* Apparent contact angles on lubricant impregnated surfaces/SLIPS: from superhydrophobicity to electrowetting // *Langmuir*. 2019. V. 35. P. 4107–4204.
25. *Есипова Н.Е., Ицков С.В.* Кинетика роста воздушных пузырьков на кремниевой подложке в спиртовой и водно-спиртовой средах // *Коллоид. журн.* 2021. Т. 83. № 4. С. 404–411.
26. *Kuzina E.A., Emelyanenko K.A., Domantovskii A.G. et al.* Preparation of stable superhydrophobic coatings on a paint surface with the use of laser treatment followed by hydrophobizer deposition // *Colloid J.* 2022. V. 84. P. 445–455.
27. *Есипова Н.Е., Русанов А.И., Соболев В.Д., Ицков С.В.* Влияние гидростатического давления на краевой угол сидящего пузырька // *Коллоид. журн.* 2019. Т. 81. № 5. С. 1–8.
28. *Makkonen L.* A thermodynamic model of contact angle hysteresis // *The Journal of Chemical Physics*. 2017. V. 147. P. 064703.
29. *Quere D.* Wetting and Roughness // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2008. V. 38. P. 71–99.
30. *Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В.* Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. 232 с.
31. *Songen H., Schlegel S.J., Jaques Y.M., Tracey J., Hossainpour S. et al.* Water orientation at the calcite–water interface // *J. Phys. Chem. Lett.* 2021. V. 12. P. 7605–7611.
32. *Cooke D.J., Gray R.J., Sand K.K., Stipp S.L.S., Elliott J.A.* Interaction of ethanol and water with the {1014} surface of calcite // *Langmuir*. 2010. V. 26. № 18. P. 14520–14529.
33. *Li H., Vovusha H., Sharma S., Singh N., Schwingschlog U.* Mechanism of wettability alteration of the calcite {1014} surface // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. V. 22. P. 15365.
34. *Fenter P., Sturchio N.C.* Calcite (104)–water interface structure, revisited // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2012. V. 97. P. 58–69.

УДК 544.723.2

АНИЗОТРОПИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ КАОЛИНИТА И ЕЕ РОЛЬ ПРИ АДсорБЦИИ МОЛЕКУЛ ВОДЫ

© 2023 г. А. С. Каспржицкий¹, *, Г. И. Лазоренко¹, А. А. Кругликов¹, В. А. Явна¹

¹ФГБОУ ВО «Ростовский государственный университет путей сообщения»,
пл. Ростовского полка народного ополчения, 2, Ростов-на-Дону, 344038 Россия

*e-mail: akasprzhitsky@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.11.2022 г.

После доработки 12.02.2023 г.

Принята к публикации 21.02.2023 г.

Адсорбционная способность краевых и базальных поверхностей каолинита может сильно различаться. Эти особенности определяют характер его адсорбционного поведения, оставаясь мало изученными. При этом, именно анизотропия краевой поверхности определяет широкую область применения каолинита в геохимических, экологических и технологических приложениях. В работе с использованием первопринципных расчетов определено влияние анизотропии поверхности каолинита на ее адсорбционную способность. Изучен механизм связывания молекул воды с наиболее стабильными поверхностями каолинита: (001), (00 $\bar{1}$), (010), (110). Установлено, что наиболее энергетически выгодные адсорбционные конфигурации молекул воды возникают на краевой поверхности (010), превышая в ~4 раза энергию адсорбции на базальной поверхности (00 $\bar{1}$). Возникающая энергетическая разница обусловлена участием в адсорбционном механизме кроме поверхностных кислородов также гидроксильных групп, отсутствие которых значительно снижает вероятности образования водородных связей. Полученные результаты находятся в согласии с результатами существующих исследований.

DOI: 10.31857/S0023291222600596, EDN: UTFKLP

ВВЕДЕНИЕ

Каолинит $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ принадлежит к подгруппе минералов каолина-серпентина и часто встречается в различных почвах и осадочных породах [1]. Структура каолинита характеризуется сеткой тетраэдров SiO_4 (Т), образующих силоксановый лист, и связанных с диоктаэдрическим листом октаэдров $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ (О), формирующих повторяющуюся многослойную структуру ТО [2, 3]. Координационное окружение каждого Al включает одну внутреннюю и три поверхностных гидроксильных группы. Обычно демонстрируя идеальную стехиометрию и имея ограниченное количество примесей, каолинит является незаряженным. Водородные связи между базальными гидроксильными группами О-слоя и базальным силоксановым кислородом Т-слоя приводят к стабильным взаимодействиям ТО–ТО, которые в конечном итоге создают слоистую протяженную структуру кристалла вдоль оси c [3]. Гексагональные атомные кольцевые структуры листов Т и О приводят к образованию макроскопических кристаллов гексагональной формы с заканчивающимися краевыми структурами [4], адсорбционная активность которых является предметом данного теоретиче-

ского исследования. Именно анизотропия краевой поверхности, на долю которой приходится от 18 до 30.4% от общей площади, определяет широкую область применения каолинита в геохимических, экологических и технологических приложениях [5–7].

В последнее время стало понятно, что адсорбция молекул воды на базальных поверхностях каолинита отличается от таковой на его краях, которые контролируются атомными центрами –Al–O и –Si–O, возникающими при разрыве связей [8]. Сложность наблюдения краевой структуры частиц каолинита не позволяет в полной мере изучить на них адсорбцию молекул воды. Хотя именно структура краевых участков может сильно влиять на адсорбционную способность поверхности каолинита [3]. В этом случае важную роль в изучении структуры краев каолинита играет моделирование [9, 10]. Адсорбционное поведение молекул воды на поверхностях каолинита является предметом исследования широкого класса теоретических и экспериментальных работ [11–28]. К настоящему времени с использованием квантово-химических и молекулярных методов расчета детально исследовано адсорбционное поведение молекул воды и других молекулярных систем на

базальных поверхностях каолинита, которые характеризуются различным типом поверхностного (силоксанового/гидроксильного) интерфейса [10–27, 29–31]. Это обусловлено слоистой кристаллической структурой каолинита, которая позволяет естественным образом разделить минерал вдоль базальных поверхностей. В расположении молекул воды на силоксановой плоскости каолинита преобладают водородные связи между молекулами воды [14–16, 18–25]. Напротив, ОН-группы гидроксильной поверхности каолинита сильно взаимодействуют с водой и определяют ориентацию молекул в водной пленке [19–25]. При формировании монослойных водных пленок на силоксановой поверхности каолинита, молекулы обладают слабогидрофобными свойствами [15, 20–25]. Изученные механизмы связывания органических молекул, таких как формамид [29], молочная кислота [30] и глюкоза [31], с базальными поверхностями также указывают на важную роль водородных связей.

Для краев частиц построение модели поверхности каолинита усложняется наличием разного типа адсорбционных центров, возникающих при разрыве (Si–O/Al–O) связей. Это ограничение при построении моделей краевой поверхности могло оказаться одним из факторов, которые привели лишь к частичному исследованию поведения простых молекул на краевых участках каолинита [32, 33]. Имеющиеся разрозненные результаты исследований не дают полного представления об адсорбционном поведении и механизмах образования связей молекулы с атомами краевых поверхностей [32, 33].

Цель данного исследования и его новизна заключается в полном сравнительном изучении адсорбционного поведения и механизмов связывания молекул воды на существующих стабильных краевых поверхностях каолинита. Выбор каолинита в качестве объекта исследования обусловлен преимущественной стабильностью его кристаллической структуры, которая слабо подвержена изоморфным замещениям, что позволяет рассматривать ее в качестве идеальной (модельной) системы. Преимущественное отсутствие изменений в его кристаллической структуре, в том числе изоморфных замещений, позволяет изучить механизм адсорбции молекул, как на базальных, так и на краевых поверхностях, без влияния дополнительных факторов, вызванных локальными структурными нарушениями. Кроме того, каолинит обладает ярко выраженными различиями в структуре базальных поверхностных силоксановых и гиббситоподобных слоев. Это позволяет установить особенности поведения молекул воды для поверхностей, характерных не только для каолинита, но и для других классов глинистых минералов.

Задачей исследования являлось изучение особенностей адсорбционного поведения молекулы

воды, что позволяет оценить ее степень сродства к краевым поверхностям каолинита, их гидрофобные или гидрофильные участки. В работе определены центры адсорбции рассмотренных минеральных поверхностей и проанализирован механизм связывания с ними молекул воды. Анализ выполнен на основе структурных и энергетических характеристик наиболее стабильных адсорбционных состояний молекулы воды. Для решения данной задачи использован комплекс методов Монте-Карло и теории функционала плотности. Это позволяет обеспечить отбор с использованием метода Монте-Карло наиболее низкоэнергетических состояний молекул воды, которые в дальнейшем были дополнительно оптимизированы с использованием теории функционала плотности для всех рассмотренных поверхностей каолинита.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Модели

В работе использована элементарная ячейка кристалла каолинита $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ с параметрами $5.15 \text{ \AA} \times 8.94 \text{ \AA} \times 7.40 \text{ \AA}$, $\alpha = 91.69^\circ$, $\beta = 89.82^\circ$, $\gamma = 104.61^\circ$ [34]. Положения атомов водорода и ориентация кристаллических ОН-групп в элементарной ячейке были определены на основе работы [35].

Модели краевых поверхностей были построены на основе предварительно оптимизированной суперячейки $2 \times 1 \times 2$ путем расслоения объемного кристалла вдоль наиболее часто наблюдаемых кристаллографических плоскостей каолинита: (001), (00 $\bar{1}$), (010), (110) и (1 $\bar{1}$ 0) [4], которые представлены на рис. 1. Положения плоскостей расслоения были выбраны из условия минимизации количества оборванных связей.

Согласно работе [36], наблюдаемая структура краевых поверхностей (010) и (110) соответствует АС типу цепи (рис. 2б, 2д), а (1 $\bar{1}$ 0) соответствует В типу цепи (рис. 2в) [36]. Оборванные связи были скомпенсированы с помощью химической сорбции молекул H_2O для получения нулевого суммарного заряда моделей. В периодической модели соседние минеральные поверхности были разделены вакуумной областью 20 \AA . Полученная поверхность АС₁ обладает концевыми группами SiOH и Al(OH)(OH₂), а полученные поверхности АС₂ и В – группами SiOH и Al(OH₂).

Метод

Первопринципные расчеты были выполнены с использованием теории функционала плотности, реализованной в неэмпирическом программном пакете моделирования Cambridge Sequential Total Energy Package (CASTEP) [37]. CASTEP показал эффективность при изучении адсорбционного поведения

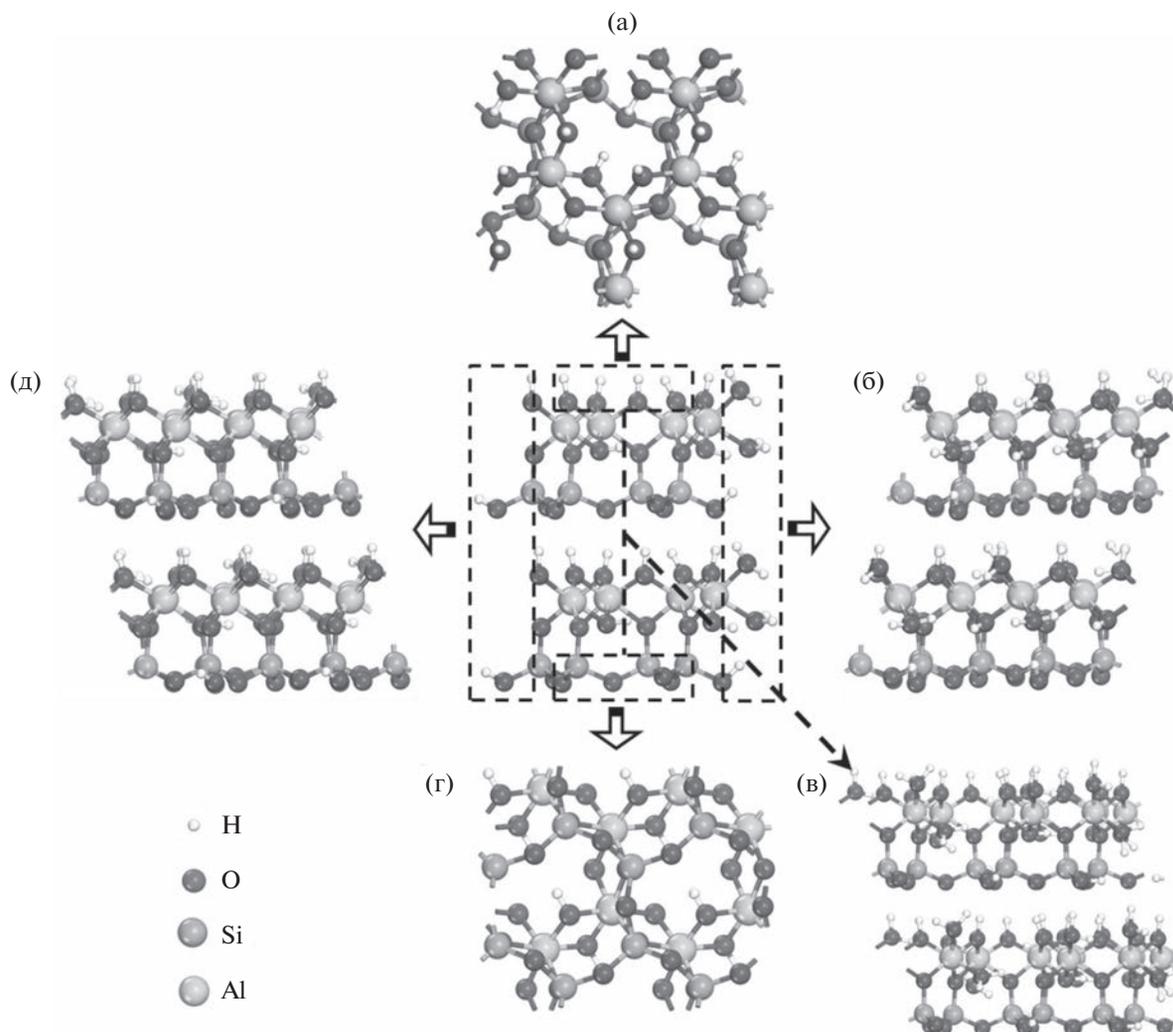


Рис. 1. Структурные модели базальных и краевых поверхностей каолинита: (а) базальная поверхность (001), (б) краевая поверхность (010) со структурой концевых групп AC_1 типа; (в) краевая поверхность (1 $\bar{1}$ 0) со структурой концевых групп В типа; (г) базальная поверхность (00 $\bar{1}$), (д) краевая поверхность (010) со структурой концевых групп AC_2 типа. Структурные параметры и межзатомные расстояния приведены в табл. 1, 2.

молекулярных систем на минеральных поверхностях [38, 39]. Вычисления проводились в рамках приближения обобщенного градиента (GGA) в формулировке Пердю, Бурка и Эрнзерхофа (PBE) [40]. Сравнительные тестовые расчеты для элементарной ячейки кристалла каолинита показали отличие в значениях полных энергий, не превышающее 4 мэВ при использовании базиса присоединенных плоских волн с энергиями отсечки более 500 эВ. Для всех исследуемых моделей число k -точек в первой зоне Бриллюэна было выбрано на основе сетки $2 \times 3 \times 1$, полученной с помощью схемы Монхорста–Пака [41]. Взаимодействие между валентными электронами и ионными остовами было описано с использованием ультрамягкого псевдопотенциала Вандербильта [42]. При решении уравнения Кона–Шема в качестве валент-

ных состояний для исследуемых систем были выбраны следующие: $H(1s^1)$, $O(2s^22p^4)$, $Al(3s^23p^1)$ и $Si(3s^23p^2)$, а оставшиеся были представлены вместе с ядрами кристаллической структуры с помощью предварительно сгенерированных псевдопотенциалов.

Для решаемой задачи водородная связь и силы Ван-дер-Ваальса (vdW) играют важную роль. Они определяют не только характер взаимодействия молекул воды с поверхностью каолинита, но и стабильность его структуры. Это обусловлено особенностью его кристаллической структуры, состоящей из силоксановых и гиббситоподобных слоев, прочно связанных водородными связями [43–45]. В настоящее время должным образом vdW взаимодействие может быть описано только

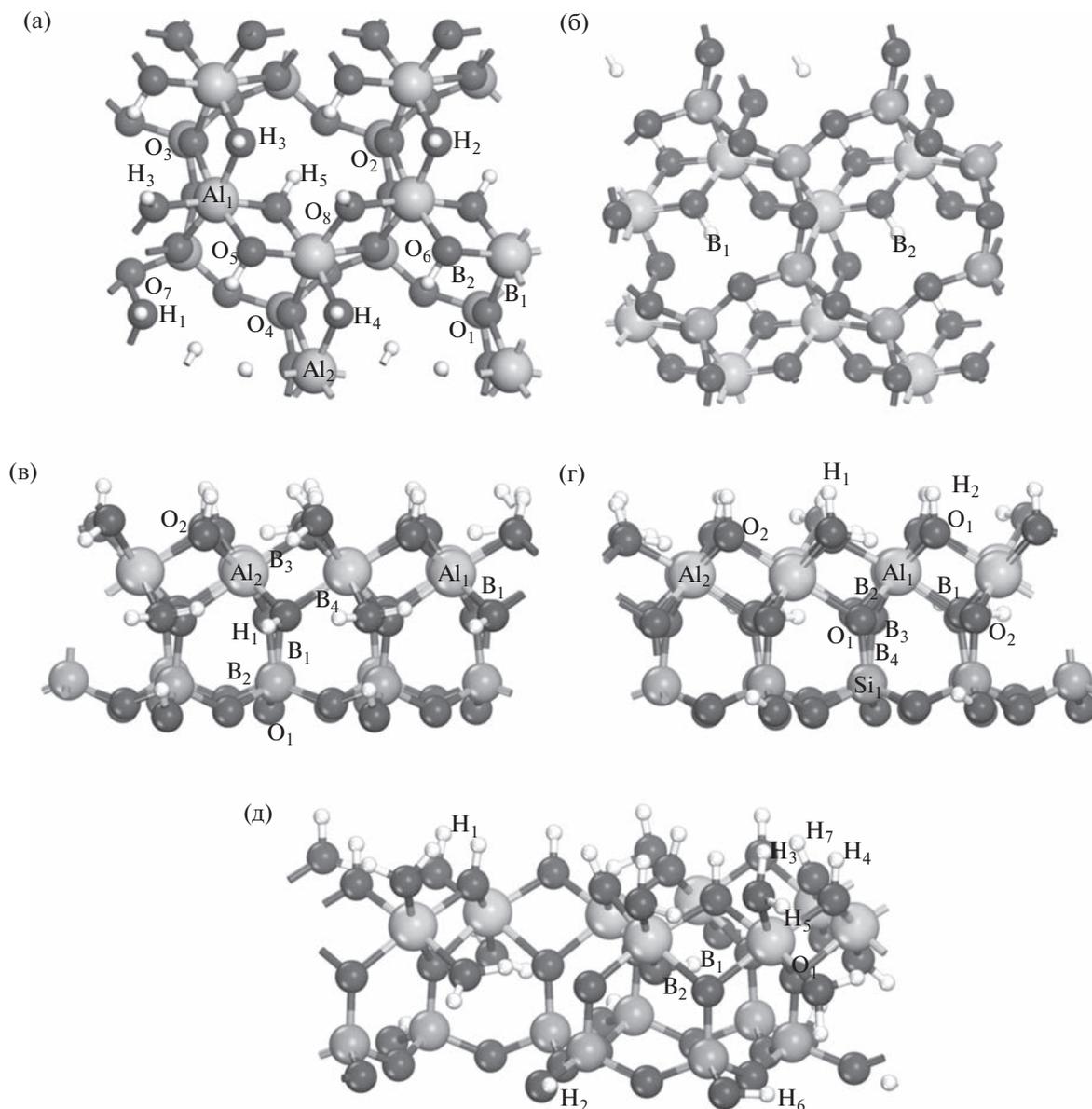


Рис. 2. Начальные и конечные положения молекулы воды на базальной и краевых поверхностях каолинита: (а) базальная поверхность (001), (б) базальная поверхность (00 $\bar{1}$), (в) краевая поверхность (010) со структурой концевых групп AC₁ типа; (г) краевая поверхность (010) со структурой концевых групп AC₂ типа; (д) краевая поверхность (1 $\bar{1}$ 0) со структурой концевых групп В типа. Начальные и конечные положения молекулы воды приведены в табл. 3, 4 и 5.

высокоточными квантово-химическими волновыми функциями или квантовым методом Монте-Карло [46, 47]. При этом, используемые в теории функционала плотности DFT-функционалы в приближении обобщенного градиента (GGA) не позволяют корректно описать эти взаимодействия. Преодолеть эту проблему можно учетом дисперсионной поправки $\sim C_6R^{-6}$ в приближении DFT-D, которая заключается в добавлении полуэмпирического дисперсионного потенциала к обычному функционалу полной энергии Кона–Шема [48].

В работе использован метод DFT-D Гримме (также известный как DFT-D2), в котором, дисперсионные взаимодействия описываются с помощью простого парного силового поля, оптимизированного для DFT функционала [49].

Оптимизация структуры молекулы H₂O была предварительно проведена в кубической ячейке с размерами 30 Å × 30 Å × 30 Å с использованием параметров расчета, указанных выше и в гамма-точке первой зоны Бриллюэна.

Таблица 1. Параметры моделируемой ячейки каолинита

Параметры ячейки	Результаты расчета	Эксперимент [34]	Эксперимент [35]
a , Å	5.155(4)	5.154(9)	5.1535(3)
b , Å	8.944(8)	8.942(4)	8.9419(5)
c , Å	7.404(8)	7.401(10)	7.3906(4)
α , град	91.700	91.69(9)	91.926(2)
β , град	104.862	104.61(5)	105.046(2)
γ , град	89.822	89.82(4)	89.797(2)

Выбор исходного положения и конфигураций молекулы воды на построенных моделях поверхностей каолинита осуществлен методом Монте-Карло в большом каноническом ансамбле (GCMC) с использованием кода RASPA [50]. В этом ансамбле химический потенциал (μ), объем ячейки моделирования (V) и температура (T) фиксированы. Расчет осуществлен с использованием силового поля COMPASS [51]. Каждый расчет состоял из 1 000 000 шагов для уравнивания и 1 000 000 шагов для усреднения по ансамблю. Кулоновские взаимодействия рассчитаны по методу Эвальда с относительной точностью 1×10^{-6} .

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова [52].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оптимизированная кристаллическая структура

В результате оптимизации ячейки каолинита $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ были получены следующие структурные параметры: $a = 5.155(4)$ Å, $b = 8.944(8)$ Å, $c = 7.404(8)$ Å; $\alpha = 91.7^\circ$, $\beta = 104.862^\circ$, $\gamma = 89.822^\circ$. Как показано в табл. 1, полученные параметры ячейки находятся в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными [34, 35]. Также выполнено сравнение для расстояний между атомами ячейки, которые представлены в табл. 2. Наблюдается хорошее согласие между вычисленными и измеренными межатомными расстояниями для неводородных атомов, полученные как при комнатной температуре [34], так и для низкотемпературного состояния [35]. Расчитанные длины связи в ОН-группе составляют ~ 0.97 Å, что практически идентично данным нейтронной порошковой дифракции [35]. В то же время, длины гидроксильных связей, представленные в [34], получены по рентгеновским данным при комнатной температуре и менее надежны для определения положения атомов, чем результаты

нейтронных экспериментов в низкотемпературном состоянии (~ 1.5 К).

Адсорбционные конфигурации и анализ заселенности орбиталей

Для изучения адсорбционного поведения молекулы воды, установления механизма образования связей и определения адсорбционных центров базальных и краевых поверхностей каолинита методом GCMC были определены начальные позиции молекулы, представленные на рис. 2. Дальнейшая оптимизация геометрии с помощью DFT расчета позволила получить конечные позиции молекулы воды (рис. 2).

Проанализированы состояния с разной ориентацией молекулы воды (ОН-групп) к поверхности каолинита. Выбор наиболее устойчивых адсорбционных конфигураций молекулы воды выполнен в соответствии с критерием минимальной энергии адсорбции. Анализ связей, возникающих при адсорбции молекулы воды на поверхностях каолинита, был выполнен в соответствии с геометрическими критериями: $d(\text{O}_A-\text{H}_D) \leq 2.45$ Å и $D(\text{O}_A-\text{O}_D) \leq 3.60$ Å, где O_A – атом-акцептор; H_D , O_D – атом-донор [53].

Тип возникающих связей определен на основе анализа заселенностей по Малликену [54]. Ненулевые значения указывают на ковалентный тип связи, а нулевые значения – на ионный. Положительные и отрицательные значения заселенности молекулярной орбитали свидетельствуют о появлении связывающих или разрыхляющих состояний. Данные о возникших связях для отобранных адсорбционных состояний молекулы воды на базальной поверхности каолинита представлены в табл. 3, а в табл. 4 – для краевых. Наиболее прочносвязанные адсорбционные состояния молекулы воды на поверхностях каолинита представлены на рис. 3.

Адсорбционное состояние молекулы воды на гидроксильной поверхности (001) характеризуется возникновением двух типов устойчивых состояний. В первом случае возникают две связи между атомом кислорода молекулы и поверхностными

Таблица 2. Межатомные расстояния (Å) в структуре каолинита

Тип связи	Результаты расчета	Эксперимент [34]	Эксперимент [35]
O(h ₁)...H ₁	0.975451	0.75	0.975
O(h ₂)...H ₂	0.971727	0.76	0.982
O(h ₃)...H ₃	0.972352	0.77	0.982
O(h ₄)...H ₄	0.981550	0.88	0.975
Si ₁ ...O ₁	1.63733	1.614	1.618
Si ₁ ...O ₃	1.61464	1.620	1.611
Si ₁ ...O ₄	1.61542	1.618	1.620
Si ₁ ...O ₅	1.62082	1.628	1.619
Si ₂ ...O ₂	1.63688	1.605	1.612
Si ₂ ...O ₃	1.62075	1.622	1.617
Si ₂ ...O ₄	1.61581	1.616	1.616
Si ₂ ...O ₅	1.61488	1.615	1.608
Al ₁ ...O ₁	1.93490	1.948	1.927
Al ₁ ...O ₂	1.95250	2.001	1.930
Al ₂ ...O ₁	1.94953	1.990	1.931
Al ₂ ...O ₂	1.93244	1.946	1.919

ми водородами, а во втором случае возникает связь между атомом водорода молекулы и поверхностным кислородом (табл. 3). Увеличение сродства молекулы воды с гидроксильной поверхностью характеризуется одновременным возникновением обоих типов указанных состояний и увеличением заселенности возникших связей (табл. 3, рис. 3а). Рассчитанные равновесные длины $O_w \cdots H_s$ согласуются с имеющимися данными работ [14, 20, 21, 23, 25] и соответствуют значениям: 1.957 [14], 1.925 [20], 2.090 [21], 2.046 [23], 1.9 Å [25].

На силиконовой поверхности (00 $\bar{1}$) вследствие отсутствия поверхностных ОН-групп для молекулы воды реализуется только одно устойчивое состояние с образованием связей между атомами водорода молекулы и поверхностными кислородами (табл. 3, рис. 3б). Длины равновесных связей $H_w \cdots O_s$ согласуются с имеющимися данными работ [14, 21, 23, 25]: 2.142 [14], 2.127 [20], 2.440 [21], 2.547 [23], 2.1 Å [25].

Для поверхности (010) с концевыми группами АС₁ типа характерно устойчивое адсорбционное состояние, возникающее при образовании двух связей между атомом кислорода молекулы и поверхностными водородами. Это обусловлено преимущественным наличием ОН₂- и ОН- поверхностных групп, атомы водорода которых оказываются наиболее выгодными для образования с ними связей из-за их высокой плотности на данной поверхности (табл. 4, рис. 3в).

Наличие только ОН-групп и их сравнительно меньшая плотность на поверхности (010) с концевыми группами АС₂ типа по сравнению с АС₁(010) открывает возможность образования дополнительной связи между водородом молекулы воды и поверхностным кислородом. Это приводит к реализации двух устойчивых состояний: первое – при образовании двух связей между атомом кислорода молекулы и поверхностными водородами, а второе – при возникновении связи между атомом водорода молекулы и поверхностным кислородом (табл. 4). Более стабильные состояния возникают с ростом заселенности связей и сокращением их длины (табл. 4, рис. 3г).

Неоднородность распределения ОН-групп на поверхности (1 $\bar{1}$ 0) приводит к возникновению трех устойчивых состояний. Первое характеризуется возникновением двух связей, одна из которых между атомом водорода молекулы с поверхностным кислородом, а вторая между кислородом молекулы и поверхностным водородом. Второе состояние обусловлено возникновением двух связей между кислородом молекулы и поверхностными водородами. Третье обусловлено возникновением одной прочной связи между кислородом молекулы и поверхностным водородом (табл. 4). Наиболее стабильный механизм связи реализуется на поверхности (1 $\bar{1}$ 0) при возникновении третьего состояния (табл. 4, рис. 3д).

Таблица 3. Параметры возникших связей для адсорбированного состояния молекулы воды на базальных поверхностях каолинита. O_w – атом кислорода молекулы воды, O_s – атом кислорода базальной поверхности, H_w – атом водорода молекулы воды, H_s – атом водорода базальной поверхности

Тип адсорбционной конфигурации	Начальная позиция	Конечная позиция	Тип связи	Длина, Å	Заселенность
$H_2O/(001)$	B_4	B_5	$O_w \cdots H_s$	1.950	0.05
				2.098	0.03
	O_2	O_2	$H_w \cdots O_s$ $O_w \cdots H_s$	1.748	0.09
				1.889	0.06
				2.157	0.03
	H_3	O_5	$H_w \cdots O_s$ $O_w \cdots H_s$	1.736	0.10
				2.066	0.04
				2.032	0.03
B_3	O_1	$H_w \cdots O_s$ $O_w \cdots H_s$	1.715	0.11	
			1.919	0.05	
			2.184	0.03	
Al_3	O_6	$H_w \cdots O_s$ $O_w \cdots H_s$	1.707	0.11	
			2.067	0.03	
			2.078	0.03	
O_8	Al_4	$H_w \cdots O_s$ $O_w \cdots H_s$	1.738	0.10	
			1.978	0.04	
			2.135	0.03	
H_5	O_5	$H_w \cdots O_s$ $O_w \cdots H_s$	1.688	0.12	
			1.943	0.05	
			1.961	0.05	
H_3	O_9	$H_w \cdots O_s$ $O_w \cdots H_s$	1.696	0.12	
			1.960	0.05	
			1.984	0.04	
$H_2O/(00\bar{1})$	B_1	B_1	$H_w \cdots O_s$	2.419	0.00
				2.236	0.01
	B_2	B_2	$H_w \cdots O_s$	2.366	0.00
				2.387	0.00

Адсорбционная энергия

Энергетическая оценка механизма адсорбции молекулы воды на базальных и краевых поверхностях каолинита основана на расчете энергии адсорбции E_{ads} следующим образом:

$$E_{ads} = E_{H_2O/KS} - E_{H_2O} - E_{KS},$$

где $E_{H_2O/KS}$ – полная энергия моделируемой системы с адсорбированной молекулой воды на выбранной поверхности каолинита, E_{H_2O} – энергия молекулы воды в газовой фазе, E_{KS} – полная энергия выбранной поверхности каолинита. Результаты расчета значений энергии адсорбции для выбранных адсорбционных конфигураций молекулы воды представлены в табл. 5.

Анализ результатов расчета показывает, что характерное увеличение энергии адсорбции

происходит при переходе от базальных к краевым поверхностям каолинита. Учитывая наиболее энергетически выгодные состояния для изученных поверхностей, наблюдается следующая последовательность: -33.37 ккал/моль для $AC_2(010)$; -20.98 ккал/моль для $AC_1(010)$; -19.44 ккал/моль для (001) ; -14.69 ккал/моль для $B(1\bar{1}0)$ и -8.05 ккал/моль для $(00\bar{1})$. Эта закономерность согласуется с результатами анализа возникающих связей. Наиболее энергетически выгодная адсорбционная конфигурация молекулы воды возникает на краевой поверхности $AC_2(010)$, превышая в ~ 4 раза энергию адсорбции на базальной поверхности $(00\bar{1})$. Полученные результаты согласуются с существующими данными работ [14, 15, 20, 21, 23, 25]. Для молекулы воды в наиболее низкоэнергетическом состоянии на гидроксильной поверхности (001) имеются следующие значения

Таблица 4. Параметры возникших связей для адсорбированного состояния молекулы воды на краевых поверхностях каолинита. O_w – атом кислорода молекулы воды, O_s – атом кислорода базальной поверхности, H_w – атом водорода молекулы воды, H_s – атом водорода базальной поверхности

Тип адсорбционной конфигурации	Начальная позиция	Конечная позиция	Тип связи	Длина, Å	Заселенность
$H_2O/AC_1(010)$	B_1	B_2	$O_w \cdots H_s$	1.788	0.09
	O_2	Al_2	$O_w \cdots H_s$	1.766	0.08
			$O_w \cdots H_s$	1.789	0.08
	H_1	H_1	$O_w \cdots H_s$	1.593	0.13
			$O_w \cdots H_s$	1.908	0.06
	O_1	H_1	$O_w \cdots H_s$	1.601	0.13
			$O_w \cdots H_s$	1.851	0.07
	Al_2	Al_2	$O_w \cdots H_s$	1.686	0.11
			$O_w \cdots H_s$	1.804	0.08
	H_1	Al_2	$O_w \cdots H_s$	1.685	0.11
$O_w \cdots H_s$			1.791	0.08	
B_1	Al_1	$O_w \cdots H_s$	1.687	0.11	
		$O_w \cdots H_s$	1.788	0.08	
Al_1	B_1	$O_w \cdots H_s$	1.683	0.11	
		$O_w \cdots H_s$	1.797	0.08	
B_3	B_4	$O_w \cdots H_s$	1.618	0.13	
		$O_w \cdots H_s$	1.766	0.08	
$H_2O/AC_2(010)$	B_1	O_2	$O_w \cdots H_s$	1.832	0.09
			$H_w \cdots O_s$	1.901	0.06
	B_2	B_3	$O_w \cdots H_s$	2.135	0.03
			$H_w \cdots O_s$	2.114	0.03
			$H_w \cdots O_s$	2.544	0.01
	B_4	B_4	$O_w \cdots H_s$	1.791	0.09
			$H_w \cdots O_s$	1.912	0.06
	O_1	Al_1	$O_w \cdots H_s$	1.561	0.17
			$H_w \cdots O_s$	2.442	0.02
			$H_w \cdots O_s$	1.734	0.09
O_2	Al_2	$O_w \cdots H_s$	1.565	0.17	
		$H_w \cdots O_s$	2.456	0.01	
		$H_w \cdots O_s$	1.730	0.09	
O_1	Si_1	$O_w \cdots H_s$	1.745	0.10	
		$H_w \cdots O_s$	1.890	0.06	
O_1	O_1	$O_w \cdots H_s$	1.822	0.09	
		$H_w \cdots O_s$	1.870	0.06	
Al_1	Al_1	$O_w \cdots H_s$	1.570	0.17	
		$H_w \cdots O_s$	2.439	0.02	
		$H_w \cdots O_s$	1.760	0.08	
$H_2O/B(1\bar{1}0)$	H_1	H_2	$O_w \cdots H_s$	1.704	0.10
			$H_w \cdots O_s$	2.919	0.00
	H_5	O_1	$O_w \cdots H_s$	1.604	0.14
			$H_w \cdots O_s$	2.408	0.00
	Al_1	Al_1	$O_w \cdots H_s$	1.708	0.10
			$O_w \cdots H_s$	2.085	0.03
H_6	H_7	$O_w \cdots H_s$	1.767	0.11	
B_1	B_2	$O_w \cdots H_s$	1.658	0.13	
		$H_w \cdots O_s$	2.280	0.01	
		$H_w \cdots O_s$	2.939	0.00	
H_3	H_4	$O_w \cdots H_s$	1.690	0.13	

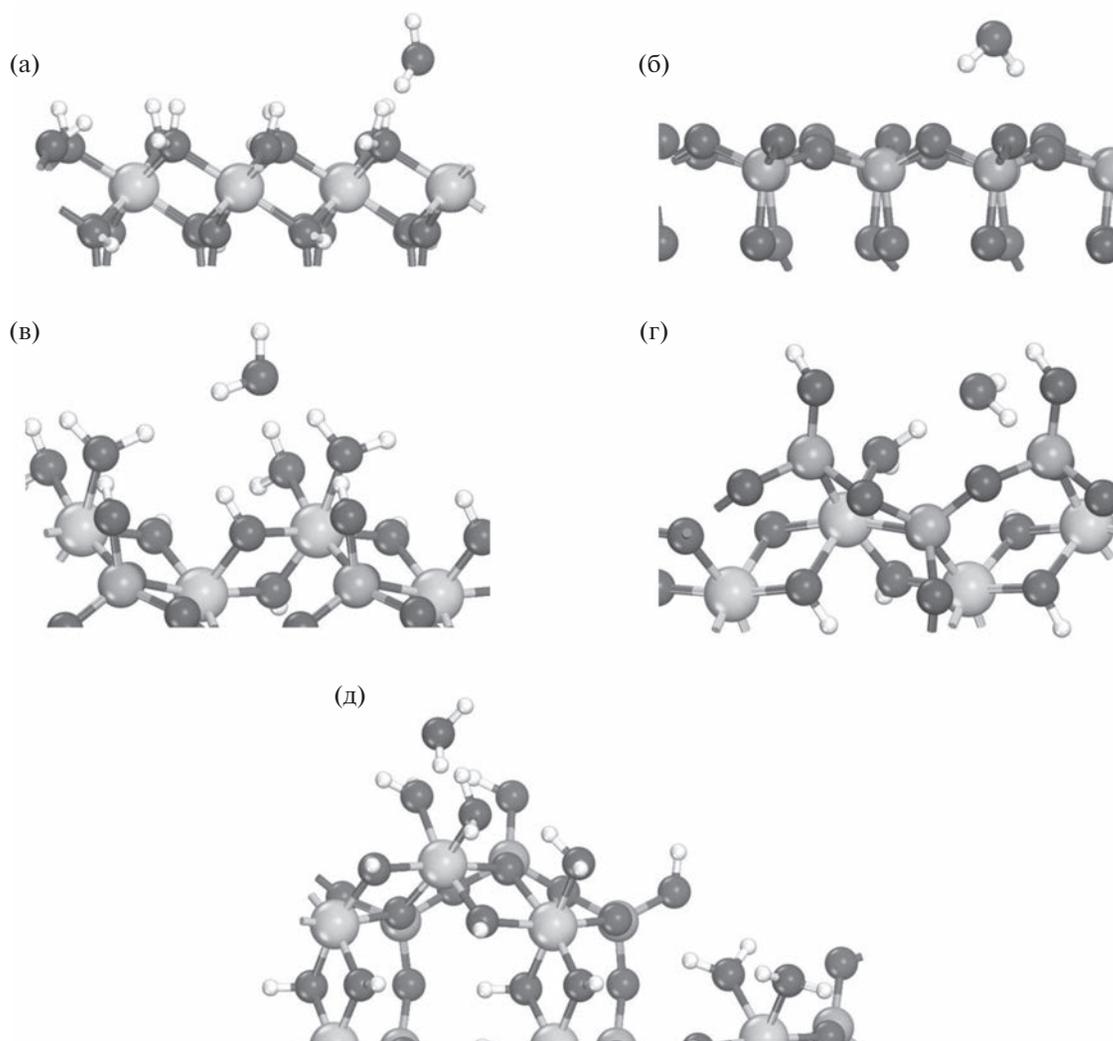


Рис. 3. Оптимальные равновесные адсорбционные конфигурации молекулы воды на поверхностях каолинита: (а) базальная поверхность (001), (б) базальная поверхность ($00\bar{1}$), (в) краевая поверхность (010) со структурой концевых групп AC_1 типа; (г) краевая поверхность (010) со структурой концевых групп AC_2 типа; (д) краевая поверхность ($1\bar{1}0$) со структурой концевых групп В типа.

адсорбционной энергии (ккал/моль): -22.1 [14]; -15.22 [15]; -16.51 [20]; -17.24 [21]; -15.71 [23]; -14.7 [25]. Для равновесного состояния молекулы воды на силикоановой поверхности ($00\bar{1}$) имеются следующие значения адсорбционной энергии (ккал/моль): -9.92 [20]; -4.60 [21]; -4.63 [23]; -4.1 [25].

Рассмотренные поверхности каолинита характеризуются повышенной гидрофильностью при наличии ОН-групп. Вместе с тем, снижение сродства молекул воды к поверхности каолинита возникает с увеличением плотности оборванных связей, порождающих поверхностные ОН-группы. Это обусловлено снижением вероятности образования связей молекулой воды непосредственно с поверхностными атомами кислорода. На это указывает снижение энергии адсорбции для наиболее

стабильных состояний на поверхностях $AC_1(010)$ и $B(1\bar{1}0)$ по сравнению с $AC_2(010)$ в ~ 1.6 и ~ 2.3 раза соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе в рамках теории функционала плотности выполнено первопринципное моделирование адсорбции молекулы воды на наиболее часто наблюдаемых поверхностях каолинита: (001), ($00\bar{1}$), (010), (110). Механизм связывания молекулы воды с минеральными поверхностями изучен на основе анализа структурных и энергетических характеристик наиболее стабильных адсорбционных состояний. Установлено, что он характеризуется двумя возможными устойчивыми состояниями. В первом случае возникает одна или две связи меж-

Таблица 5. Энергии адсорбции молекулы воды на каолининовых поверхностях

Тип адсорбционной конфигурации	Начальная позиция	Конечная позиция	E_{ads} , ккал/моль	Начальная позиция	Конечная позиция	E_{ads} , ккал/моль
$\text{H}_2\text{O}/(001)$	B_4	B_5	-11.184	Al_3	O_6	-17.433
	O_2	O_2	-16.580	O_8	Al_4	-17.779
	H_3	O_5	-17.065	H_5	O_5	-19.094
	B_3	O_1	-17.134	H_3	O_9	-19.440
$\text{H}_2\text{O}/(00\bar{1})$	B_2	B_2	-8.002	B_1	B_1	-8.048
$\text{H}_2\text{O}/\text{AC}_1(010)$	B_1	B_2	-13.721	H_1	Al_2	-19.970
	O_2	Al_2	-18.171	B_1	Al_1	-19.993
	H_1	H_1	-19.232	Al_1	B_1	-20.039
	O_1	H_1	-19.394	B_3	B_4	-20.985
	Al_2	Al_2	-19.786			
$\text{H}_2\text{O}/\text{AC}_2(010)$	B_1	O_2	-13.859	O_2	Al_2	-23.429
	B_2	B_3	-14.159	O_1	Si_1	-26.266
	B_4	B_4	-15.519	O_1	O_1	-28.180
	O_1	Al_1	-23.383	Al_1	Al_1	-33.368
$\text{H}_2\text{O}/\text{B}(1\bar{1}0)$	H_1	H_2	-10.377	H_6	H_7	13.144
	H_5	O_1	-12.775	B_1	B_2	14.182
	Al_1	Al_1	-12.983	H_3	H_4	-14.689

ду атомом кислорода молекулы и поверхностными водородными, а во втором случае возникает связь между атомом водорода молекулы и поверхностным кислородом. Стабильность возникающих адсорбционных состояний соответствует следующей последовательности: -33.37 ккал/моль для $\text{AC}_2(010)$; -20.98 ккал/моль для $\text{AC}_1(010)$; -19.44 ккал/моль для (001); -14.69 ккал/моль для $\text{B}(1\bar{1}0)$ и -8.05 ккал/моль для (00 $\bar{1}$). Наиболее энергетически выгодная адсорбционная конфигурация молекулы воды возникает на краевой поверхности $\text{AC}_2(010)$, превышая в ~4 раза энергию адсорбции на базальной поверхности (00 $\bar{1}$). Вместе с тем, снижение сродства молекул воды к поверхности каолинита возникает с увеличением плотности оборванных связей, порождающих поверхностные ОН-группы. Это обусловлено снижением вероятности образования связей молекулой воды непосредственно с кислородами поверхности каолинита. На это указывает снижение энергии адсорбции для наиболее стабильных состояний на поверхностях $\text{AC}_1(010)$ и $\text{B}(1\bar{1}0)$ по сравнению с $\text{AC}_2(010)$ в ~1.6 и ~2.3 раза соответственно.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование и анализ геометрических характеристик адсорбции молекулы воды на базальных поверхностях каолинита выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-79-20005). Исследование и анализ геометрических характеристик адсорбции молекулы воды и параметров образованных связей на краевых поверхностях каолинита выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-79-10266, <https://rscf.ru/project/19-79-10266/>. Исследование энергетических характеристик адсорбционных состояний молекулы воды на поверхности каолинита выполнено при государственной поддержке молодых российских ученых – кандидатов наук за счет средств гранта Президента РФ (проект № МК-578.2022.4).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brigatti M.F., Galán E., Theng B.K.G.* Developments in Clay Science. Chapter 2 – Structure and Mineralogy of Clay Minerals. Amsterdam: Elsevier, 2013.

2. *Schroeder P.A., Erickson G.* Kaolin: From ancient porcelains to nanocomposites // *Elements*. 2014. V. 10. № 3. P. 177–182.
3. *Balan E., Calas G., Bish D.L.* Kaolin-group minerals: from hydrogen-bonded layers to environmental recorders // *Elements*. 2014. V. 10. № 3. P. 183–188.
4. *Kameda J., Yamagishi A., Kogure T.* Morphological characteristics of ordered kaolinite: investigation using electron back-scattered diffraction // *Am. Mineral*. 2005. V. 90. № 8–9. P. 1462–1465.
5. *Bickmore B.R., Nagy K.L., Sandlin P.E. et al.* Quantifying surface areas of clays by atomic force microscopy // *Am. Mineral*. 2002. V. 87. № 5–6. P. 780–783.
6. *Cygan R.T., Tazaki K.* Interactions of kaolin minerals in the environment // *Elements*. 2014. V. 10. № 3. P. 195–200.
7. *Ndlovu B., Becker M., Forbes E. et al.* The influence of phyllosilicate mineralogy on the rheology of mineral slurries // *Minerals Engineering*. 2011. V. 24. № 12. P. 1314–1322.
8. *Brady P.V., Cygan R.T., Nagy K.L.* Molecular controls on kaolinite surface charge // *J. Colloid Interface Sci.* 1996. V. 183. № 2. P. 356–364.
9. *Presti D., Pedone A., Mancini G. et al.* Insights into structural and dynamical features of water at halloysite interfaces probed by DFT and classical molecular dynamics simulations // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 18. № 3. P. 2164–2174.
10. *Šolc R., Gerzabek M.H., Lischka H. et al.* Wettability of kaolinite (001) surfaces – molecular dynamic study // *Geoderma*. 2011. V. 169. P. 47–54.
11. *Chatterjee A., Iwasaki T., Ebina T., Hayashi H.* Quantum chemical calculation on clay–water interface // *Appl. Surf. Sci.* 1997. V. 121–122. P. 167–170.
12. *Smirnov K.S., Bougeard D.* A Molecular dynamics study of structure and short-time dynamics of water in kaolinite // *J. Phys. Chem. B* 1999. V. 103. № 25. P. 5266–5273.
13. *Benco L., Tunega D., Hafner J., Lischka H.* Upper limit of the O–H...O hydrogen bond. Ab initio study of the kaolinite structure // *J. Phys. Chem. B*. 2001. V. 105. № 44. P. 10812–10817.
14. *Tunega D., Haberhauer G., Gerzabek M.H., Lischka H.* Theoretical study of adsorption sites on the (001) surfaces of 1 : 1 clay minerals // *Langmuir*. 2002. V. 18. № 1. P. 139–147.
15. *Hu X.L., Michaelides A.* Water on the hydroxylated (0 0 1) surface of kaolinite: from monomer adsorption to a flat 2D wetting layer // *Surf. Sci.* 2008. V. 602. P. 960–974.
16. *Kremleva A., Krüger S., Rösch N.* Density functional model studies of uranyl adsorption on (001) surfaces of kaolinite // *Langmuir*. 2008. V. 24. № 17. P. 9515–9524.
17. *Tarasevich Y.I., Aksenenko E.V., Polyakov V.E.* Ab initio calculation of the hydration of organic cations and their associates with amines on the surface of kaolinite // *Theor. Exp. Chem.* 2009. V. 45. P. 373–379.
18. *Martorell B., Kremleva A., Krüger S., Rösch N.* Density functional model study of uranyl adsorption on the solvated (001) surface of kaolinite // *J. Phys. Chem. C*. 2010. V. 114. № 31. P. 13287–13294.
19. *Michalkova A., Robinson T.L., Leszczynski J.* Adsorption of thymine and uracil on 1 : 1 clay mineral surfaces: comprehensive ab initio study on influence of sodium cation and water // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011. V. 13. № 17. P. 7862–7881.
20. *Zhang C., Qi Y.-H., Qian P. et al.* Quantum chemical study of the adsorption of water molecules on kaolinite surfaces // *Comput. Theor. Chem.* 2014. V. 1046. P. 10–19.
21. *Chen J., Min F.-F., Liu L.-Y., Liu C.-F.* Mechanism research on surface hydration of kaolinite, insights from DFT and MD simulations // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 476. P. 6–15.
22. *Han Y., Yan Z., Jin L. et al.* In situ study on interactions between hydroxyl groups in kaolinite and re-adsorption water // *RSC Adv.* 2020. V. 10. № 29. P. 16949–16958.
23. *Xi P., Ma R., Liu W.* Research on the hydrophilicity of non-coal kaolinite and coal kaolinite from the viewpoint of experiments and DFT simulations // *Symmetry*. 2020. V. 12. P. 1199.
24. *Каспржицкий А.С., Лазоренко Г.И., Сулавко С.Н. и др.* Исследование структурных и спектральных характеристик свободной и связанной воды в каолините // *Оптика и спектроскопия*. 2016. Т. 121. № 3. С. 387–394.
25. *Tunega D., Gerzabek M.H., Lischka H.* Ab initio molecular dynamics study of a monomolecular water layer on octahedral and tetrahedral kaolinite surfaces // *J. Phys. Chem. B*. 2004. V. 108. № 19. P. 5930–5936.
26. *Haria N.R., Grest G.S., Lorenz C.D.* Viscosity of nanoconfined water between hydroxyl basal surfaces of kaolinite: classical simulation results // *J. Phys. Chem. C*. 2013. V. 117. № 12. P. 6096–6104.
27. *Vasconcelos I.F., Bunker B.A., Cygan R.T.* Molecular dynamics modeling of ion adsorption to the basal surfaces of kaolinite // *J. Phys. Chem. C*. 2007. V. 111. № 18. P. 6753–6762.
28. *Тарасевич Ю.И., Поляков В.Е., Трифонова М.Ю.* Микрокалориметрическое исследование взаимодействия воды с поверхностью каолинита, модифицированного полигексаметиленгуанидином // *Коллоидный журнал*. 2013. Т. 75. № 1. С. 123–127.
29. *Scott A.M., Dawley M.M., Orlando T.M. et al.* Theoretical study of the roles of Na⁺ and water on the adsorption of formamide on kaolinite surfaces // *J. Phys. Chem. C*. 2012. V. 116. № 45. P. 23992–24005.
30. *Kruglikov A., Vasilchenko A., Kasprzhitskii A. et al.* Atomic-level understanding of interface interactions in a halloysite nanotubes–PLA nanocomposite // *RSC Adv.* 2019. V. 9. P. 39505–39514.
31. *Lee S.G., Choi J.I., Koh W. et al.* Adsorption of β-d-glucose and cellobiose on kaolinite surfaces: density functional theory (DFT) approach // *Appl. Clay Sci.* 2013. V. 71. P. 73–81.
32. *Liu X.D., Lu X.C., Wang R.C. et al.* Atomic scale structures of interfaces between kaolinite edges and water // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2012. V. 92. P. 233–242.
33. *Kremleva A., Krüger S., Rösch N.* Uranyl adsorption at (010) edge surfaces of kaolinite: a density functional study // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2011. V. 75. № 3. P. 706–718.

34. *Neder R.B., Burghammer M., Grasl T. et al.* Refinement of the kaolinite structure from single-crystal synchrotron data // *Clays Clay Miner.* 1999. V. 47. P. 487–494.
35. *Bish D.L.* Rietveld refinement of the kaolinite structure at 1.5 K // *Clays Clay Miner.* 1993. V. 41. P. 738–744.
36. *White G., Zelazny L.* Analysis and implications of the edge structure of dioctahedral phyllosilicates // *Clays Clay Miner.* 1988. V. 36. P. 141–146.
37. *Clark S.J., Segall M.D., Pickard C.J. et al.* First principles methods using CASTEP // *Z. Kristallogr.* 2005. V. 220. P. 567–570.
38. *Fabritius O., Puhakka E., Li X., Nurminen A. et al.* Radium sorption on biotite; surface complexation modeling study // *Appl. Geochemistry* 2022. V. 140. P. 105289
39. *Kasprzhitskii A., Lazorenko G., Kharytonau D.S. et al.* Adsorption mechanism of aliphatic amino acids on kaolinite surfaces // *Applied Clay Science.* 2022. V. 226. P. 106566
40. *Perdew J.P., Burke K., Wang Y.* Generalized gradient approximation for the exchange–correlation hole of a many-electron system // *Phys. Rev. B.* 1996. V. 54. P. 16533.
41. *Monkhorst H.J., Pack J.D.* Special points for Brillouin-zone integrations // *Phys. Rev. B.* 1976. V. 13. № 12. P. 5188–5192.
42. *Vanderbilt D.* Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism // *Phys. Rev. B.* 1990. V. 41. № 11–15. P. 7892–7895.
43. *Becke A.D., Johnson E.R.* A density-functional model of the dispersion interaction // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 123. №. 154101. P. 1–9.
44. *Ángyán J.G., Gerber I.C., Savin A. et al.* van der Waals forces in density functional theory: perturbational long-range electron–interaction corrections // *Phys. Rev. A.* 2005. V. 72. № 012510. P. 1–9.
45. *Schoonheydt R.A., Johnston C.T., Bergaya F.* Developments in Clay Science. Amsterdam: Elsevier, 2018.
46. *Morales M.A., McMinis J., Clark B.K. et al.* Multideterminant wave functions in quantum Monte Carlo // *J. Chem. Theory Comput.* 2012. V. 8. № 7. P. 2181.
47. *Shulenburger L., Mattsson T.R.* Quantum Monte Carlo applied to solids // *Phys. Rev. B.* 2013. V. 88. P. 245117.
48. *Grimme S., Hansen A., Brandenburg J.G. et al.* Dispersion-corrected mean-field electronic structure methods // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. № 9. P. 5105–5154.
49. *Grimme S.* Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction // *J. Comput. Chem.* 2006. V. 27. № 15. P. 1787–7895.
50. *Dubbeldam D., Calero S., Ellis D.E. et al.* RASPA: molecular simulation software for adsorption and diffusion in flexible nanoporous materials // *Mol. Simul.* 2016. V. 42. № 2. P. 81–101.
51. *Sun H., Ren P., Fried J.R.* The COMPASS force field: parameterization and validation for phosphazenes // *Comput. Theor. Polym. Sci.* 1998. V.8. № 1–2. P. 229–246.
52. *Voevodin V.L., Antonov A., Nikitenko D. et al.* Supercomputer Lomonosov-2: large scale, deep monitoring and fine analytics for the user community // *Supercomput. Front. Innov.* 2019. V. 6. P. 4–11.
53. *Luzar A., Chandler D.* Structure and hydrogen bond dynamics of water–dimethyl sulfoxide mixtures by computer simulations // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 8160–8173.
54. *Mulliken R.S.* Electronic population analysis on LCAO–MO molecular wave functions. II. Overlap populations, bond orders, and covalent bond energies // *J. Chem. Phys.* 1955. V. 23. № 10. P. 1841–1846.

УДК 544.638.2

ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ ТРАНСПОРТ НЕНЬЮТОНОВСКОЙ ЖИДКОСТИ ЧЕРЕЗ МЯГКИЙ НАНОКАНАЛ С рН-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫМ И ЧАСТИЧНО ПРОНИЦАЕМЫМ ДЛЯ ИОНОВ ПОЛИМЕРНЫМ СЛОЕМ

© 2023 г. Деepak Kumar¹, Bhanuman Barman¹, *

¹Факультет математики, Национальный институт технологии Патны, Патна, 800005 Индия

*e-mail: bhanuman@nitp.ac.in

Поступила в редакцию 07.12.2022 г.

После доработки 08.01.2023 г.

Принята к публикации 08.01.2023 г.

Статья посвящена всестороннему исследованию электроосмотического течения и транспорта ионов через заполненный неньютоновской жидкостью мягкий наноканал с привитым полимером. В работе рассматривается равновесное течение в шелевом прямоугольном канале, в котором заряженный полиэлектролитный слой (PEL) образуется за счет одновалентных кислотных ионизируемых групп, прикрепленных к жесткой стенке. В нашей работе рассматривается эффект ионного разделения, который возникает из-за разницы в относительной диэлектрической проницаемости области полиэлектролита и в объеме электролита. Для описания математической модели используются совместно нелинейное уравнение Пуассона–Больцмана и модифицированное уравнение движения сплошной среды. Основная цель этого анализа – продемонстрировать влияние объемного рН на регулирование заряда моноионных функциональных групп, находящихся в полиэлектролитном слое, влияние характеристического показателя потока жидкости и различных электрогидродинамических параметров, включая толщину двойного электрического слоя, параметр разделения ионов, длину Дебая, параметры мягкости и т.д., определяющие общие параметры модуляции потока и селективности. Ожидается, что это исследование станет значительным шагом вперед в реальном математическом моделировании электрогидродинамики непрерывных межфазных потоков в мягких наноканалах.

DOI: 10.31857/S0023291223700052, EDN: UVFIOX

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы явление электроосмотического течения через наноканалы находит широкое применение при создании устройств “лаборатория на кристалле”, которые часто используются в биологическом и химическом анализе, а также в промышленных исследованиях и разработках [1–4]. При контакте заряженной поверхности с раствором электролита непосредственно у поверхности образуется слой неподвижных ионов, толщина которого близка к диаметру ионов (несколько ангстрем). Такой слой известен как слой Штерна. Помимо этого, заряд поверхности притягивает противоионы и отталкивает ко-ионы. Наконец, подвижные ионы электролита находятся в тепловом движении. Из-за комбинированного воздействия этих двух факторов рядом со слоем Штерна образуется слой подвижных зарядов. Эти два слоя вместе называются двойным электрическим слоем (ДЭС). При приложении электрического поля, на общий заряд ДЭС действует движущая сила, создающая течение. Такое течение и называется электроосмотическим. Недавно было опубликовано це-

лый ряд работ по модуляции электроосмотического течения через микро/наноканалы [3, 5–14]. Кроме того, Виноградова и соавторы [15–17] внесли значительный вклад в исследование транспорта ионов в гидрофобных нанопорах.

Вышеупомянутые статьи посвящены электрокинетике переноса ньютоновских жидкостей через узкие полости. Однако существуют различные жидкости, для которых зависимость между напряжением и скоростью деформации уже не является линейной по своей природе. Такой широкий класс жидкостей, для которых скорость деформации перестает линейно зависеть от напряжения, часто называют неньютоновскими. В частности, неньютоновскими жидкостями являются растворы полимеров, коллоидные дисперсии, биологические жидкости и т.д. Для описания поведения таких жидкостей были предложены различные модели, в том числе степенная модель, модель Гершеля–Балкли, модель Кассона, модель Бингама, модель Карро и т.д., которые используются для изучения реологического поведения неньютоновских жидкостей [18]. Однако, степенная мо-

дель является наиболее популярной благодаря своей простоте и способности описывать широкий спектр неньютоновских жидкостей. Чжао и др. в работе [19] рассмотрели математическую модель для описания электроосмотического степенного течения жидкости в щелевом микроканале. Они получили аналитическое решение распределения скоростей для нескольких конкретных значений показателя потока. Дас и Чакраборти [20] предложили математическую модель электроосмотического течения неньютоновской жидкости в микроканале и получили аналитические решения для распределения температуры, скорости и концентрации растворенных веществ в приближении Дебая–Хюккеля. Большое количество работ посвящено исследованию электроосмотического течения неньютоновских жидкостей в узких каналах [20–26]. Во всех этих работах условия заряжения стенок полагались независимыми от рН в объеме жидкости. В то же время, в ряде работ показано влияние зависимости заряжения стенок от рН на модуляцию электроосмотического течения жидкости по микроканалам. Так, Садеги с соавт. [27] изучал электроосмотическое течение жидкости и ионную проводимость в прямоугольном канале при регулировании рН. Янг и др. [28] проанализировали влияние рН на течение в переменном электрическом поле. Группа Кимани [29] экспериментально и теоретически исследовала особенности заряжения мембран и обратного осмоса при варьировании рН и состава фильтруемого раствора. Ценг с соавт. [30] рассмотрел рН-модуляцию электроосмотического течения через цилиндрическую нанопору, а Шох и соавт. [31] изучили влияние рН-контролируемой диффузии белков в плоском наноканале.

Во всех вышеупомянутых исследованиях модуляции электроосмотического течения через микро/наноканал стенки считаются непроницаемыми по своей природе. Однако существует ряд приложений, когда стенки канала покрыты слоем полимерного материала. Наноканал, к стенкам которого привит слой полимера, часто называют мягким наноканалом, а сам полимерный слой, который часто называют полиэлектролитным слоем, позволяет частичное проникновение как подвижных ионов, так и жидкой среды в приповерхностный слой стенок канала. Проникновение ионов определяется диэлектрическим эффектом разделения ионов [32–34]. Отметим, что для полиэлектролитного слоя диэлектрическая проницаемость в целом ниже, чем у объемной водной среды, что приводит к различию собственной электростатической, или борновской, энергии ионов обеих фаз [35, 36]. В результате для полиэлектролитного слоя, частично проницаемого для ионов, проникновение ионов происходит неоднородным образом и проявляется значительный эффект разделения ионов. С другой стороны, проникновение и течение жидкости определяются длиной экраниро-

вания по Бринкману в полиэлектролитном слое [37]. Чем больше глубина проникновения, тем интенсивнее оказывается течение жидкости внутри полиэлектролитного слоя. Обратим внимание, что наличие в слое полимера функциональных групп приводит к ненулевому полному объемному заряду полиэлектролитного слоя. Однако такой объемный заряд сильно зависит от рН водной среды [38].

Исследованию модуляции потока ньютоновской жидкости через мягкий наноканал посвящен целый ряд работ [25, 39–50]. Однако, в литературе до сегодняшнего момента достаточно мало внимания уделялось электроосмотическому течению через мягкий наноканал, заполненный неньютоновской жидкостью. Так, Гайквэд и др. [51] анализировали в рамках степенной модели для жидкости модуляцию электроосмотического течения через мягкий наноканал. Ли и др. в [52] изучали течение жидкости Джеффри через мягкий наноканал под действием переменного электрического поля. Патель и др. в работе [53] изучали циркулярное электроосмотическое течение степенной жидкости через мягкий наноканал. В этих исследованиях считалось, что заряд полиэлектролитного слоя не зависит от рН фонового электролита, а сам слой полностью проницаем для ионов (т.е. не учитывается эффект разделения ионов). Барман и др. [54] изучали влияние зависимости заряда мягкого слоя от рН на модуляцию потока степенной жидкости через мягкий наноканал. Однако в этом исследовании они пренебрегли эффектом разделения ионов за счет диэлектрического градиента. Нужно обратить внимание, что для полиэлектролитного слоя с частичной проницаемостью для ионов эффект разделения ионов играет существенную роль. Чем сильнее эффект разделения ионов, тем выше потенциал двойного электрического слоя у полиэлектролитного слоя, что вызывает значительную модуляцию потока через мягкий наноканал.

Чтобы восполнить существующий пробел в литературе, указанный выше, в данной работе мы рассмотрели модуляцию электроосмотического течения через мягкий наноканал, заполненный неньютоновской жидкостью, с учетом влияния как размера иона, так и определяемого рН заряжения поверхности. Для описания неньютоновской реологии жидкой среды применяется модель течения жидкости со степенным законом. Поток жидкости через полиэлектролитный слой и среду электролита описывается модифицированным уравнением движения сплошной среды. Пространственное распределение подвижных ионов соответствует распределению Больцмана, а потенциал двойного электрического слоя описывается с помощью нелинеаризованного уравнения Пуассона–Больцмана. Выходя за рамки широко используемого приближения Дебая–Хюккеля, мы представляем результаты для широкого диапазона параметров системы. Кроме того, было показано влияние па-

раметров модуляции потока на селективность подвижных ионов электролита.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Мы рассматриваем модуляцию электроосмотического течения через щелевой мягкий наноканал высотой h , с шириной канала много большей, чем высота. Толщина привитого полиэлектролитного слоя вдоль стенок канала обозначена δ . Электрическое поле напряженности E_0 приложено вдоль оси канала. Схематическое изображение системы показано на рис. 1.

Жидкая среда представляет собой бинарный раствор симметричного электролита с валентностью $z_{(i=1,2)} = \pm 1$ и объемной концентрацией n_0 (в мМ). Присутствие кислотной функциональной группы в полиэлектролитном слое приводит к зарядению поверхности, что, в свою очередь, приводит к ненулевой объемной плотности заряда ρ_{fix} (в мМ), которую можно записать в виде [54, 55]:

$$\rho_{\text{fix}} = \frac{z_A F N_A}{1 + 10^{\text{p}K_a - \text{pH}} \exp\left(-\frac{e\psi(y)}{k_B T}\right)}, \quad (1)$$

где e, F, z_A и N_A – элементарный заряд, постоянная Фарадея, валентность и концентрация в мМ кислотных неподвижных ионов в полиэлектролитном слое, соответственно; $\psi(y)$ – электростатический потенциал ДЭС в точке y . Отметим, что когда $\text{pH} \ll \text{p}K_a$, плотность заряда полиэлектролитного слоя (ρ_{fix}) стремится к нулю, тогда как в случае $\text{pH} \gg \text{p}K_a$, ρ_{fix} стремится к своему максимальному значению $z_A F N_A$. Диэлектрическая проницаемость полиэлектролитного слоя, ϵ_{pel} , в целом ниже, чем диэлектрическая проницаемость объемной жидкой среды ϵ_f , что, в свою очередь, приводит к эффекту разделения ионов. Отметим, что параметр ξ является параметром разделения ионов и определяется как $\xi = \epsilon_{\text{pel}}/\epsilon_f$. Разницу в энергии Борна обеих фаз можно выразить как:

$$\Delta W_i = \frac{(z_i e)^2}{8\pi r_i} \left(\frac{1}{\epsilon_{\text{pel}}} - \frac{1}{\epsilon_f} \right).$$

Здесь r_i означает радиус гидратированного иона, который считается равным для катиона и аниона электролита [32]. Уравнение Пуассона–Больцмана для электростатического потенциала можно записать в виде [54]:

$$\left. \begin{aligned} -\epsilon_{\text{pel}} \frac{d^2 \psi}{dy^2} &= \rho_{\text{pel}}, & -h \leq y \leq -h + \delta \\ -\epsilon_e \frac{d^2 \psi}{dy^2} &= \rho_e, & -h + \delta \leq y \leq 0 \end{aligned} \right\}, \quad (2)$$

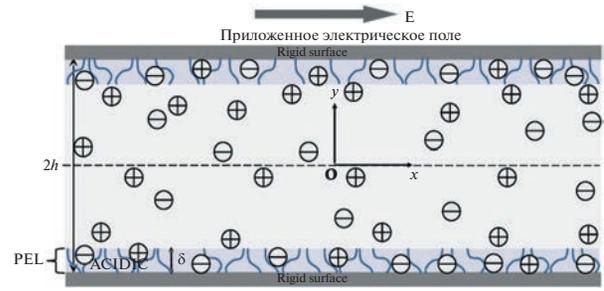


Рис. 1. Схематическое изображения течения по мягкому наноканалу (каналу, стенки которого покрыты полимером). Rigid surface – жесткая основа стенок канала; PEL – полиэлектролитный слой; остальные обозначения – в тексте.

где

$$\rho_e = z_A F \{n_+(x) - n_-(x)\}, \quad (3)$$

$$\rho_{\text{pel}} = \rho_e f_i + \rho_{\text{fix}},$$

и

$$f_i = \exp\left(-\frac{\Delta W_i}{k_B T}\right).$$

Пространственное распределение концентрации ионов каждого вида определяется распределением Больцмана:

$$f_i = \exp\left(-\frac{\Delta W_i}{k_B T}\right).$$

Для того, чтобы привести уравнения в безразмерный вид, мы введем параметр масштаба для потенциала $\psi_0 = k_B T/e$, в то время как y координаты нормируются на половину высоты канала. Таким образом, в безразмерном виде уравнение (2) записывается как:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d^2 \bar{\psi}}{d\bar{y}^2} &= \frac{(\kappa h)^2}{\xi} \left\{ \text{sh} \bar{\psi} \exp(-\Delta \bar{W}_i) - \left(\frac{z_A N_A}{2n_0} \right) \times \right. \\ &\times \left. \frac{1}{1 + 10^{\text{p}K_a - \text{pH}} \exp(-\bar{\psi})} \right\}, & -1 \leq \bar{y} \leq -1 + \bar{\delta} \\ \frac{d^2 \bar{\psi}}{d\bar{y}^2} &= (\kappa h)^2 \text{sh} \bar{\psi}, & -1 + \bar{\delta} \leq \bar{y} \leq 0 \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Безразмерный коэффициент κh соответствует параметру Дебая–Хюккеля, где обратная дебаевская длина κ определяется как $\kappa = \left(\frac{2F^2 n_0}{\epsilon_e \psi_0} \right)^{1/2}$. Приведенные величины определяются как $\bar{y} = y/h$, $\bar{\delta} = \delta/h$ и $\bar{\psi} = e\psi/k_B T$, $\Delta \bar{W}_i = \Delta W_i/k_B T$. Граничные условия для потенциала двойного электрического слоя $\psi(y)$ можно записать как

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\bar{\Psi}}{d\bar{y}} \Big|_{\bar{y}=-1} &= 0 \\ \bar{\Psi} \Big|_{\bar{y}=-1+\bar{\delta}-} &= \bar{\Psi} \Big|_{\bar{y}=-1+\bar{\delta}+} \\ \frac{d\bar{\Psi}}{d\bar{y}} \Big|_{\bar{y}=-1+\bar{\delta}+} &= \xi \frac{d\bar{\Psi}}{d\bar{y}} \Big|_{\bar{y}=-1+\bar{\delta}-} \\ \frac{d\bar{\Psi}}{d\bar{y}} \Big|_{\bar{y}=0} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Скорость течения жидкости в объеме электролита определяется уравнением движения сплошной среды. Для описания течения в полиэлектролитном слое необходимо рассмотреть модифицированное уравнение движения сплошной среды с членом Дарси, учитывающим силу трения, которая действует на жидкость при течении сквозь полимерный слой [56, 57]. Кроме того, мы используем условие непрерывности несжимаемой жидкости. Таким образом, уравнения течения жидкости поперек всего профиля канала могут быть записаны в виде:

$$\left. \begin{aligned} \rho \frac{Dq}{Dt} &= -\nabla p + \nabla \tau + \rho_{\text{pel}} E - \frac{\mu^*}{K^*} q |q|^{n-1}, & -h \leq y \leq -h + \bar{\delta} \\ \rho \frac{Dq}{Dt} &= -\nabla p + \nabla \tau + \rho_e E, & -h + \bar{\delta} \leq y \leq 0 \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

и

$$\nabla \cdot q = 0 \quad (7)$$

где $\mu^* = m\epsilon^n$, τ и q – модифицированный коэффициент консистенции неньютоновской степенной жидкости в полиэлектролитном слое [56, 57], тензор напряжений и вектор скорости, соответственно. Модифицированная проницаемость K^* , согласно Кристоферу и Миддлмену, выражается как [54, 58]

$$K^* = \frac{6}{25} \left\{ \frac{n\epsilon}{3n+1} \right\}^n \left\{ \frac{\epsilon d_s}{3(1-\epsilon)} \right\}^{n+1}.$$

Здесь ϵ определяет степень пористости полиэлектролитного слоя, d_s – диаметр сегмента полимерной молекулы. Компонента скорости вдоль аксиального направления зависит только от y : $u = u(y)$,

а в поперечном направлении сводится к $v = 0$ для полностью стационарного электроосмотического течения в условиях пренебрежимо малого давления. Тензор сдвиговых напряжений может быть

рассчитан как $\tau = \mu \left(\frac{du}{dy} \right)$, где вязкость жидкости в рамках степенной модели жидкости может быть выражена, как:

$$\mu = m \left| \frac{du}{dy} \right|^{n-1}, \quad (8)$$

где m – коэффициент консистенции жидкости, подчиняющейся степенному закону (за пределами полиэлектролитного слоя), а n – характеристический показатель потока жидкости [22, 54]. Таким образом, аксиальная компонента скорости в рамках уравнения движения сплошной среды выражается [22, 57] в виде

$$\frac{d}{dy} \left(\mu \frac{du}{dy} \right) = \begin{cases} \left(\epsilon_{\text{pel}} \frac{d^2 \Psi}{dy^2} \right) E_0 + \frac{\mu^*}{K^*} u |u|^{n-1}; & -h \leq y \leq -h + \bar{\delta} \\ \left(\epsilon_f \frac{d^2 \Psi}{dy^2} \right) E_0; & -h + \bar{\delta} \leq y \leq 0 \end{cases} \quad (9)$$

В качестве характерной скорости используется обобщенная электроосмотическая скорость Гельмгольца–Смолуховского (ГС), определяемая как

$U_{\text{HS}}^N = n\kappa^{-\frac{1-n}{n}} (\epsilon_f E_0 \Psi_0 / m)^{\frac{1}{n}}$, где $U_{\text{HS}} = (\epsilon_f E_0 \Psi_0 / m)$ относится к эталонной скорости Гельмгольца–Смолуховского для ньютоновской жидкости ($n = 1$). Таким образом, приведенная форма уравнения для скорости жидкости (9) для стационарных условий при низких значениях чисел Рейнольдса может быть записана в виде:

$$\frac{d}{d\bar{y}} \left(\frac{d\bar{u}}{d\bar{y}} \left| \frac{d\bar{u}}{d\bar{y}} \right|^{n-1} \right) = \begin{cases} \xi \frac{(\kappa h)^{n-1}}{n^n} \frac{d^2 \bar{\Psi}}{d\bar{y}^2} + \beta^2 \bar{u} |\bar{u}|^{n-1}, & -1 \leq \bar{y} \leq -1 + \bar{\delta} \\ \frac{(\kappa h)^{n-1}}{n^n} \frac{d^2 \bar{\Psi}}{d\bar{y}^2}, & -1 + \bar{\delta} \leq \bar{y} \leq 0 \end{cases}, \quad (10)$$

где параметр мягкости $\beta = 1/\sqrt{Da}$ определяет степень влияния дополнительной силы трения в поли-

электролитном слое, а величина $Da = K^*/\varepsilon^n h^{n+1}$ соответствует поправке Дарси [32, 54]. Отметим, что увеличение β снижает полный поток через полиэлектролитный слой. Граничные условия для аксиальной скорости могут быть записаны в виде

$$\left. \begin{aligned} \bar{u}|_{\bar{y} = -1} &= 0 \\ \bar{u}|_{\bar{y} = (-1 + \delta)-} &= \bar{u}|_{\bar{y} = (-1 + \delta)+} \\ \frac{d\bar{u}}{d\bar{y}}|_{\bar{y} = (-1 + \delta)-} &= \frac{d\bar{u}}{d\bar{y}}|_{\bar{y} = (-1 + \delta)+} \\ \frac{d\bar{u}}{d\bar{y}}|_{\bar{y} = 0} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Для решения связанного набора уравнений (4) и (10) с граничными условиями (5) и (11), мы использовали итеративную схему, основанную на методе конечных разностей. Так, сначала итеративно решались уравнения (4), затем полученное решение использовалось для решения уравнения для скоростей. Считалось, что решение сошлось при достижении абсолютной разницы между решениями последовательных итераций 10^{-6} . Для валидации схемы численного решения мы сравнили численное решение с аналитическим решением для поля скоростей жидкости и потенциала ДЭС в пределе Дебая–Хюккеля. Результаты сравнения и код для валидации представлены в Приложении А.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В этой работе изучено влияние различных электрогидродинамических параметров на течение жидкости и распределение потенциала в мягком наноканале. На наблюдаемую физику течения влияют такие параметры системы, как показатель мягкости β , рН-регулируемая ионизация моновалентных функциональных групп в полиэлектролитном слое, величина ξ (отношение диэлектрических проницаемостей полиэлектролитного слоя и электролита), характеризующая эффект разделения ионов, kh (параметр Дебая–Хюккеля, относящийся к концентрации раствора электролита), распределение мономеров в полиэлектролитном слое, влияющее на течение. Кроме того, мы дополнительно выявили эффект изменения сдвиговой вязкости жидкости, влияющего на общую модуляцию потока, которая, в свою очередь, регулируется характеристическим показателем жидкости n . В качестве электролита в работе рассматривается раствор КСl, при этом высота канала и толщина полиэлектролитного слоя берутся равными $h = 100$ нм и $\delta = 0.1h$ соответственно. Влияние рН на ионизируемые моновалентные функциональные группы колеблется от 2 до 12 при $pK_a = 4$ (карбоксильные группы), параметр Дебая–

Хюккеля обычно колеблется от 1 до 100 при концентрации электролита от 10^{-2} до 10^2 мМ. Известно, что параметр мягкости β обычно лежит в пределах от 1 до 10 и оказывает существенное влияние на модуляцию потока. Диэлектрическая проницаемость полиэлектролитного слоя изменяется таким образом, чтобы параметр распределения ионов находился в пределах от 0.1 до 1.

На рис. 2 показано распределение электростатического потенциала ДЭС при различных физико-химических параметрах, а именно kh , рН и ξ , соответственно. На рис. 2а представлены результаты для различных значений kh при фиксированных значениях других параметров. При этом низкие значения kh соответствуют низкой концентрации электролита и, соответственно, толстому ДЭС, поскольку чем выше значения kh , тем выше концентрация противоионов вблизи поверхности и ниже потенциал ДЭС. На рис. 2б представлен электростатический потенциал для различных значений рН электролита. Представленные данные показывают, что с повышением рН растет и величина потенциала ДЭС. Это можно объяснить тем, что функциональная группа, находящаяся в полиэлектролитном слое, имеет кислую природу, и, таким образом, общее количество заряда полиэлектролитного слоя увеличивается с повышением рН. Однако влияние рН незначительно, когда $pH \geq 8$. При этом критическом значении рН зарядение полиэлектролитного слоя достигает своего максимального значения, и, таким образом, дальнейшее увеличение рН не приводит к изменению электростатического потенциала. На рис. 2в представлены результаты для различных значений ξ . Разница в значениях энергии Борна в полиэлектролитном слое и растворе электролита уменьшается по мере увеличения ξ , что снижает электростатическую мягкость полиэлектролитного слоя и, следовательно, увеличивает его проницаемость для противоионов. В результате по мере роста ξ быстрее происходит нейтрализация полиэлектролитного слоя, и, следовательно, снижается величина потенциала ДЭС.

Теперь обратимся к реологическому поведению жидкости при модуляции потока через мягкие наноканалы. На рис. 3, 4 и 5 показаны распределения средней скорости для степенного индекса $n < 1$ (псевдопластическая жидкость), $n = 1$ (ньютоновская жидкость) и $n > 1$ (дилатантная жидкость). Для возможности сравнения, средний профиль скорости показан в размерных значениях. На рис. 3 результаты для средней скорости потока в зависимости от kh показаны для различных вариантов выбора объемного рН. Влияние рН на заряд полиэлектролитного слоя, состоящего из моновалентных ионизируемых функциональных групп (карбоксильных групп) [55], играет существен-

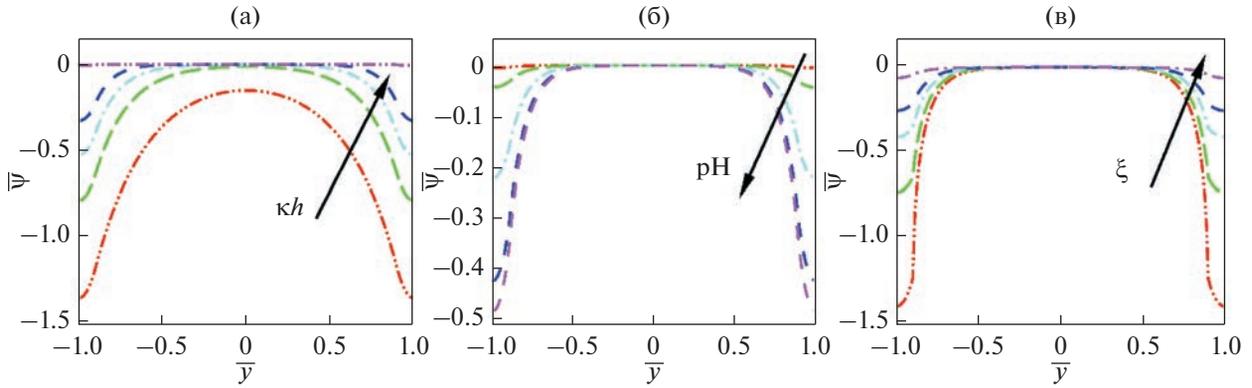


Рис. 2. Распределение потенциала в мягком наноканале (а) $\kappa h = 3, 5, 7, 10$ и 100 при значениях остальных параметров: $\xi = 1$, pH 7; (б) pH 2, 3, 4, 5 и 12, $\kappa h = 10$ и $\xi = 1$; (в) $\xi = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ и 1 , $\kappa h = 10$. Во всех системах использовались следующие валентность, концентрация электролита и параметр мягкости: $z = -1$, $N_A = 1$ mM, и $\beta = 1$.

ную роль в модуляции потока. Так, величина потенциала ДЭС увеличивается по мере увеличения pH при фиксированном значении параметра степенного закона, что приводит к увеличению общего потока через канал. Видно, что при увеличении значения pH наблюдается рост скорости, однако при $\text{pH} \geq 8$ изменение скорости с ростом pH становится незначительным. При этом средняя скорость потока уменьшается по мере роста κh за счет уменьшения полного заряда полиэлектролитного слоя. На рис. 4 показаны результаты для усредненной скорости течения в зависимости от pH при различных значениях ξ . Мы видим, что при увеличении ξ скорость потока также уменьшается. Это объясняется тем, что по мере увеличения проникновения противоионов через границу раздела полиэлектролитный слой – электролит величина потенциала ДЭС и, следовательно, полная скорость потока через канал, уменьшается. На рис. 5 показана средняя скорость потока в зависимости от pH при различных параметрах мягкости. Заметим, что с увеличением β поток также уменьшается. Это можно объяснить тем, что по мере увеличения проникновения противоионов через границу раздела полиэлектролитный слой – электролит величина потенциала ДЭС и, следовательно, полная скорость потока через пройденный канал, уменьшается. Кроме того, существенное влияние на общий поток оказывает характеристический показатель жидкости. С увеличением n вязкость жидкости увеличивается, что уменьшает суммарный поток ионизированной жидкости через мягкий наноканал.

Селективность подвижных ионов

Селективность подвижных ионов определяется как

$$S = \frac{|I_c| - |I_a|}{|I_c| + |I_a|},$$

где I_j представляет собой среднюю плотность тока для j -го ($j = c, a$) вида ионов в канале. Плотности ионного тока для катиона ($j = c$) и аниона ($j = a$) можно записать как:

$$I_j = z_j F M_j, \quad (12)$$

а поток M_j определен как:

$$M_{j,x} = -D_j \frac{\partial n_j}{\partial x} + [\mu_j E_0 + u(y)] n_j, \quad (13)$$

где q – поле скоростей, $\mu_j (z_j D_j F / RT)$ – электрофоретическая подвижность и D_j – коэффициент диффузии. Аксиальную компоненту потока можно записать как:

$$M_{j,x} = -D_j \frac{\partial n_j}{\partial x} + [\mu_j E_0 + u(y)] n_j, \quad (14)$$

И, таким образом, приведенный ионный ток $\bar{I}_{j,x}$ равен:

$$\bar{I}_{j,x} = -\frac{z_j}{Pe_j} \frac{\partial \bar{n}_j}{\partial x} + \Lambda \frac{z_j^2 \bar{n}_j}{Pe_j} + z_j \bar{n}_j \bar{u}, \quad (15)$$

где ток нормирован на $I_0 = F n_0 U_{\text{HS}}$, скорость нормируется на U_{HS} – скорость Гельмгольца–Смолуховского, а $Pe_j (U_{\text{HS}} h / D_j)$ – число Пекле для ньютоновской жидкости. Число $\Lambda (E_0 h / \psi_0)$ дает нормированное значение напряженности приложенного электрического поля. В данном исследовании мы рассматриваем модуляцию потока через бесконечно длинный щелевой мягкий наноканал, таким образом, вклад диффузионного тока вдоль аксиального направления пренебрежимо мал [48]. Если им пренебречь, то уравнение (15) сводится к:

$$\bar{I}_{j,x} = \frac{\Lambda z_j^2 \bar{n}_j}{Pe_j} + z_j \bar{n}_j \bar{u}, \quad (16)$$

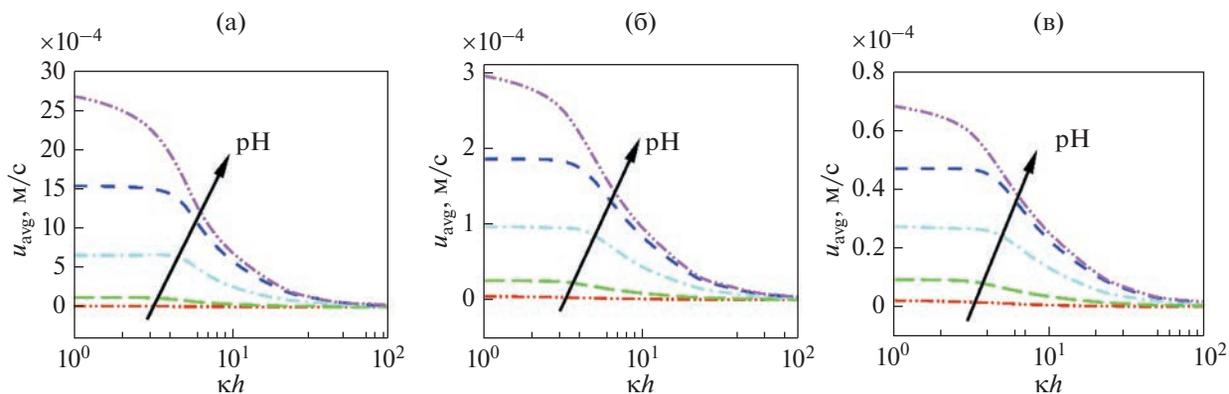


Рис. 3. Распределение средней аксиальной скорости как функции от параметра Дебая–Хюккеля в мягком наноканале с полимерными стенками для (а) $n = 0.8$, (б) $n = 1$, и (в) $n = 1.2$, при pH 2, 3, 4, 5 и 12. Направление роста pH указано стрелками на графиках. Значения остальных параметров модели брались следующими: $z = -1$, $\xi = 1$, $N_A = 1$ мМ, и $\beta = 1$.

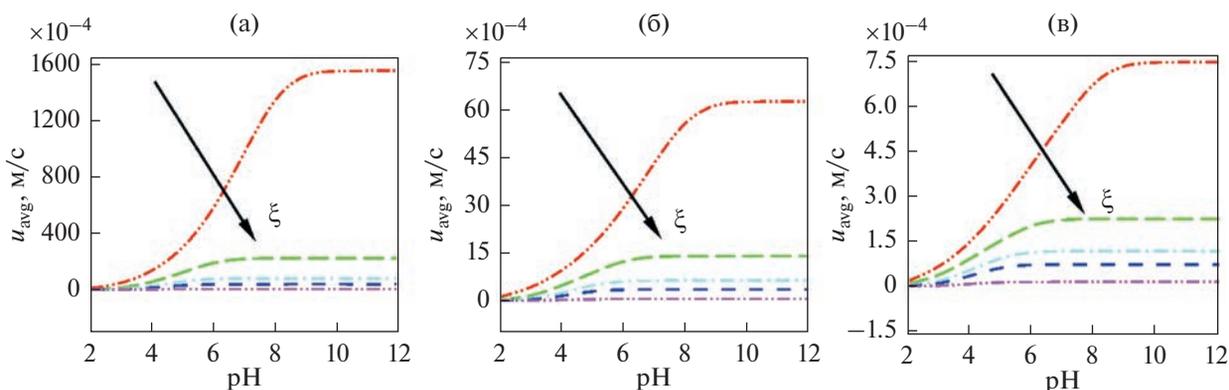


Рис. 4. Распределение средней аксиальной скорости как функции pH в мягком наноканале с полимерными стенками, для (а) $n = 0.8$, (б) $n = 1$ и (в) $n = 1.2$, при значениях $\xi = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ и 1. Направление увеличения ξ показано стрелкой. Постоянные параметры модели брались следующими: $z = -1$, $N_A = 1$ мМ, $\beta = 1$.

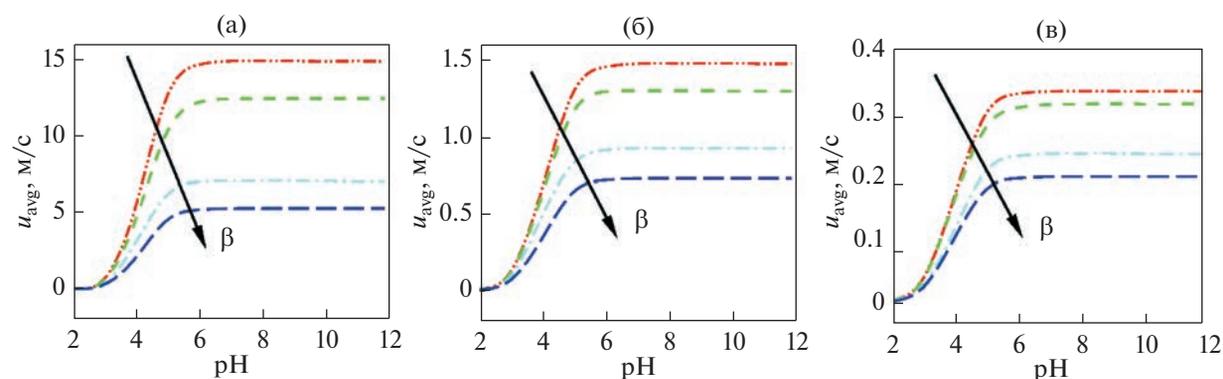


Рис. 5. Распределение средней аксиальной скорости как функции pH в мягком наноканале с полимерными стенками, для (а) $n = 0.8$, (б) $n = 1$ и (в) $n = 1.2$, при значениях $\beta = 1, 3, 5$ и 10. Направление увеличения β показано стрелкой. Постоянные параметры модели брались следующими: $z = -1$, $N_A = 1$ мМ, $\xi = 1$.

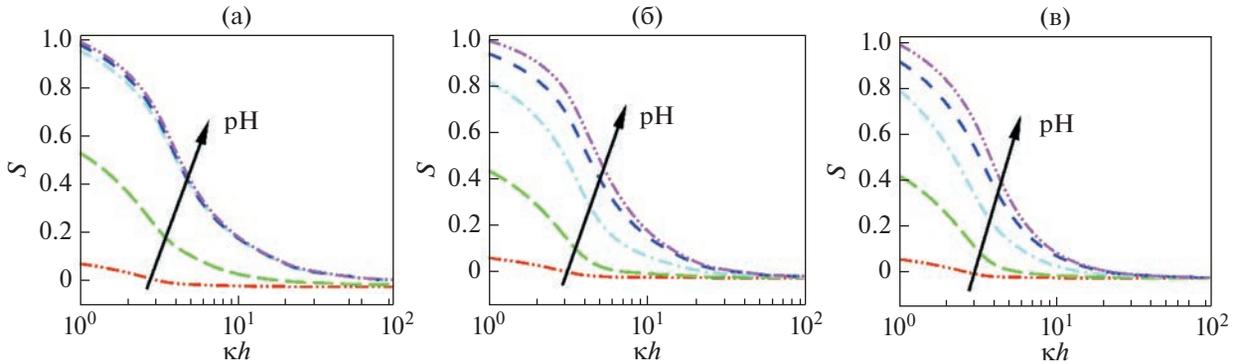


Рис. 6. Распределение селективности как функция параметра Дебай–Хюккеля для мягкого наноканала с полимерными стенками для (а) $n = 0.8$, (б) $n = 1$ и (в) $n = 1.2$ при значениях рН 2, 3, 4, 5 и 12. Направление роста рН указано стрелками на графиках. Постоянные параметры модели брались следующими $z = -1$, $\xi = 1$, $N_A = 1$ мМ и $\beta = 1$.

а средняя аксиальная плотность тока за счет j -го типа ионов через весь наноканал с полимерными стенками выражается как

$$I_j = \int_0^1 \bar{I}_{j,x} d\bar{y}, \quad (17)$$

На рис. 6а–6в показаны результаты для параметра селективности в зависимости от κh и различных значениях $n = 0.8, 1$ и 1.2 .

Влияние рН на полиэлектролитный слой с одновалентными ионизируемыми функциональными группами (карбоксильными группами) играет важную роль в модуляции потока по всему каналу. Величина потенциала ДЭС увеличивается по мере увеличения рН при фиксированном значении характеристического показателя потока, что приводит к повышению общей селективности через канал. Видно, что с увеличением значения рН наблюдается рост селективности, но при $\text{pH} \geq 8$ селективности практически не отличаются. Распределение селективности уменьшается с увеличением κh из-за уменьшения суммарного заряда полиэлектролитного слоя. Основное наблюдение состоит в том, что $|S(n)| < 1$ для всех $n = 0.8, 1$ и 1.2 ; а также в том, что для жидкостей с $n < 1$ часто появляется профиль селективности.

ВЫВОДЫ

В этой работе была исследована модуляция электроосмотического течения и ионной селективности в мягком наноканале. Для моделирования неьютоновской жидкости в канале используется хорошо известная степенная модель. Математическая модель в нашей работе основана на нелинейном уравнении Пуассона–Больцмана для

потенциала двойного электрического слоя (ДЭС) и уравнении движения сплошной среды в объеме наноканала и полиэлектролитном слое. Мы используем численную схему на основе конечных разностей для получения скорости потока и других неизвестных величин для широкого диапазона параметров системы. Кроме того, были получены аналитические результаты для скорости потока и потенциала ДЭС при слабом зарядении. Было показано, что эффект разделения ионов, вызываемый наличием градиента диэлектрической проницаемости, оказывает существенное влияние на модуляцию потока и, следовательно, на параметр ионной селективности. Влияние эффекта разделения ионов еще более усиливается при увеличении значений объемного рН. Однако при $\text{pH} \geq 8$ его воздействие постепенно выходит на плато. Влияние эффекта разделения ионов играет заметную роль для толстых ДЭС, в которых заряд полиэлектролитного слоя нейтрализуется слабее. Также было показано влияние реологического поведения жидкости и параметра мягкости полиэлектролитного слоя на модуляцию потока и селективность подвижных ионов электролита.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Аналитический результат для потенциала ДЭС и аксиальной скорости при слабом потенциале

Мы получили замкнутое решение связанного набора уравнений для электростатического потенциала и аксиальной скорости для ньютоновской жидкости (т.е. показатель потока $n = 1$) в случае, когда заряд полиэлектролитного слоя мал, так что потенциал ДЭС меньше, чем тепловой потенциал. В рамках этих предположений уравнение ДЭС–потенциала может быть линеаризовано в следующем виде:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d^2\bar{\Psi}}{d\bar{y}^2} &= P_1^2\bar{\Psi} - Q_A, & -1 \leq \bar{y} \leq -1 + \bar{\delta} \\ \frac{d^2\bar{\Psi}}{d\bar{y}^2} &= (\kappa h)^2 \bar{\Psi}, & -1 + \bar{\delta} \leq \bar{y} \leq 0 \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Используя линеаризованное уравнение Пуассона–Больцмана, мы можем дополнительно вывести линеаризованную форму уравнения потока жидкости:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d^2\bar{u}}{d\bar{y}^2} - \beta^2\bar{u} &= b_1\bar{\Psi}, & -1 \leq \bar{y} \leq -1 + \bar{\delta} \\ \frac{d^2\bar{u}}{d\bar{y}^2} &= b_2\bar{\Psi}, & -1 + \bar{\delta} \leq \bar{y} \leq 0 \end{aligned} \right\}, \quad (19)$$

где b_1 и b_2 определяются как $b_1 = (\kappa h)^2 \exp(-\Delta\bar{W}_i)$ и $b_2 = (\kappa h)^2$. Решая уравнение (18) вместе с граничным условием (5), можно получить потенциал ДЭС в виде:

$$\bar{\Psi} = \begin{cases} C_{11} \exp\{P_1\bar{y}\} + C_{12} \exp\{-P_1\bar{y}\} + \frac{Q_A}{P_1^2}, & -1 \leq \bar{y} \leq -1 + \bar{\delta} \\ C_{13} \exp\{(\kappa h)\bar{y}\} + C_{14} \exp\{-(\kappa h)\bar{y}\}, & -1 + \bar{\delta} \leq \bar{y} \leq 0 \end{cases}, \quad (20)$$

где

$$\begin{aligned} P_1^2 &= \frac{(\kappa h)^2}{\xi} \exp(-\Delta\bar{W}_i); \\ Q_A &= \frac{(\kappa h)^2}{\xi} \left(\frac{z_A N_A}{2n_0} \right) \frac{1}{1 + 10^{pK_a - \text{pH}}}; \\ C_{11} &= C_{12} \exp(2P_1); \quad C_{12} = -\frac{A_{11}B_{13}}{A_{12}B_{13} - A_{13}B_{12}}; \\ C_{13} &= C_{14} = \frac{A_{11}B_{12}}{A_{12}B_{13} - A_{13}B_{12}}; \\ A_{11} &= \frac{Q_A}{P_1^2}; \quad A_{12} = 2\exp(P_1) \text{ch}(P_1\bar{\delta}); \\ A_{13} &= -2\text{ch}(\kappa h(-1 + \bar{\delta})); \\ B_{12} &= 2\left(\frac{P_1\xi}{\kappa h}\right) \exp(P_1) \text{sh}(P_1\bar{\delta}); \\ B_{13} &= -2\text{sh}(\kappa h(-1 + \bar{\delta})). \end{aligned} \quad (21)$$

Решая уравнение (19) с учетом граничных условий (11), можно получить аксиальную составляющую скорости для ньютоновской жидкости в следующем виде:

$$\bar{u} = \begin{cases} d_{11} \exp(\beta\bar{y}) + d_{12} \exp(-\beta\bar{y}) + S(\bar{y}); & -1 \leq \bar{y} \leq -1 + \bar{\delta} \\ d_{13} + d_{14}\bar{y} + T(\bar{y}); & -1 + \bar{\delta} \leq \bar{y} \leq 0 \end{cases}, \quad (22)$$

где

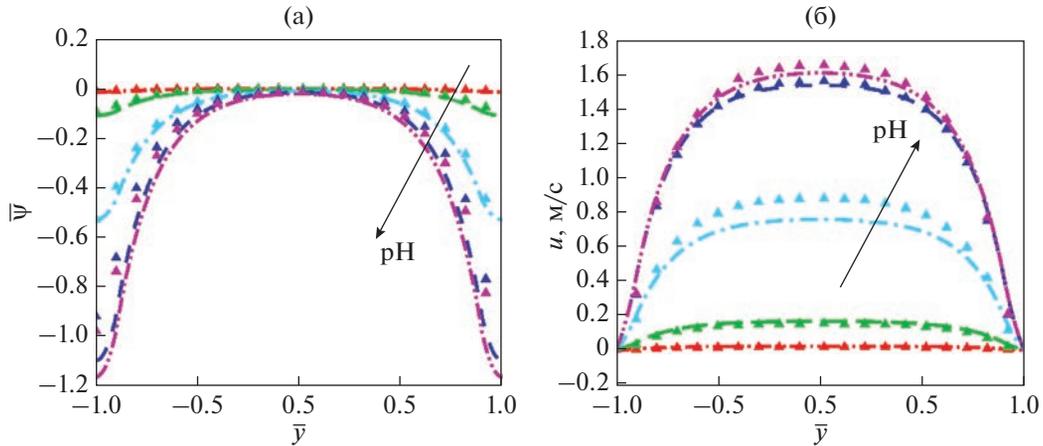


Рис. 7. Тестирование программ расчета на основе сопоставления теоретических и расчетных результатов для (а) распределения потенциала и (б) распределения скорости в мягком наноканале с привитым полимером проиллюстрировано с использованием приближения Дебая–Хюккеля для $\kappa h = 3$ для ньютоновской жидкости ($n = 1$) при различных рН 2, 3, 4, 11 и 12. Постоянные параметры модели брались следующими: $z = -1$, $N_A = 1$ мМ, $\beta = 1$. Пунктирными линиями показаны результаты расчета, а треугольниками – аналитические результаты.

$$\begin{aligned}
 S(\bar{y}) &= \frac{b_1}{P_1^2 - \beta^2} (C_{11} \exp(P_1 \bar{y}) + C_{12} \exp(-P_1 \bar{y})) - \\
 &\quad - \left(\frac{b_1 Q_A}{P_1^2 \beta^2} \right) + \frac{b_2}{\beta^2}; \\
 T(\bar{y}) &= (C_{13} \exp((\kappa h) \bar{y}) + C_{14} \exp(-(\kappa h) \bar{y})) \\
 d_{11} &= -d_{12} \exp(2\beta) - S(-1) \exp(\beta); \\
 d_{12} &= \frac{1}{2\beta \exp(\beta) \operatorname{ch}(\beta \bar{\delta})} (-S(-1) \beta \exp(\beta \bar{\delta}) + \\
 &\quad + T'(0) - T'(-1 + \bar{\delta}) + S'(-1 + \bar{\delta})); \\
 d_{13} &= -2d_{14} \exp(\beta) \operatorname{sh}(\beta \bar{\delta}) - T(-1 + \bar{\delta}) - \\
 &\quad - S(-1) \exp(\beta \bar{\delta}) + (-1 + \bar{\delta}) T'(0) + S(-1 + \bar{\delta}); \\
 d_{14} &= -T'(0)
 \end{aligned} \quad (23)$$

На рис. 7 показана достоверность численно рассчитанных электростатического потенциала и аксиальной скорости. Используемые параметры модели показаны в подписях к рисункам. Согласно рис. 7, для слабозаряженного ДЭС численные результаты хорошо согласуются с теоретическими. Когда есть значительный эффект рН и эффект разделения ионов, потенциал ДЭС может превышать предел Дебая–Хюккеля, для изучения проблемы необходимо использовать нелинейную модель, а в аналитических и численных результатах обнаруживается расхождение. Эти результаты показывают, что данная численная схема способна точно отражать явления электрокинетического переноса в мягком наноканале.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Figey D., Pinto D.* Lab-on-a-chip: a revolution in biological and medical sciences // *Analytical Chemistry*. 2000. V. 72. P. 330A–335A.
2. *Zeng S., Chen C.H., Mikkelsen Jr, J.C., Santiago J.G.* Fabrication and characterization of electroosmotic micropumps // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2001. V. 79. № 2–3. P. 107–114.
3. *Howard A.S., Abraham D.S., Armand A.* Engineering flows in small devices: microfluidics toward a lab-on-a-chip // *Annu. Rev. Fluid Mech.* 2004. V. 36. P. 381–411.
4. *Xiayan W., Chang Ch., Shili W., Shaorong L.* Electroosmotic pumps and their applications in microfluidic systems // *Microfluidics and Nanofluidics*. 2009. V. 6. № 2. P. 145–162.
5. *Dutta P., Beskok A.* Analytical solution of combined electroosmotic/pressure driven flows in two-dimensional straight channels: finite Debye layer effects // *Analytical Chemistry*. 2001. V. 73. № 9. P. 1979–1986.
6. *Bhattacharyya S., Zheng Z., Conlisk A.T.* Electro-osmotic flow in two-dimensional charged micro- and nanochannels // *Journal of Fluid Mechanics*. 2005. V. 540. P. 247–267.
7. *Bhattacharyya S., Aameya Kumar Nayak.* Electroosmotic flow in micro/nanochannels with surface potential heterogeneity: an analysis through the Nernst-Planck model with convection effect // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2009. V. 339. № 1–3. P. 167–177.
8. *Bhattacharyya S., Aameya Kumar Nayak.* Combined effect of surface roughness and heterogeneity of wall potential on electroosmosis in microfluidic/nanofluidic channels // *Journal of Fluids Engineering*. 2010. V. 132. № 4. P. 041103.
9. *Alireza Ahmadian Yazdi, Arman Sadeghi, Mohammad Hassan Saidi.* Electrokinetic mixing at high zeta potentials: ionic size effects on cross stream diffusion //

- Journal of Colloid and Interface Science. 2015. V. 442. P. 8–14.
10. Partha P. Gopmandal, Ohshima H. Modulation of electroosmotic flow through electrolyte column surrounded by a dielectric oil layer // Colloid and Polymer Science. 2017. V. 295. № 7. P. 1141–1151.
 11. Santanu Saha, Partha P. Gopmandal, Ohshima H. Steady/unsteady electroosmotic flow through nanochannel filled with electrolyte solution surrounded by an immiscible liquid // Colloid and Polymer Science. 2017. V. 295. № 12. P. 2287–2297.
 12. Milad Azari, Arman Sadeghi, Suman Chakraborty. Electroosmotic flow and heat transfer in a heterogeneous circular microchannel // Applied Mathematical Modelling. 2020. V. 87. P. 640–654.
 13. De Simanta, Gopmandal Partha P., Kumar B., Sinha R.K. Effect of hydrophobic patch on the modulation of electroosmotic flow and ion selectivity through nanochannel // Applied Mathematical Modelling. 2020. V. 87. P. 488–500.
 14. Mathias Dietzel, Steffen Hardt. Electroosmotic flow in small-scale channels induced by surface-acoustic waves // Physical Review Fluids. 2020. V. 5. № 12. P. 123702.
 15. Feuillebois F., Bazant M.Z., Vinogradova O.I. Effective slip over superhydrophobic surfaces in thin channels // Physical Review Letters. 2009. V. 102. № 2. P. 026001.
 16. Vinogradova O.I., Silkina E.F., Asmolov E.S. Enhanced transport of ions by tuning surface properties of the nanochannel // Physical Review E. 2021. V. 104. № 3. P. 035107.
 17. Vinogradova O.I., Silkina E.F., Asmolov E.S. Transport of ions in hydrophobic nanotubes // Physics of Fluids. 2022. V. 34. № 12. P. 122003.
 18. Chhabra R.P., Richardson J.F. Non-Newtonian flow and applied rheology: engineering applications // Butterworth-Heinemann, 2011.
 19. Zhao C., Zholkovskij E., Masliyah J.H., Yang Ch. Analysis of electroosmotic flow of power-law fluids in a slit microchannel // Journal of Colloid and Interface Science. 2008. V. 326. № 2. P. 503–510.
 20. Das Siddhartha, Chakraborty Suman. Analytical solutions for velocity, temperature and concentration distribution in electroosmotic microchannel flows of a non-Newtonian bio-fluid // Analytica Chimica Acta. 2006. V. 559. № 1. P. 15–24.
 21. Chakraborty Suman. Electroosmotically driven capillary transport of typical non-Newtonian biofluids in rectangular microchannels // Analytica Chimica Acta. 2007. V. 605. № 2. P. 175–184.
 22. Babaie A., Sadeghi A., Saidi M.H. Combined electroosmotically and pressure driven flow of power-law fluids in a slit microchannel // Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics. 2011. V. 166. № 14–15. P. 792–798.
 23. Zhao C., Yang Ch. An exact solution for electroosmosis of non-Newtonian fluids in microchannels // Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics. 2011. V. 166. № 17–18. P. 1076–1079.
 24. Zhao C., Yang Ch. Electro-osmotic mobility of non-Newtonian fluids // Biomicrofluidics. 2011. V. 5. № 1. P. 014110.
 25. Bag Naren, Bhattacharyya S., Gopmandal P.P., Ohshima H. Electroosmotic flow reversal and ion selectivity in a soft nanochannel // Colloid and Polymer Science. 2018. V. 296. № 5. P. 849–859.
 26. Bhattacharyya S., Kundu D. Enhanced electroosmotic flow, conductance and ion selectivity of a viscoplastic fluid in a hydrophobic cylindrical pore // Applied Mathematical Modelling. 2022. V. 111. P. 802–817.
 27. Sadeghi M., Saidi M.H., Sadeghi A. Electroosmotic flow and ionic conductance in a pH-regulated rectangular nanochannel // Physics of Fluids. 2017. V. 29. № 6. P. 062002.
 28. Yang M., Buren M., Chang L., Zhao Y. Time periodic electroosmotic flow in a pH-regulated parallel-plate nanochannel // Physica Scripta. 2022. V. 97. № 3. P. 030003.
 29. Kimani E.M., Prani'c M., Porada S., Kemperman A.J.B., Ryzhkov I.I., van der Meer W.G.J., Biesheuvel P.M. The influence of feedwater pH on membrane charge ionization and ion rejection by reverse osmosis: an experimental and theoretical study // Journal of Membrane Science. 2022. V. 660. P. 120800.
 30. Tseng Shiojenn, Tai Yi-Hsuan, Hsu Jyh-Ping. Electrokinetic flow in a pH-regulated, cylindrical nanochannel containing multiple ionic species // Microfluidics and Nanofluidics. 2013. V. 15. № 6. P. 847–857.
 31. Schoch R.B., Bertsch A., Renaud Ph. pH-controlled diffusion of proteins with different pi values across a nanochannel on a chip // Nano Letters. 2006. V. 6. № 3. P. 543–547.
 32. Poddar A., Maity D., Bandopadhyay A., Chakraborty S. Electrokinetics in polyelectrolyte grafted nanofluidic channels modulated by the ion partitioning effect // Soft Matter. 2016. V. 12. № 27. P. 5968–5978.
 33. Gopmandal P.P., De S., Bhattacharyya S., Ohshima H. Impact of ion-steric and ion-partitioning effects on electrophoresis of soft particles // Physical Review E. 2020. V. 102. № 3. P. 032601.
 34. Mahapatra P., Gopmandal P.P., Duval J.F.L. Effects of dielectric gradients-mediated ions partitioning on the electrophoresis of composite soft particles: an analytical theory // Electrophoresis. 2021. V. 42. № 1–2. P. 153–162.
 35. Born M. Volumen und hydrationswärme der ionen // Zeitschrift für Physik. 1920. V. 1. № 1. P. 45–48.
 36. Coster H.G.L. The double fixed charge membrane: solution-membrane ion partition effects and membrane potentials // Biophysical Journal. 1973. V. 13. № 2. P. 133–142.
 37. Ohshima H. Electrophoresis of soft particles // Advances in Colloid and Interface Science. 1995. V. 62. № 2–3. P. 189–235.
 38. Gopmandal P.P., Ohshima H. Importance of pH-regulated charge density on the electrophoresis of soft particles // Chemical Physics. 2017. V. 483. P. 165–171.
 39. Donath E., Voigt A. Streaming current and streaming potential on structured surfaces // Journal of Colloid and Interface Science. 1986. V. 109. № 1. P. 122–139.
 40. Wu Jan H., Keh Huan J. Diffusioosmosis and electroosmosis in a capillary slit with surface charge layers // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2003. V. 212. № 1. P. 27–42.

41. *Keh Huan J., Ding Jau M.* Electrokinetic flow in a capillary with a charge-regulating surface polymer layer // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2003. V. 263. № 2. P. 645–660.
42. *Duval J.F.L., van Leeuwen H.P.* Electrokinetics of diffuse soft interfaces. 1. Limit of low Donnan potentials // *Langmuir*. 2004. V. 20. № 23. P. 10324–10336.
43. *Ma Hsien Chen, Keh Huan J.* Diffusioosmosis of electrolyte solutions in a capillary slit with adsorbed polyelectrolyte layers // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2007. V. 313. № 2. P. 686–696.
44. *Dukhin S.S., Zimmermann R., Duval J.F.L., Werner C.* On the applicability of the Brinkman equation in soft surface electrokinetics // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2010. V. 350. № 1. P. 1–4.
45. *Duval J.F.L., Kuttner D., Nitschke M., Werner C., Zimmermann R.* Interrelations between charging, structure and electrokinetics of nanometric polyelectrolyte films // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2011. V. 362. № 2. P. 439–449.
46. *Chanda S., Sinha Sh., Das S.* Streaming potential and electroviscous effects in soft nanochannels: towards designing more efficient nanofluidic electrochemomechanical energy converters // *Soft Matter*. 2014. V. 10. № 38. P. 7558–7568.
47. *Chen G., Das S.* Streaming potential and electroviscous effects in soft nanochannels beyond Debye–Hückel linearization // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2015. V. 445. P. 357–363.
48. *Saha S., Gopmandal P.P., Ohshima H.* Electroosmotic flow and transport of ionic species through a slit soft nanochannel filled with general electrolytes // *Meccanica*. 2019. V. 54. № 14. P. 2131–2149.
49. *Silkina E.F., Bag N., Vinogradova O.I.* Electro-osmotic properties of porous permeable films // *Physical Review Fluids*. 2020. V. 5. № 12. P. 123701.
50. *Silkina E.F., Bag N., Vinogradova O.I.* Surface and zeta potentials of charged permeable nanocoatings // *The Journal of Chemical Physics*. 2021. V. 154. № 16. P. 164701.
51. *Gaikwad Harshad Sanjay, Kumar Gaurav, Mondal Pranab Kumar.* Efficient electroosmotic mixing in a narrow-fluidic channel: the role of a patterned soft layer // *Soft Matter*. 2020. V. 16. № 27. P. 6304–6316.
52. *Li Fengqin, Jian Yongjun, Xie Zhiyong, Liu Yongbo, Liu Quansheng.* Transient alternating current electroosmotic flow of a Jeffrey fluid through a polyelectrolyte-grafted nanochannel // *RSC Advances*. 2017. V. 7. № 2. P. 782–790.
53. *Patel Maneesh, Kruthiventi S.S., Kaushik P.* Polyelectrolyte layer grafting effect on the rotational electroosmotic flow of viscoplastic material // *Microfluidics and Nanofluidics*. 2021. V. 25. № 2. P. 1–20.
54. *Barman Bhanuman, Kumar Deepak, Gopmandal P.P., Ohshima H.* Electrokinetic ion transport and fluid flow in a pH-regulated polymer-grafted nanochannel filled with power-law fluid // *Soft Matter*. 2020. V. 16. № 29. P. 6862–6874.
55. *Ohshima H.* Approximate analytic expression for the pH-dependent electrophoretic mobility of soft particles // *Colloid and Polymer Science*. 2016. V. 294. № 12. P. 1997–2003.
56. *Shenoy A.V.* Darcy–Forchheimer natural, forced and mixed convection heat transfer in non-Newtonian power-law fluid-saturated porous media // *Transport in Porous Media*. 1993. V. 11. № 3. P. 219–241.
57. *Shenoy A.V.* Non-Newtonian fluid heat transfer in porous media // *Advances in Heat Transfer*. 1994. V. 24. P. 101–190.
58. *Christopher Robert H., Middleman Stanley.* Power-law flow through a packed tube // *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*. 1965. V. 4. № 4. P. 422–426.

УДК 544.77

МИКРОЭМУЛЬСИИ ЛЕЦИТИНА С МАСЛОМ ГАКА И ЭФИРНЫМ МАСЛОМ КУРКУМЫ

© 2023 г. Н. М. Мурашова¹, *, Х. Т. Нгуен¹

¹Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

*e-mail: namur_home@mail.ru

Поступила в редакцию 18.01.2023 г.

После доработки 11.02.2023 г.

Принята к публикации 11.02.2023 г.

Показано, что для получения обратных микроэмульсий в системах лецитин–олеиновая кислота–вазелиновое масло–растительное масло–эфирное масло–вода можно использовать масло из тропического растения гака (*Momordica cochinchinensis*) и эфирное масло куркумы (*Curcuma longa*). В микроэмульсию можно ввести не менее 6.5 мас. % воды при концентрации лецитина в органической фазе 20 мас. %, соотношении вазелинового масла и масла гака 1 : 1 по массе и при мольном соотношении олеиновой кислоты и лецитина от 0.2 до 0.8. Гидродинамический диаметр капле микроэмульсий составлял, в зависимости от содержания воды и лецитина, от 3 до 21 нм. Методом ИК–Фурье спектроскопии показано, что для микроэмульсии с $W = 14$ доля объемной (свободной) воды в каплях составила 36.5 мол. %, доля гидратной (связанной с полярными группами ПАВ) воды – 55.0 мол. %, доля воды, находящейся среди углеводородных цепей – 8.5 мол. %. Методом диализа на модели водорастворимого красителя Родамина С показано, что скорость его переноса из микроэмульсии в физиологический раствор составила 15.4×10^{-3} г/(м² ч); за 6 часов выделилось примерно 3.2% красителя, что позволяет разрабатывать препараты с замедленным высвобождением лекарственных веществ.

DOI: 10.31857/S0023291223600049, EDN: UUWDCO

ВВЕДЕНИЕ

Микроэмульсии являются перспективными носителями для адресной доставки лекарственных веществ. Они содержат масляную и водную фазу в сравнимых количествах, это дает возможность одновременного включения масло- и водорастворимых биологически активных веществ. Микроэмульсии образуются самопроизвольно при смешивании необходимых компонентов и при неизменном составе и температуре могут существовать неограниченно долго, что выгодно отличает их от липосом. Следствием термодинамической устойчивости микроэмульсий являются их достоинства с технологической точки зрения – возможность длительных сроков хранения, простые методы получения, хорошая воспроизводимость свойств. Чаще всего микроэмульсии разрабатываются для нанесения на кожу и слизистые оболочки и для перорального введения [1–5].

Использование высоких концентраций ПАВ является основным недостатком микроэмульсий, поскольку ПАВ могут быть токсичными. Для разработки микроэмульсий как носителей лекарственных веществ можно применять лецитин – распространенный ПАВ природного происхождения, основной липидный компонент клеточных мембран.

Однако для трехкомпонентных систем лецитин–масло–вода в области высоких концентраций лецитина характерно образование жидких кристаллов, а в области низких и средних – обратных мицелл, которые в ряде растворителей могут формировать лецитиновые органогели [6, 7]. В отсутствие соПАВ лецитин не образует на границе “масло–вода” гибкий монослой с нулевой спонтанной кривизной, что необходимо для формирования сбалансированной микроэмульсии (т.е. способной включать равные количества масла и воды). Впервые микроэмульсии лецитина в четырехкомпонентной системе соевый лецитин–1-пропанол–гексадекан–вода были описаны в статье К. Шиноды с соавторами в 1991 году [8].

В дальнейшем были описаны микроэмульсии в различных четырехкомпонентных системах, содержащих лецитин, воду, органический растворитель и соПАВ; в качестве соПАВ были рассмотрены алифатические спирты от пропанола до гексанола, *n*-пентановая и *n*-гексановая кислоты; короткоцепочечные амины, диолы, эфиры диэтиленгликоля [9, 10]. Для получения обратных микроэмульсий лецитина в изопропилмиристе в качестве биосовместимого соПАВ был предложен этиловый спирт при соотношении лецитин : эта-

нол (мас.), равном 1 : 2, 1 : 1, 2 : 1 и 3 : 1 [11]. Описаны микроэмульсии лецитина, не содержащие спирт, в системах лецитин–полиэтиленгликольолеат (Brij 96V)–изопропилмиристант–вода [12] и лецитин–полиоксиэтилен-20–сорбитанмоноолеат (Tween 80)–изопропилмиристант–вода [13]. Нами было предложено для получения микроэмульсий лецитина применять нетоксичный биосовместимый соПАВ олеиновую кислоту [14].

Микроэмульсии лецитина с различными биосовместимыми соПАВ были рассмотрены в качестве носителей лекарственных веществ. Например, были предложены микроэмульсии в системе лецитин–изопропилмиристант–*n*-пропанол–водный раствор тетракаина для его трансдермальной доставки; тип микроэмульсии зависел от соотношения лецитин : пропанол [15, 16]. Было показано, что прямая и обратная микроэмульсия, содержащая лецитин, изопропилмиристант, *n*-пропанол и водный раствор тетракаина, не индуцировала окислительный стресс и не вызывала раздражения кожи [16]. Описана микроэмульсия в системе лецитин–сорбитанмоноолеат (Span 80)–изопропилмиристант–каприлат натрия/каприловая кислота–вода для трансдермального введения лидокаина [17]. Микроэмульсия в системе лецитин–синтетические триглицериды (масло Migliol 812 N)–бутанол–вода предлагалась для трансдермального введения кетопрофена [18]. Для местного нанесения на кожу были предложены микроэмульсии в системах лецитин–этиловый или изопропиловый спирт–пропиленгликоль монокаприлат (масло Sarguol 90)–вода, содержащие такролимус [19]. Для перорального применения были разработаны обратные микроэмульсии в системе лецитин–этанол–изопропилмиристант–вода, содержащие троксерутин [11] и лецитин–Tween 80–соевое масло–вода, содержащие куркумин [20]. Для введения амфотерицина В были предложены микроэмульсии в системах лецитин–Tween 80 или Brij 96V–изопропилмиристант–вода [12, 13] и в системе лецитин–Tween 20–дикаприлат/дикапрат пропиленгликоля (Captex)–вода [21].

Для получения микроэмульсий лецитина, предназначенных для медицины и косметики, можно использовать растительные и эфирные масла. В качестве носителей биологически активных веществ нами были предложены микроэмульсии “вода в масле” в системе соевый лецитин–масло авокадо–эфирное масло чайного дерева–вазелиновое масло–вода [22]. Они были успешно опробованы для создания ранозаживляющего средства, содержащего белково-пептидный экстракт из иммунокомпетентных органов свиньи [23].

В состав органической фазы микроэмульсий можно вводить растительные масла, обладающие собственной биологической активностью. Среди таких масел можно выделить масло гака (момор-

дики кохинхинской). Гак (*Momordica cochinchinensis*) – это фруктовое растение, его выращивают в странах Юго-восточной Азии. Масло гака, получаемое из его плодов, содержит большое количество β-каротина. Компоненты масла гака, такие как α-токоферол, омега-3 жирные кислоты, каротиноиды, соединения полифенолов и флавоноиды, обладают благоприятным воздействием на здоровье человека. Для плодов гака было показано антиоксидантное, противовоспалительное, антимикробное, противораковое, иммуномодулирующее действие. Благодаря таким замечательным свойствам, плоды гака и продукты из них привлекают внимание ученых разных специальностей [24–27].

Биологическая активность масла гака может дополняться действием эфирного масла куркумы. Эфирное масло куркумы, получаемое из корневища куркумы длинной (*Curcuma longa*), содержит такие сесквитерпены, как сесквифелландрен, ар-куркумен, β-турмерон и ар-турмерон; показано, что масло куркумы обладает антиоксидантным действием [28].

Целью работы является разработка микроэмульсий в системе соевый лецитин–вазелиновое масло–масло гака–эфирное масло куркумы–вода.

ЭСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения микроэмульсии были использованы соевый лецитин “Мослецитин”, содержание фосфолипидов не менее 97 мас. %, в том числе 22 мас. % лецитина (Витапром, Россия), олеиновая кислота квалификации “ч.” (Химмед, Россия), медицинское вазелиновое масло (ОАО “Казанская фармацевтическая фабрика”, Россия), масло гака (*Momordica cochinchinensis* Spreng) и эфирное масло куркумы (*Curcuma longa*) производства Ha Noi Natural Essential Oil, JSC, Вьетнам. Бидистиллированная вода была получена с помощью бидистиллятора GFL 2104 (GFL, Германия).

Для получения микроэмульсии навеску лецитина растворяли в смеси масла гака и вазелинового масла при 40°C и механическом перемешивании в закрытом сосуде в течение 1–1.5 ч, раствор охлаждали до комнатной температуры и вводили олеиновую кислоту и масло куркумы. Далее в образец добавляли необходимое количество воды и проводили ее солюбилизацию при помощи ультразвукового диспергатора УЗД 13-0.1/22 при частоте 22 кГц и мощности 26.2 Вт (для образца объемом 20 мл) в течение 1 мин. Образец охлаждали до комнатной температуры и повторяли ультразвуковую обработку до полной солюбилизации воды (обычно 3–4 раза). Контроль гомогенности образца осуществляли при комнатной температуре при помощи оптического поляризационного микроскопа “Axiostar plus” (Zeiss, Германия).

Максимальное содержание воды в образцах микроэмульсий, выраженное в виде отношения молярных концентраций воды и ПАВ $W_{кр} = C_{воды}^{max} / C_{лец}$ определяли путем внесения порций воды в образец с шагом $\Delta W = 1.0$. Параметр W рассчитывали, принимая молярную массу всех фосфолипидов в использованном лецитине равной 773, что соответствует молярной массе соевого лецитина (фосфатидилхолина).

Для определения гидродинамического диаметра капель микроэмульсии методом динамического светорассеяния использовали анализатор размера Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания). Каждое измерение проводили не менее 3 раз, расчет распределения по размеру проводился относительно числа частиц, с использованием программного обеспечения прибора. Перед измерением образец термостатировали в течение 10 мин.

ИК-спектры образцов микроэмульсий регистрировали с помощью ИК-Фурье спектрометра Nicolet 380 (Thermo Scientific, США) в Центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева. Спектры образцов записывали при комнатной температуре в режиме нарушенного полного внутреннего отражения с использованием элемента однократного отражения из ZnSe в области $4000-400 \text{ см}^{-1}$ с разрешением 2 см^{-1} . Для обработки спектра микроэмульсии из него вычитали полосы поглощения растворителя (смеси вазелинового масла и масла гака 1 : 1 по массе). Разложение сложной полосы валентных колебаний $\nu(\text{OH})$ в области $3000-3700 \text{ см}^{-1}$ на составляющие полосы гауссовой формы проводили в программе Origin 8.0 с помощью программного инструмента PeakAnalyzer, каждая рассчитанная полоса соответствовала определенному типу воды в микроэмульсии.

Изучение кинетики высвобождения водорастворимых веществ из микроэмульсии проводили методом диализа, на модели водорастворимого красителя Родамина С. Навеску красителя вносили в готовые образцы, концентрация красителя в них составляла 0.2 мас. %. Для солюбилизации красителя образец подвергали воздействию ультразвука с частотой 22 кГц и мощностью 26.2 Вт в течение 1 мин, а затем оставляли на сутки; контроль полноты солюбилизации красителя проводили визуально. Для диализа применялась регенерированная целлюлозная трубчатая мембрана M-Cel (Viscase, Франция) с размером пор 3.5 кДа. Размер диализного мешка составлял $5.0 \times 3.4 \text{ см}$, масса образца, помещенного в диализный мешок, была равна 5.0 г, объем физиологического раствора, в который переносился краситель — 500 мл. Диализ проводили при температуре 37°C и при постоянном механическом перемешивании принимающего раствора с скоростью 120 об./мин. Определенные концентрации Родамина С в принимающем

растворе проводилось с помощью спектрофотометра Cary 50 (Varian, США) при длине волны 553 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Была изучена солюбилизационная емкость по воде микроэмульсий в системах лецитин—олеиновая кислота—вазелиновое масло—растительное масло—масло куркумы—вода, содержащих в качестве растительного масла масло гака и предложенное ранее [22] масло авокадо. Соотношение вазелиновое масло : растительное масло было 1 : 1 по массе, концентрация эфирного масла куркумы в органической фазе составляла 4.5 мас. %, $T = 25^\circ\text{C}$. На рис. 1 представлены зависимости максимального содержания воды в микроэмульсиях (в мас. % и в виде параметра $W_{кр} = C_{воды}^{max} / C_{лец}$) от соотношения молярных концентраций олеиновой кислоты и лецитина ($C_{ол.к} / C_{лец}$) при содержании лецитина в органической фазе, равном 10 и 20 мас. %. Диапазон соотношений молярных концентраций олеиновой кислоты и лецитина от 0 до 1.2 был выбран, исходя из ранее опубликованных данных для микроэмульсий, содержавших соевый лецитин, олеиновую кислоту, додекан и воду [14].

Полученные кривые зависимостей $W_{кр}$ от $C_{ол.к} / C_{лец}$ отличаются от полученных ранее для системы лецитин—олеиновая кислота—додекан—вода [14] более пологой формой, без ярко выраженного максимума; наибольшие значения $W_{кр}$ наблюдались в диапазоне $C_{ол.к} / C_{лец}$ от 0.4 до 0.8. Максимальное содержание воды в исследованных микроэмульсиях было ниже, чем для микроэмульсий в додекане, где значение W достигало 33 (7.4 мас. % воды) при $C_{ол.к} / C_{лец} = 0.8$ и содержании лецитина в органической фазе 10 мас. %. Такой эффект растительных масел понятен, если учесть, что растительные масла являются триглицеридами, а не алифатическими углеводородами, и менее склонны образовывать микроэмульсии. Микроэмульсии лецитина в растительных маслах существуют при высоких концентрациях короткоцепочечных спиртов. Например, описаны микроэмульсии лецитина в оливковом и подсолнечном масле при массовом соотношении лецитин : *n*-пропанол, равном 2 : 1 [29, 30]. Это соответствует мольному соотношению соПАВ : ПАВ, равному 6.4 : 1, т.е. содержание соПАВ было примерно в 10 раз больше, чем в данной работе.

Во всем рассмотренном диапазоне соотношений $C_{ол.к} / C_{лец}$ при концентрациях лецитина в органической фазе 10 и 20 мас. % микроэмульсия, содержащая масло гака, способна солюбилизировать большее количество воды, чем микроэмульсия с маслом авокадо, которая была предложена ранее [22]. В микроэмульсию с маслом гака можно ввести не менее 6.5 мас. % воды при концентрации лецитина в органической фазе 20 мас. % и

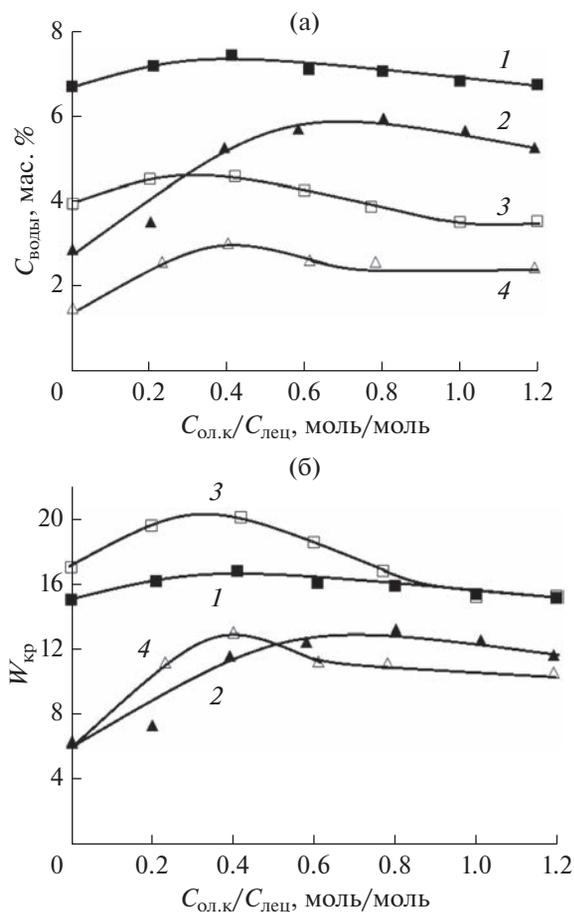


Рис. 1. Зависимость максимального содержания воды в микроэмульсиях (а – мас. %, б – $W_{\text{кр}}$) от соотношения молярных концентраций олеиновой кислоты и лецитина. Микроэмульсии содержат: 1 и 3 – масло гака, 2 и 4 – масло авокадо. Концентрация лецитина в органической фазе микроэмульсий, мас. %: 1 и 2 – 20; 3 и 4 – 10. $T = 25^\circ\text{C}$.

значениях $C_{\text{ол.к.}}/C_{\text{лец.}}$ от 0.2 до 0.8; максимальное содержание воды наблюдается при соотношении $C_{\text{ол.к.}}/C_{\text{лец.}}$, равном 0.4.

На рис. 2 показаны результаты исследования образца микроэмульсии методом динамического светорассеяния в виде кривых распределения по интенсивности и по числу частиц. Средний гидродинамический диаметр капель микроэмульсии, содержащей 2.5 мас. % воды ($W = C_{\text{воды}}/C_{\text{лец.}} = 4.74$) при $T = 25^\circ\text{C}$ был 6.4 ± 0.9 нм, величина индекса полидисперсности PDI составляла 0.721, результаты трех измерений хорошо воспроизводятся. Наличие пиков в области примерно 1000 нм на кривых распределения по интенсивности объясняется, вероятно, присутствием в образце незначительных количеств пыли.

Размер капель в единицы нанометров является характерным для обратных микроэмульсий, содержащих небольшое количество воды. Например, для

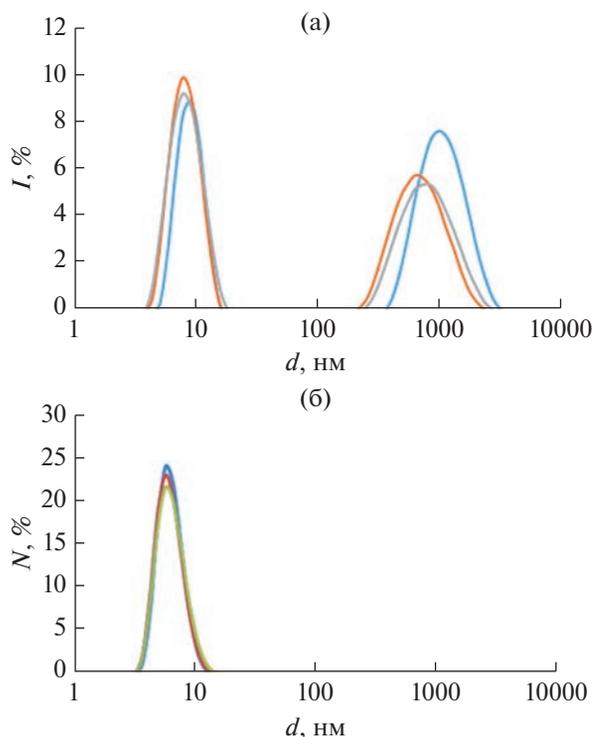


Рис. 2. Гидродинамический диаметр капель микроэмульсии (результаты трех измерений), распределение по интенсивности (I) и по числу частиц (N). Состав образца, мас. %: лецитин – 19.5; олеиновая кислота – 4.4; вазелиновое масло – 34.6; масло гака – 34.6; масло куркумы – 4.4; вода – 2.5. $T = 25^\circ\text{C}$.

обратной микроэмульсии в системе лецитин–олеиновая кислота–додекан–вода при $W = 5.0$ и $T = 25^\circ\text{C}$ средний гидродинамический диаметр капель составлял величины от 5.1 ± 0.3 до 6.5 ± 0.1 в зависимости от мольного соотношения олеиновая кислота : лецитин [14]. Для обратных микроэмульсий в системе ди-(2-этилгексил)фосфат натрия–ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота–декан–вода при значениях W от 4 до 10 и $T = 25^\circ\text{C}$ средний гидродинамический диаметр находился в диапазоне от 5.5 до 9.0 нм [31].

Чтобы доказать, что изученная система является термодинамически стабильной микроэмульсией, был определен гидродинамический диаметр капель образца после его нагревания до 60°C и охлаждения до 25°C , а также после замораживания при температуре -20°C и оттаивания (табл. 1). При нагревании до 60°C изменения цвета микроэмульсии или ее помутнения не наблюдалось. Как после нагревания и охлаждения, так и после замораживания и последующего оттаивания структура микроэмульсии восстанавливалась, размер капель практически не менялся. Такое поведение отличает полученную микроэмульсию от наноэмульсий, которые не являются термодинамически стабильными системами.

Таблица 1. Устойчивость микроэмульсии к нагреванию и замораживанию. Состав образца, мас. %: лецитин – 19.5; олеиновая кислота – 4.4; вазелиновое масло – 34.6; масло гака – 34.6; масло куркумы – 4.4; вода – 2.5

$T, ^\circ\text{C}$	25	60	25 (после нагревания до 60°C и охлаждения)	25 (после замораживания при -20°C и оттаивания)
$d, \text{нм}$	6.4 ± 0.9	5.4 ± 0.6	6.7 ± 0.9	6.2 ± 0.8

Таблица 2. Состав органической фазы микроэмульсий

N	Содержание компонентов, мас. %					$C_{\text{ол.к.}}/C_{\text{лец.}}$, моль/моль	$m_{\text{эф.м.}}/m_{\text{лец.}}$, г/г
	лецитин	олеиновая кислота	вазелиновое масло	масло гака	эфирное масло куркумы		
1	20	4.5	35.5	35.5	4.5	0.6	0.225
2	10	2.25	41.62	41.63	4.5	0.6	0.45
3	10	2.25	42.75	42.75	2.25	0.6	0.225

Была изучена зависимость гидродинамического диаметра капель от параметра $W = C_{\text{воды}}/C_{\text{лец}}$ для микроэмульсий, содержащих различные количества лецитина, олеиновой кислоты и эфирного масла куркумы. Составы органической фазы микроэмульсий приведены в табл. 2.

Зависимость гидродинамического диаметра капель от W для микроэмульсий, содержащих в органической фазе 20 мас. % лецитина при мольном соотношении олеиновой кислоты и лецитина $C_{\text{ол.к.}}/C_{\text{лец}} = 0.6$, является линейной во всем изученном диапазоне W (рис. 3, линия 1). Размер капель микроэмульсии варьируется от 3.5 до 18 нм, зависимость диаметра (d) от W описывается следующим выражением:

$$d = 0.81W + 2.91. \quad (1)$$

Для микроэмульсий, содержащих в органической фазе 10 мас. % лецитина при таком же мольном соотношении олеиновой кислоты и лецитина на зависимости диаметра капель от W наблюдается излом при $W \approx 9$ (рис. 3, линия 2). При низких значениях W зависимость диаметра от W описывается выражением:

$$d = 0.29W + 2.37. \quad (2)$$

При $W > 9$ наклон зависимости $d(W)$ увеличивается (рис. 3, линия 2), коэффициент при W становится равным 3.86. Такой излом и возрастание наклона линейной зависимости d от W ранее был показан для микроэмульсий в системе ди-(2-этилгексил)фосфат натрия (Д2ЭГФNa)–ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК)–декан–вода [31], содержащих относительно высокие количества Д2ЭГФК. Этот эффект объясняли двояким действием Д2ЭГФК в зависимости от ее концентрации: при низких концентрациях Д2ЭГФК ее молекулы встраиваются в монослой ПАВ на межфазной границе, играя роль соПАВ; при более

высоких концентрациях преобладает ее действие как второго растворителя, способствующего переходу части молекул Д2ЭГФNa с межфазной границы в объем органической фазы, что сопровождается ростом углового коэффициента зависимости d от W [31].

Аналогичным образом можно объяснить увеличение наклона линий зависимости $d(W)$ для рассмотренных микроэмульсий (рис. 3, линия 2), если учесть, что в их состав входят два вида соПАВ–олеиновая кислота и поверхностно-активные компоненты эфирного масла куркумы, такие как β -турмерон, α -турмерон, курлон, 1,8-цинеол, молекулы которых содержат полярную “голову” и неполярный “хвост” [28]. По сравнению с микроэмульси-

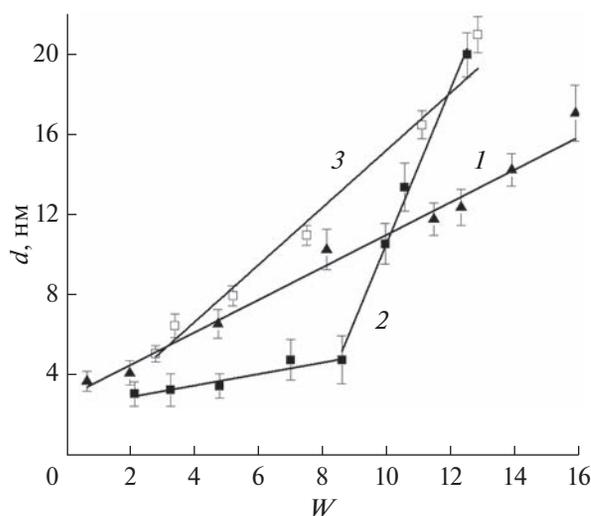


Рис. 3. Зависимость гидродинамического диаметра капель микроэмульсий от W . Состав органической фазы микроэмульсий указан в табл. 2. $T = 25^\circ\text{C}$.

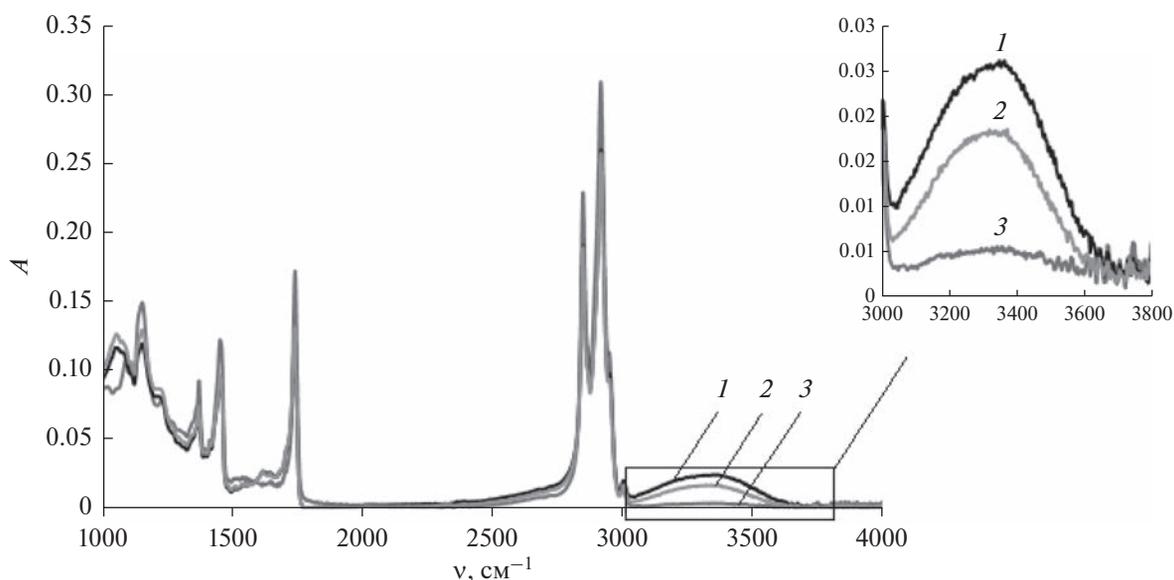


Рис. 4. Результаты ИК-Фурье спектроскопии образцов: 1 – микроэмульсии при $W = 14$; 2 – микроэмульсии при $W = 4$; 3 – смеси 1 : 1 (мас.) вазелинового масла и масла гака. Состав органической фазы микроэмульсий, мас. %: лецитин – 20; олеиновая кислота – 4.5; вазелиновое масло – 35.5; масло гака – 35.5; эфирное масло куркумы – 4.5.

ями с 20 мас. % лецитина, образцы с 10 мас. % лецитина (рис. 3, линия 2) содержали вдвое меньшее количество олеиновой кислоты, но одинаковое количество эфирного масла (табл. 2), т.е. соотношение концентраций эфирного масла и лецитина в них было в 2 раза выше. Для образцов, содержащих вдвое меньшие количества лецитина, олеиновой кислоты и эфирного масла, чем образцы с 20 мас. % лецитина, была получена линейная зависимость гидродинамического диаметра от W (рис. 3, линия 3), которую можно описать выражением:

$$d = 0.96W + 1.43. \quad (3)$$

Таким образом, можно предположить, что компоненты эфирного масла играют как роль органического растворителя, так и роль соПАВ, и соотношение концентраций лецитина и эфирного масла может влиять на свойства микроэмульсий.

В обратных микроэмульсиях молекулы воды могут находиться в различном состоянии: вода, проникшая между углеводородными радикалами (молекулы воды, находящиеся между углеводородными цепями молекул ПАВ), гидратная (связанная с полярными “головами” ПАВ) и объемная (свободная) вода. Наличие объемной воды отличает капли обратной микроэмульсии от обратных мицелл. Для изучения состояния воды в каплях обратной микроэмульсии можно применить метод ИК-Фурье спектроскопии [31, 32].

Были исследованы ИК-спектры обратных микроэмульсий лецитина, содержащих разное количество воды и имеющих одинаковый состав органической фазы (мас. %): лецитин – 20; олеиновая кислота – 4.5; вазелиновое масло – 35.5; масло га-

ка – 35.5; эфирное масло куркумы – 4.5 (рис. 4). Исследование проводили при комнатной температуре ($\sim 25^\circ\text{C}$) при значениях W , равных 4 и 14. Для сравнения на рис. 4 также приведен ИК-спектр смеси вазелинового масла и масла гака 1 : 1 (мас.).

Полученные спектры отличаются, главным образом, широкой полосой, находящейся в интервале частот 3000–3700 cm^{-1} . По аналогии с предыдущими исследованиями обратных микроэмульсий [31, 32], эта полоса может быть отнесена к валентным колебаниям $\nu(\text{OH})$, связанным с существованием в каплях микроэмульсии воды различных типов. Полоса валентных колебаний $\nu(\text{OH})$ в микроэмульсиях имеет широкую асимметричную форму с центрами при частоте $3376 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ (при $W = 14$) и $3368 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ (при $W = 4$). Для смеси масел эта полоса отсутствует, для микроэмульсий ее интенсивность возрастает при повышении концентрации воды.

Полоса валентных колебаний $\nu(\text{OH})$ может быть разложена на три составляющие полосы гауссовой формы, максимумы которых соответствуют частотам 3240 ± 10 ; 3425 ± 10 ; $3570 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$. Положения максимумов этих полос согласуются с полученными ранее для микроэмульсий бис (2-этилгексил)сульфосукцината натрия (АОТ) и ди-(2-этилгексил)фосфата натрия [31, 32]. Высоочастотная компонента $3570 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$ была отнесена к воде, находящейся среди углеводородных цепей молекул ПАВ. Средняя компонента с частотой $3425 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ была отнесена к молекулам гидратной воды, ассоциированным с полярными группами ПАВ. Низкочастотная компонента

$3240 \pm 10 \text{ см}^{-1}$ была отнесена к молекулам объемной воды, находящимся во внутренней полости каплей микроэмульсии и не взаимодействующим с полярными группами ПАВ.

По аналогии с работами [31, 32] был рассчитан мольный процент воды каждого типа как отношение площади гауссовой полосы, соответствующей данному типу воды, к сумме площадей всех полос, на которые была разложена полоса $\nu(\text{OH})$. Согласно расчету, для микроэмульсии с $W = 14$ доля объемной воды составила 36.5 мол. %, доля гидратной воды – 55.0 мол. %, доля воды, находящейся среди углеводородных цепей – 8.5 мол. %. Эти результаты хорошо согласуются с данными, полученными ранее для обратных микроэмульсий в системе Д2ЭГФNa–Д2ЭГФК–декан–вода; при значениях W от 6 до 15 доля воды каждого типа составляла величины 35–42, 48–55 и 6–8 мол. % соответственно [31]. Таким образом, в изученной системе в каплях присутствует как связанная (гидратная), так и свободная (объемная) вода, что свидетельствует о ее микроэмульсионной природе и отличает от обратных мицелл.

С помощью диализа через целлюлозную мембрану было изучено высвобождение водорастворимых веществ из микроэмульсии, содержащей 20 мас. % лецитина в органической фазе и 2.5 мас. % воды ($W = 4.74$). Исследование проводили на модели водорастворимого красителя Родамина С, его концентрация в образцах была 0.2 мас. %, принимающая среда – физиологический раствор, проводили 3 параллельных опыта при $T = 37^\circ\text{C}$.

Результаты экспериментов по высвобождению красителя представлены на рис. 5. Зависимость процента выделившегося красителя от времени имеет линейный характер. Это может объясняться малым количеством (не более 4.5%) выделившегося вещества, т.е. были получены только начальные участки кинетических кривых. Проводить эксперименты, занимающие несколько суток, было нецелесообразно, поскольку при длительном поступлении воды из внешней среды в микроэмульсию возможно ее разрушение, если содержание воды превысит $W_{\text{кр}}$.

Была рассчитана скорость переноса вещества по формуле $V = m/(tS)$, где m – масса выделившегося вещества, t – промежуток времени, S – площадь поверхности, через который идет диализ. Скорость переноса водорастворимого красителя из обратной микроэмульсии составила $15.4 \times 10^{-3} \text{ г}/(\text{м}^2 \text{ ч})$; за 6 ч выделилось примерно 3.2% Родамина С. Эти результаты близки к полученным ранее данным для переноса Родамина С из аналогичной обратной микроэмульсии в системе лецитин–олеиновая кислота–вазелиновое масло–масло авокадо–масло чайного дерева–вода, там скорость была $14.3 \times 10^{-3} \text{ г}/(\text{м}^2 \text{ ч})$ [22].

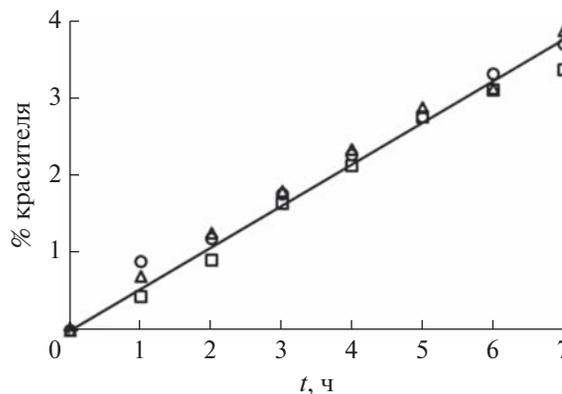


Рис. 5. Высвобождение красителя Родамина С из микроэмульсии в физиологический раствор (результаты трех параллельных экспериментов). Состав образца микроэмульсии, мас. %: лецитин – 19.5; олеиновая кислота – 4.4; вазелиновое масло – 34.6; масло гака – 34.6; масло куркумы – 4.4; вода – 2.5. $T = 37^\circ\text{C}$.

Полученные результаты позволяют рекомендовать разработанные обратные микроэмульсии в системе лецитин–олеиновая кислота–вазелиновое масло–масло гака–эфирное масло куркумы–вода для создания медицинских и косметических средств, которые предназначены для нанесения на кожу и слизистые оболочки, обладающих замедленным высвобождением биологически активных веществ. При применении таких микроэмульсий эффект введенных лекарственных веществ будет дополняться действием масла гака и эфирного масла куркумы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что для получения обратных микроэмульсий в системах лецитин–олеиновая кислота–вазелиновое масло–растительное масло–эфирное масло–вода можно использовать масло из тропического растения гака (*Momordica cochinchinensis*) и эфирное масло куркумы (*Curcuma longa*). В микроэмульсии можно ввести не менее 6.5 мас. % воды при концентрации лецитина в органической фазе 20 мас. %, соотношении вазелинового масла и масла гака 1 : 1 по массе и значениях $C_{\text{ол.к}}/C_{\text{лец}}$ от 0.2 до 0.8; максимальное содержание воды наблюдается при $C_{\text{ол.к}}/C_{\text{лец}}$, равном 0.4. В зависимости от концентрации воды и лецитина, гидродинамический диаметр каплей микроэмульсий изменяется в диапазоне от 3 до 21 нм; показана линейная зависимость диаметра от W . Как после нагревания до 6°C и охлаждения, так и после замораживания при -20°C и последующего оттаивания структура микроэмульсии восстанавливалась, размер каплей практически не менялся. Методом ИК-Фурье спектроскопии показано, что для микроэмульсии с $W = 14$ доля объемной

(свободной) воды в каплях составила 36.5 мол. %, доля гидратной (связанной с полярными группами ПАВ) воды – 55.0 мол. %, доля воды, находящейся среди углеводородных цепей, – 8.5 мол. %. Полученные обратные микроэмульсии характеризуются низкой скоростью высвобождения водорастворимых веществ: скорость переноса водорастворимого красителя Родамина С из микроэмульсии через диализную мембрану в физиологический раствор составила 15.4×10^{-3} г/(м² ч); за 6 ч выделилось примерно 3.2% красителя.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fanun M.* Microemulsions as delivery systems // *Current Opinion in Colloid and Interface Science*. 2012. V. 17. № 5. P. 306–313. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2012.06.001>
2. *Lawrence M.J., Rees G.D.* Microemulsion-based media as novel drug delivery systems // *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2012. V. 64. P. 175–193. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2012.09.018>
3. *Callender S.P., Mathews J.A., Kobernyk K., Wettig S.D.* Microemulsion utility in pharmaceuticals: implications for multi-drug delivery // *International Journal of Pharmaceutics*. 2017. V. 526. № 1–2. P. 425–442. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2017.05.005>
4. *Shukla T., Upmanyu N., Agrawal M. et al.* Biomedical applications of microemulsion through dermal and transdermal route // *Biomedicine & Pharmacotherapy*. 2018. V. 108. P. 1477–1494. <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2018.10.021>
5. *Szumała P., Macierzanka A.* Topical delivery of pharmaceutical and cosmetic macromolecules using microemulsion systems // *International Journal of Pharmaceutics*. 2022. V. 615. P. 121488. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2022.121488>
6. *Angelico R., Ceglie A., Colafemmina G. et al.* Phase behavior of the lecithin/water/isooctane and lecithin/water/decane systems // *Langmuir*. 2004. V. 20. № 3. P. 619–631. <https://doi.org/10.1021/la035603d>
7. *Мурашова Н.М., Юртов Е.В.* Лецитиновые органо-гели как перспективные функциональные наноматериалы // *Российские нанотехнологии*. 2015. Т. 10. № 7–8. С. 5–14.
8. *Shinoda K., Araki M., Sadaghiani A. et al.* Lecithin-based microemulsions: phase behavior and microstructure // *Journal of Physical Chemistry*. 1991. V. 95. № 2. P. 989–993.
9. *Aboofazeli R., Lawrence C.B., Wicks S.R., Lawrence M.J.* Investigations into the formation and characterization of phospholipid microemulsions. III. Pseudo-ternary phase diagrams of systems containing water-lecithin-isopropyl myristate and either an alkanolic acid, amine, alkanediol, polyethylene glycol alkyl ester or alcohol as cosurfactant // *International Journal of Pharmaceutics*. 1994. V. 111. № 1. P. 63–72. [https://doi.org/10.1016/0378-5173\(94\)90402-2](https://doi.org/10.1016/0378-5173(94)90402-2)
10. *Aboofazeli R., Patel N., Thomas M., Lawrence M.J.* Investigations into the formation and characterization of phospholipid microemulsions. IV. Pseudo-ternary phase diagrams of systems containing water-lecithin-alcohol and oil: the influence of oil // *International Journal of Pharmaceutics*. 1995. V. 125. № 1. P. 107–116. [https://doi.org/10.1016/0378-5173\(95\)00125-3](https://doi.org/10.1016/0378-5173(95)00125-3)
11. *Xu M., Yu Q., Zhao Q. et al.* Development and *in vitro/in vivo* evaluation of water-in-oil microemulsion formulation for the oral delivery of troxerutin // *Drug Development and Industrial Pharmacy*. 2016. V. 42. № 2. P. 280–287. <https://doi.org/10.3109/03639045.2015.1047849>
12. *Brime B., Moreno M.A., Frutos G. et al.* Amphotericin B in oil-water lecithin-based microemulsions: formulations and toxicity evaluation // *Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2002. V. 91. № 4. P. 1178–1185. <https://doi.org/10.1002/jps.10065>
13. *Moreno M.A., Ballesteros M.P., Frutos P.* Lecithin-based oil-in-water microemulsions for parenteral use; pseudoternary phase diagrams, characterization and toxicity studies // *Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2003. V. 92. № 7. P. 1428–1437. <https://doi.org/10.1002/jps.10412>
14. *Murashova N.M., Prokopova L.A., Trofimova E.S., Yurtov E.V.* Effects of oleic acid and phospholipids on the formation of lecithin organogel and microemulsion // *Journal of Surfactants and Detergents*. 2018. V. 21. № 5. P. 635–645. <https://doi.org/10.1002/jsde.12170>
15. *Changez M., Varshney M., Chander J., Dinda A.M.* Effect of the composition of lecithin/*n*-propanol/isopropyl myristate/water microemulsions on barrier properties of mice skin for transdermal permeation of tetracaine hydrochloride: *in vitro* // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2006. V. 50. № 1. P. 18–25. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2006.03.018>
16. *Changez M., Chander J., Dinda A.M.* Transdermal permeation of tetracaine hydrochloride by lecithin microemulsion: *in vivo* // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2006. V. 48. № 1. P. 58–66. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2006.01.007>
17. *Yuan J.S., Ansari M., Samaan M., Acosta E.M.* Linker-based lecithin microemulsions for transdermal delivery of lidocaine // *International Journal of Pharmaceutics*. 2008. V. 349. № 1–2. P. 130–143. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2007.07.047>
18. *Paolino D., Ventura C.A., Nistico S. et al.* Lecithin microemulsions for the topical administration of ketoprofen: percutaneous adsorption through human skin and *in vivo* human skin tolerability // *International Journal of Pharmaceutics*. 2002. V. 244. № 1–2. P. 21–31.
19. *Savic V., Todosijevic M., Ilic T. et al.* Tacrolimus loaded biocompatible lecithin-based microemulsions with improved skin penetration: Structure characterization and *in vitro/in vivo* performances // *International Journal of Pharmaceutics*. 2017. V. 529. № 1–2. P. 491–505. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2017.07.036>
20. *Lin C.-C., Lin H.-Y., Chi M.-H. et al.* Preparation of curcumin microemulsions with food-grade soybean oil/lecithin and their cytotoxicity on the HepG2 cell

- line // Food Chemistry. 2014. V. 154. P. 282–290.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.01.012>
21. Pestana K.C., Formariz T.P., Franzini C.M. et al. Oil-in-water lecithin-based microemulsions as a potential delivery system for amphotericin B // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2008. V. 66. № 2. P. 253–259.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2008.06.016>
22. Мурашова Н.М., Трофимова Е.С., Костюченко М.Ю. и др. Микроэмульсии и лиотропные жидкие кристаллы лецитина как системы для трансдермальной доставки лекарственных веществ // Российские нанотехнологии. 2019. Т. 14. № 1–2. С. 69–75.
23. Basov A., Fedulova L., Vasilevskaya E. et al. Sus Scrofa immune tissues as a new source of bioactive substances for skin wound healing // Saudi Journal of Biological Sciences. 2021. V. 28. № 3. P. 1826–1834.
<https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2020.12.028>
24. Do T.V.T., Fan L., Suhartini W., Girmatsion M. Gac (*Momordica cochinchinensis* Spreng) fruit: A functional food and medicinal resource // Journal of Functional Foods. 2019. V. 62. P. 103512.
<https://doi.org/10.1016/j.jff.2019.103512>
25. Mai H.C., Debaste F. Gac (*Momordica cochinchinensis* (Lour) Spreng.) oil // Fruit Oils: Chemistry and Functionality. Edt. Ramadan M.F. Springer Nature Switzerland AG, 2019. P. 377–395.
https://doi.org/10.1007/978-3-030-12473-1_18
26. Abdulqader A., Ali F., Ismail A., Esa N.M. Gac (*Momordica cochinchinensis* Spreng.) fruit and its potentiality and superiority in health benefits // Journal of Contemporary Medical Science. 2018. V. 4. №. 4. P. 179–186.
<https://doi.org/10.22317/jcms.v4i4.476>
27. Chuyen H.V., Nguyen M.H., Roach P.D. et al. Gac fruit (*Momordica cochinchinensis* Spreng.): a rich source of bioactive compounds and its potential health benefits // International Journal of Food Science and Technology. 2015. V. 50. P. 567–577.
<https://doi.org/10.1111/ijfs.12721>
28. Ivanović M., Makoter K., Razboršek M.I. Comparative study of chemical composition and antioxidant activity of essential oils and crude extracts of four characteristic zingiberaceae herbs // Plants. 2021. V. 10. № 3. P. 501.
<https://doi.org/10.3390/plants10030501>
29. Amiri-Rigi A., Abbasi S. Extraction of lycopene using a lecithin-based olive oil microemulsion // Food Chemistry. 2019. V. 272. P. 568–573.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.08.080>
30. Jalali-Jivan M., Abbasi S. Novel approach for lutein extraction: food grade microemulsion containing soy lecithin and sunflower oil // Innovative Food Science and Emerging Technologies. 2020. V. 66. P. 102505.
<https://doi.org/10.1016/j.ifset.2020.102505>
31. Мурашова Н.М., Полякова А.С., Юртов Е.В. Влияние ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты на свойства микроэмульсии в системе ди-(2-этилгексил)фосфат натрия–ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота–декан–вода // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. № 5. С. 541–550.
32. Valero M., Sanchez F., Gomez-Herrera C., Lopez-Cornejo P. Study of water solubilized in AOT/*n*-decane/water microemulsions // Chemical Physics. 2008. V. 345. P. 65–72.
<https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2008.01.048>

УДК 620.3

ЛАЗЕРНАЯ ГЕНЕРАЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ В ЖИДКОСТЯХ: КЛЮЧЕВЫЕ ПРОЦЕССЫ ЛАЗЕРНОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ И ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИЦ

© 2023 г. А. А. Настулявичус¹, *, С. И. Кудряшов¹, А. М. Емельяненко², Л. Б. Бойнович²

¹Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский просп., 53, корп. 1, Москва, 119991 Россия

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский просп. 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: nastulyavichusaa@lebedev.ru

Поступила в редакцию 17.01.2023 г.

После доработки 01.02.2023 г.

Принята к публикации 02.02.2023 г.

Рассмотрены процессы лазерного диспергирования материалов в жидкостях для высокопроизводительной генерации коллоидных наночастиц и различные лазерные, а также материальные параметры, влияющие на этот процесс. На примере лазерной абляции в дистиллированной воде химически-инертного модельного материала (золото) без использования химических стабилизаторов с помощью оптического и массового критериев сравниваются эффективности и эргономичности генерации коллоидных наночастиц с использованием лазерных систем с нано-, пико- и фемто-секундной длительностями импульса. Проводится разностороннее сравнение основных характеристик золотых, а также серебряных наночастиц, полученных абляцией в воде с использованием импульсного лазерного излучения различной длительности. Обсуждаются типы коллоидных взаимодействий между наночастицами в водных средах и приводится анализ вклада структурных и ионно-электростатических взаимодействий в долговременную устойчивость дисперсий золотых и серебряных наночастиц.

DOI: 10.31857/S0023291223600037, EDN: UUQLIQ

ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы являются основным строительным блоком современных нанотехнологий. Благодаря квантовым и поверхностным эффектам они обладают различными уникальными свойствами, и поэтому используются в качестве наноматериалов во многих областях науки и техники [1, 2]. В частности, они нашли широкое применение в качестве функциональных компонентов субволновых оптических устройств [3–5], сенсорных подложек для поверхностно-усиленной спектроскопии [6–11], систем биологической маркировки и зондирования [12–14], тераностики [15–19] и антибактериальных агентов [20–25].

Наряду с другими способами генерации растворов коллоидных наночастиц – химического восстановления [26–29], осаждения [30–32], гидролиза [33, 34], золь–гель метода [35–40], гидротермального синтеза [41–43], лазерная абляция в жидкости является одним из наиболее перспективных масштабируемых методов получения химически чистых наночастиц и рассматривается, как экологически чистый процесс [44–51]. Актуальность

и перспективность данного метода обусловлена простотой процесса, возможностью использования разных мишеней и жидкостей, чистотой продуктов абляции; кроме того, жидкость является удобной средой для сбора продуктов абляции [10].

Представленная работа является комбинацией анализа имеющихся в литературе работ по изучению влияния разных лазерных параметров на генерацию наночастиц в жидкости, с экспериментальным исследованием, направленным на восполнение имеющихся в литературе пробелов по свойствам генерируемых дисперсий. Первая часть данной работы была вызвана необходимостью систематизации многочисленных представленных в литературе данных, в том числе по производительности генерации наночастиц в зависимости от параметров лазерной обработки. Вторая часть позволяет, на основе анализа физических процессов, протекающих при лазерной генерации частиц, с одной стороны, и исследования физико-химических параметров получаемых нанодисперсий, с другой стороны, подобрать оптимальные методы получения наночастиц/дисперсий для решения тех или иных задач.

ЛАЗЕРНО-АБЛЯЦИОННАЯ ГЕНЕРАЦИЯ
ДИСПЕРСНЫХ НАНОЧАСТИЦ
В ЖИДКОСТИ

Основные стадии лазерной абляции в жидкости

На данный момент в литературе имеются сведения о достижении высокой производительности лазерно-абляционной генерации наночастиц в жидких средах – порядка г/ч [52–54]. При этом, рассматриваются различные мишени: от объемных материалов до тонких пленок. Кроме того, были получены частицы разных типов и материалов (металлы, диэлектрики, и т.п.), что позволяет проводить широкие лабораторные исследования по применению наноматериалов в различных, указанных выше, важных технологических направлениях. Тем не менее, в большинстве представленных в литературе работ не проводилось направленная оптимизации процесса получения частиц, а полученные наночастицы характеризовались довольно ограниченным кругом методов. В то же время, многообразие параметров лазерной обработки (длина волны, энергия, длительность и частота следования лазерных импульсов, глубина погружения источника абляции и его движение относительно жидкости) и типов жидких сред позволяет проводить такую оптимизацию на основе детальной характеристики получаемых частиц.

Следует выделить основные физические стадии, последовательно определяющие ход лазерной абляции в жидкостях с генерацией наночастиц и формированием дисперсий.

- 1) Транспортировка лазерного излучения к поверхности твердой мишени, которая может осложняться формированием абляционной плазмы и плазменным экранированием при использовании (суб)наносекундных лазерных импульсов [55–58], или нелинейной фокусировкой и филаментацией фемто- и пикосекундных лазерных импульсов [55, 59–61].

- 2) Поглощение излучения электронной подсистемой, перенос энергии к решетке, фазовый переход в высокотемпературные состояния расплава [62, 63].

- 3) Выброс абляционного факела в виде парокapельной смеси [64], имеющий наносекундную или субнаносекундную длительность. Отметим, что парокapельная смесь в случае наносекундных (нс) лазерных импульсов подвергается оптическому пробою, с формированием экранирующей субкритической плазмы [64]. Как было показано в литературе, такая плазма самосогласованно контролирует долю проходящей к мишени энергии излучения и определяет поток с поверхности мишени низкомолекулярных продуктов абляции [64], без учета микрокапельной фракции [65–67].

- 4) Эволюция (суб)миллиметрового парового пузыря над поверхностью области абляции, от

роста пузыря до его коллапса, (суб)миллисекундной длительности [68–71].

В настоящее время наиболее хорошо изучен эффект частоты следования лазерных импульсов $f \sim 1-10^7$ Гц, который в сочетании со скоростью сканирования лазерного луча по поверхности мишени $v \sim 1-10^9$ мкм/с определяет сдвиг луча на поверхности от импульса к импульсу $\Delta \approx v/f$. Если сдвиг Δ оказывается существенно меньше размеров фокального пятна на поверхности, возможно экранирующее влияние из-за вторичного поглощения наночастиц, сформированных предыдущими импульсами [52]. Если же сдвиг оказывается при этом меньше размеров парового пузыря, то рефракция/рассеяние излучения на пузыре искажает распределение энергии излучения на поверхности и уменьшает эффективность абляции [72].

Другие эффекты лазерного излучения при лазерной абляции в жидкостях являются относительно слабоизученными и либо материально-зависимыми (длина волны), либо тривиальными (больше средняя мощность излучения – выше эффективность абляции [72, 73]). В то же время, очень важным лазерным параметром является длительность импульсов излучения, которая для большинства актуальных и доступных лазерных систем варьируется на много порядков величины – от десятков фемтосекунд до сотен наносекунд, определяя, в частности, особенности передачи энергии лазерного излучения к поверхности мишени (стадия 1, см. выше). В литературных источниках, в которых при абляции мишеней одинаковых материалов – например, золота, сравниваются лазерные системы с разными длительностями от фемтосекундных до наносекундных, данные сильно разнятся. При этом, в одних работах говорится о лучшей производительности генерации коллоидных наночастиц для пикосекундных [74], в других – для наносекундных лазерных импульсов [73]. Здесь также надо учесть, что для рассматриваемых лазерных систем отличаются не только длительности импульсов, но и их длины волны, энергии, частоты следования и фокусировки, а также иногда и объемы наработки дисперсии наночастиц [55]. Соответственно, в плане оптимизации и масштабирования генерации коллоидных наночастиц встает проблема корректного сравнения результатов экспериментов при разных лазерных и материальных условиях проведения исследований.

Подходы к оценке концентрации коллоидных наночастиц в жидкостях

Ввиду большого количества коллоидных наночастиц $n \sim 10^3-10^6$ с характерным размером $R \sim 100$ нм (меньшего размера – в $1/R^3$ раз больше), генерируемых даже за один лазерный импульс с относительно низкой энергией ($1-10^3$ мкДж), не-

посредственный подсчет числа частиц, как правило, практически невозможен и используются макроскопические методы оценки этого числа.

К их числу относится довольно удобный, экспрессный метод измерения коэффициента оптического пропускания дисперсии наночастиц T_{col} , что позволяет характеризовать коллоидные наночастицы либо оптической плотностью $OD = \lg(T_0/T_{col})$, либо коэффициентом экстинкции, определяемым совместным вкладом поглощения и рассеяния $k = \ln(T_0/T_{col})/d$, где T_0 — коэффициент пропускания кюветы с чистой дисперсионной средой, а d — ее ширина вдоль оптической оси. В общем случае, оптическая плотность и коэффициент экстинкции являются относительными характеристиками концентрации коллоидных наночастиц, однако, если присутствуют наночастицы только одного химического и структурно — фазового типа, возможно определение общей массы наночастиц в растворе, M_{opt} , при измерении коэффициента экстинкции в области межзонных переходов (МЗП) материала. Действительно, в отличие от металлического (внутризонного) поглощения свободных электронов [72], в спектральной области межзонных переходов сильно локализованных d — электронов в зону проводимости их размер не оказывает влияния на коэффициент экстинкции вплоть до нанометровых размеров. В этом случае сильное межзонное поглощение доминирует на плазмонными эффектами поглощения и рассеяния (в случае металлических наночастиц) и измеряемый коэффициент экстинкции может сопоставляться непосредственно с коэффициентом поглощения в области МЗП, а их отношение характеризует удельную плотность материала ρ_{col} в растворе в сравнении с плотностью материала ρ_0 . Для известного объема дисперсии V получается общая масса наночастиц $M_{opt} = \rho_{col}V$, распределение которой по наночастицам разных размеров требует привлечения дополнительных методов — например, метода динамического рассеяния света наночастицами [55, 75, 76].

Между тем, при лазерной генерации наночастиц только одного химического типа, то есть, в отсутствие химических реакций присоединения в растворе, применяется также массовый критерий производительности — потеря массы образца аблируемого материала [55, 73] или масса наработанного высушенного коллоида [52, 74]. Первый подход является удобным, но непрямым (часть аблированного материала в виде крупных, микронных частиц может быстро подвергнуться седиментации [77, 78]), тогда как второй непосредственно характеризует общую массу наночастиц в растворе, но менее удобен. В целом, массовый критерий является дополнительным к оптическому, и их совместное использование позволяет ми-

нимизировать артефакты в оценке концентрации наработанных коллоидных наночастиц.

Наконец, при лазерной абляции, помимо экспозиции (числа лазерных импульсов, затраченных на генерацию частиц) очень важную роль играет энергия лазерных импульсов [52, 79–81], которая для разных лазерных систем может варьироваться в довольно широких пределах — от мкДж (фемтосекундные/пикосекундные лазеры) [82] до Дж (наносекундные лазеры) — и поэтому является одним из важных факторов масштабирования производства коллоидных наночастиц в жидкостях лазерно — абляционным методом [52]. Поэтому, производительность наработки наночастиц — по оптическому или массовому критерию — обычно пересчитывается на один импульс [55], а также нормируется на энергию лазерного импульса (критерий эргономичности [83]). Эргономичность характеризует энергозатраты на генерацию фиксированных количества или массы наночастиц [83] и поэтому отражает оптимальность выбранных режимов. Кроме того, эргономичность также характеризует масштабируемость процесса с ростом энергии лазерных импульсов путем увеличения локальной плотности энергии при фиксированной фокусировке на поверхности материала или увеличения области фокусировки лазерного излучения при фиксированной локальной плотности энергии. Только одна из этих возможностей оказывается оптимальной (например, для наносекундных лазерных импульсов). В некоторых случаях — например, для ультракоротких лазерных импульсов — возможность увеличения энергии ограничена нелинейной самофокусировкой [84] или нелинейной ионизацией (пробоем) среды [85–87]. В данной работе на примере золота и серебра в водной среде, как модельных химически-инертных материалов, дающих при лазерной абляции наночастицы только одного химического типа (металлическое золото или серебро соответственно), представлены возможности разных типичных — фемто-, пико- и наносекундных лазерных систем — при лазерно-абляционном получении дисперсий наночастиц в воде. В такой системе минимизировано количество химических реакций и формирование побочных соединений, характерных для абляции в органических растворителях.

Сравнение фемто-, пико- и наносекундного лазерного диспергирования золота в воде

Золото является удобным модельным материалом для исследования процессов и параметров, а также производительности лазерного диспергирования в жидкостях, и поэтому неоднократно использовалось для этих целей с применением воды в качестве дисперсионной среды [60, 73, 88, 89]. При этом результаты в экспериментах с фемто-, пико- и наносекундным лазерным диспергированием ока-

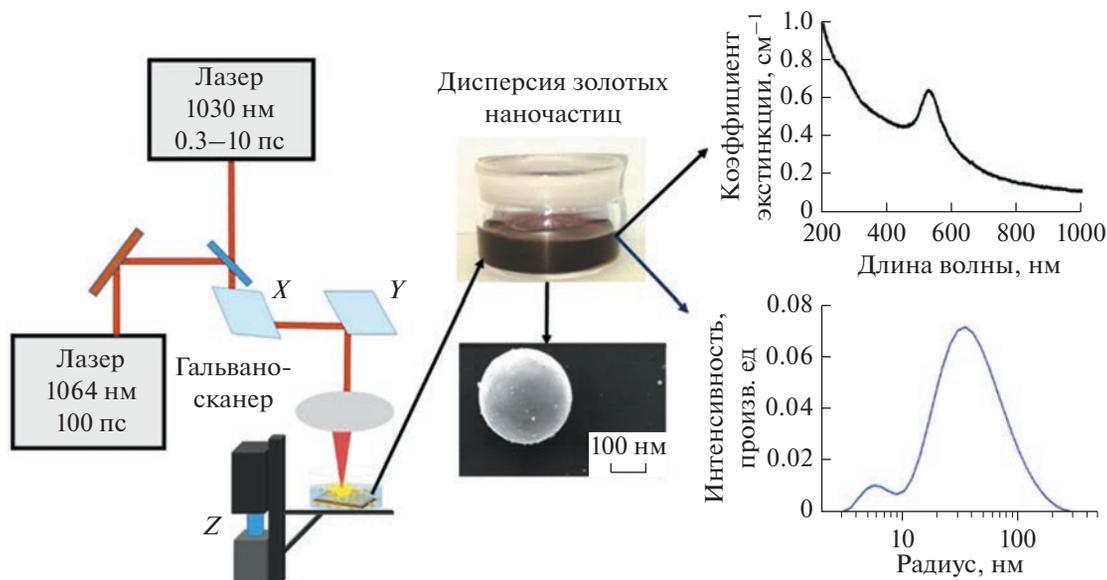


Рис. 1. Схема генерации наночастиц.

зываются крайне противоречивыми. Кроме того, в указанных работах использовался только грубый массовый критерий эффективности диспергирования. И только совсем недавно такие исследования были выполнены в максимально возможных сопоставимых условиях — при близких длинах волны лазерного излучения (1064 нм (нс), 1030 нм (фс, пс)), условиях фокусировки и частоты следования импульсов [55, 83], фактически — в рамках одной экспериментальной установки (рис. 1). Также очень важным является использование для анализа производительности и эргономичности диспергирования комплементарных оптического и массового критериев [83].

В данных исследованиях для лазерно-абляционной генерации наночастиц использовались две лазерные системы (лазер ультракоротких импульсов с варьируемой длительностью лазерного излучения от 300 фс до 10 пс и наносекундный лазер с длительностью излучения: 100 нс). Лазерный луч фокусировался с помощью f -theta объектива с фокусным расстоянием ≈ 100 мм на золотую объемную мишень (чистота — 99.99%), помещенную в кювету с 3 мл дистиллированной воды (высота слоя воды над мишенью ≈ 1.5 мм). Схема эксперимента представлена на рис. 1. В работе рассмотрено влияние длительности лазерного излучения в диапазоне субпико-, пико- и наносекунд на эффективность генерации наночастиц. При этом частота импульсов и скорость сканирования были постоянными величинами и составляли 20 кГц и 100 мм/с, соответственно. Энергии в импульсе, используемые в данной работе, составляли 2.5–6.5 мкДж для субпико- и пикосекундных импульсов, и 0.3–0.6 мДж для наносекундных. Мини-

мальный размер пятна фокусировки ($1/e$ — диаметр) ≈ 20 мкм для субпико- и пикосекундных лазерных импульсов и ≈ 40 мкм для наносекундного лазера, размер области сканирования 10 мм \times 20 мм.

После лазерной генерации производился отбор дисперсии наночастиц золота для дальнейших исследований размеров наночастиц методами динамического рассеяния света и электронной микроскопии, коэффициента экстинкции — методом спектрофотометрии, потери массы — взвешиванием сухой мишени до и после облучения с точностью до 1 мкг. Для сравнения производительности диспергирования использовались ключевые характеристики эксперимента в пересчете на один лазерный импульс — общая потеря массы мишени в одном эксперименте и “оптическая эффективность” ОЭ (коэффициент экстинкции дисперсий в области межзонных переходов массивного золота около 380 нм, $K_{МЗП}$, умноженный на фиксированный объем дисперсии V и деленный на число затраченных импульсов N). На рис. 2 представлены зависимости ОЭ от длительности лазерного излучения.

Для всех использованных значений длительности лазерных импульсов величина ОЭ сопоставима и монотонно растет с ростом энергии лазерных импульсов (рис. 2), что указывает на устойчивый и надпороговый характер абляции в режиме “фазового взрыва”¹ — разлета закритического флюида для фс/пс-лазерных импульсов [90, 91] и гомогенного вскипания перегретой жидкости в околоскритической области для нс-лазерных им-

¹ Фазовый взрыв — гидродинамический разлет материала мишени при высоких, закритических внутренних давлениях и температурах.

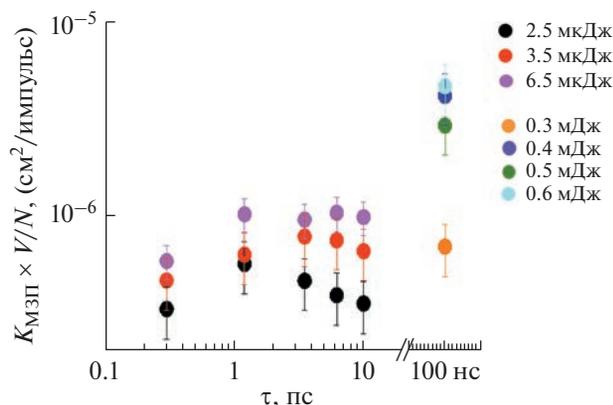


Рис. 2. Зависимость ОЭ для золотой мишени от длительности лазерного излучения для разных энергий лазерных импульсов.

пульсов [92]. Однако, более интересна зависимость ОЭ от длительности лазерных импульсов. С увеличением длительности лазерного излучения в диапазоне 0.1–10 пс величина ОЭ вначале растет, затем в области нескольких пикосекунд наблюдается локальный максимум, после которого ОЭ идет на спад. Падение эффективности в области субпикосекундных длительностей связано с возникновением нелинейных эффектов – самофокусировки и филаментации [93–96]. Спад эффективности в области нескольких пикосекунд связан с акустической разгрузкой нагретого слоя в течение его нагрева лазерным импульсом в режиме “фазового взрыва” [90, 97, 98]. Далее, при переходе к наносекундной лазерной абляции значения ОЭ возрастают в несколько раз (рис. 2), однако, энергия импульсов при этом почти на два порядка выше, то есть энергетическая эффективность (на единицу энергии, эргономичность) генерации наночастиц лазерными импульсами наносекундной длительности ниже более, чем на порядок. Это связано с экранирующим эффектом субкритической абляционной плазмы², которая практически неизбежно возникает под действием наносекундных лазерных импульсов в абляционном факеле в режиме “фазового взрыва” [64] и самосогласованно определяет поглощение мишени и скорость абляции [58, 59, 99, 100].

Примечательно, что подобная тенденция наблюдается и для потери массы мишени (массовой эффективности, МЭ) в пересчете на один лазерный импульс (рис. 3). Это свидетельствует, что в дисперсию наночастиц переходит практически постоянная доля аблированного вещества. Более того, имеется хорошее – в пределах 20–40% – согласие между потерей массы за импульс M/N и

² Субкритическая абляционная плазма – абляционная плазма с плотностью ниже критической для данной длины волны лазерного излучения.

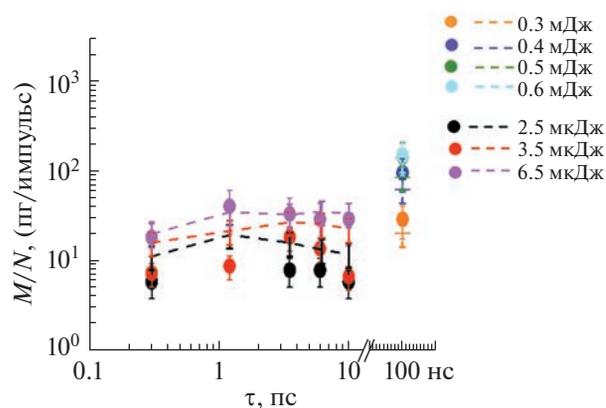


Рис. 3. Зависимость потери массы золотой мишени в пересчете на импульс, M/N , от длительности лазерного излучения с различными энергиями импульсов. Пунктирными кривыми представлены расчетные данные из коэффициента экстинкции для массы доли твердого вещества в дисперсии, M_{opt} .

расчетным значением массы коллоидного вещества в дисперсии в пересчете на импульс излучения, M_{opt} , рассчитанным из величины коэффициента экстинкции в области межзонных переходов материала (указаны на графике на рис. 3 пунктирными линиями). Для расчета массы золота в дисперсии наночастиц использовалась следующая формула:

$$M_{\text{opt}} = \{\rho_{\text{Au}} V\} \left\{ \frac{K_{\text{M3P}}}{K_{\text{M3P},0}} \right\} / N, \quad (1)$$

где ρ_{Au} – плотность объемного золота, V – объем раствора, K_{M3P} – коэффициент экстинкции в области межзонных переходов для коллоидных растворов золотых наночастиц, $K_{\text{M3P},0}$ – коэффициент поглощения объемного золота в области 380 нм, который равен $\approx 6 \times 10^5 \text{ см}^{-1}$ [101], N – число импульсов. Наблюдаемое согласие величин M/N и M_{opt} указывает на высокую, фактически, близкую к 100%, эффективность перевода продуктов абляции в дисперсию.

Для оценки энергоэффективности процесса генерации наночастиц были рассмотрены оцененные на основе экспериментальных измерений значения оптической эффективности $(K_{\text{M3P}} V)/N$ и потери массы M на единицу энергии лазерных импульсов E , затраченной на генерацию дисперсии – $(K_{\text{M3P}} V)/(EN)$ и $M/(EN)$ (рис. 4, 5) соответственно. Весьма показательным является факт, что в плане энергоэффективности процесса генерации наночастиц золота в воде лазерные импульсы пикосекундной длительности, которые свободны от влияния нелинейных эффектов и экранирующего влияния абляционной плазмы, обеспечивают существенно более высокую эффективность в пересчете на единицу энергии им-

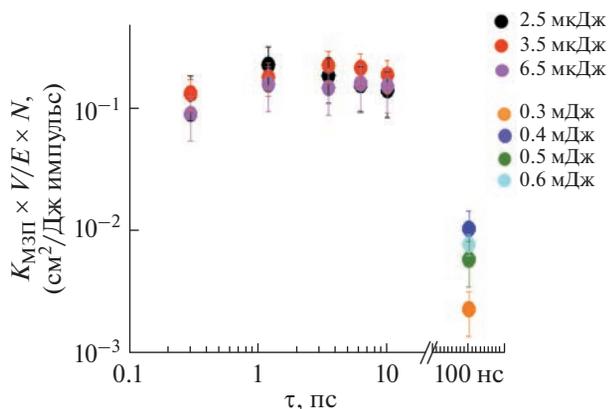


Рис. 4. Зависимость ОЭ для золотой мишени в пересчете на единицу энергии лазерного импульса от длительности лазерного излучения.

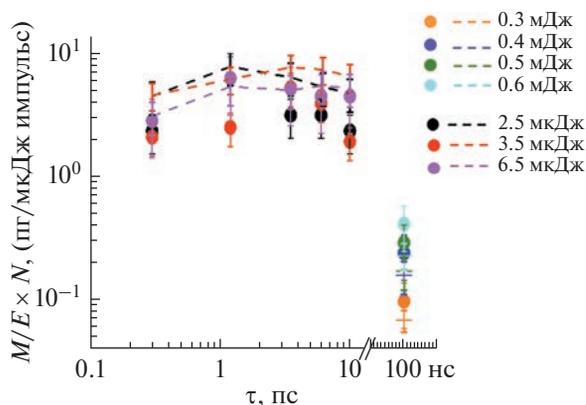


Рис. 5. Зависимость потери массы золотой мишени за импульс от длительности лазерного излучения, в пересчете на единицу энергии импульса. Пунктирными кривыми представлены расчетные данные на базе коэффициента экстинкции для массовой доли твердого вещества в растворе.

пульса излучения – например, на 1–2 порядка выше, чем для наносекундных лазерных импульсов. Для потери массы мишени (массовой эффективности) тенденция подтверждается (рис. 5).

Хорошо видно, что представленные выше тенденции и значения M/N (M_{opt}) для фемто-, пико- и наносекундного лазерного диспергирования золота в воде качественно согласуются с имеющимися фрагментарными результатами предшествующих работ [73, 88], а также аналогичными систематическими результатами для золотых пленок разной толщины [83]. Таким образом, можно заключить, что эти результаты отражают общие тенденции производительности различных лазерных систем в отношении золотых и, в некоторых случаях, серебряных коллоидных наночастиц [102].

ОСНОВНЫЕ КОЛЛОИДНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИСПЕРСИЙ НАНОЧАСТИЦ, ПОЛУЧАЕМЫХ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ В ЖИДКИХ СРЕДАХ

Как было показано выше и многократно обсуждалось в литературе (см., например, [45, 48, 103, 104], лазерная абляция в жидких средах с использованием лазеров с различной длительностью импульса является надежным и универсальным подходом к синтезу достаточно стабильных дисперсий различных металлических наночастиц, свободных от адсорбированных веществ, модифицирующих свойства поверхности. В отличие от наночастиц, синтезированных химическим путем, поверхность которых обычно закрыта молекулами лиганда (длинноцепочечными полимерами или высоко-активными веществами) [105–107], дисперсии наночастиц, получаемые методом лазерной абляции, демонстрируют хорошую временную стабильность и в деионизированной воде [104]. Кроме того, лазерные методы позволяют одно-

стадийно осуществлять одновременно создание и диспергирование частиц в жидкой среде. Наконец, в этом методе не возникает ограничений, связанных с выбором и нанесением длинноцепочечных лигандов на поверхность образующихся частиц, если вещества, используемые для модификации частиц, образуют истинные или мицеллярные растворы в жидких средах. Здесь также следует отметить, что в связи с неравновесным состоянием получающихся при абляции частиц, их поверхностная энергия и адсорбционная активность для свежесозданных наночастиц оказываются значительно выше, чем в состаренных дисперсиях. По литературным данным, это приводит к тому, что, например, частицы золота адсорбируют в 5 раз больше олигонуклеидов, чем аналогичные частицы, полученные химическими методами [108]. Следует подчеркнуть, что область применения наночастиц критическим образом зависит от временной устойчивости нанодисперсий с этими частицами, а способы поддержания долговременной устойчивости дисперсий всегда являются непростой задачей при контролируемом приготовлении и хранении нанодисперсий [103, 104, 109]. Поэтому кратко остановимся в этом разделе на механизмах стабилизации водных дисперсий наночастиц и обсудим устойчивость дисперсий, получаемых методами, описанными в этом обзоре.

Силы, определяющие характер взаимодействия наночастиц в водных средах и устойчивость дисперсий

Большая площадь межфазных границ между частицами и дисперсионной средой делает дисперсии частиц термодинамически неустойчивыми. Однако, включение взаимодействий между

отдельными частицами может значительно изменить кинетическую устойчивость системы. Здесь нужно иметь в виду, что изменение состояния свежеприготовленной высокодисперсной системы может происходить в следующих направлениях. Это седиментация крупных частиц под действием гравитации и агрегация мелких, в том числе и наночастиц, в дальнейшем также приводящая к седиментации. При значимой растворимости частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде может происходить как перекачка вещества из меньших частиц в более крупные (оствальдовское созревание), так и растворение частиц при их низкой концентрации в дисперсии. Как правило, для наночастиц достаточно инертных металлов в деионизированной воде последние два механизма изменения состояния дисперсии играют не очень значительную роль, однако могут быть очень важными в условиях химической активности металлов при изменении pH дисперсионной среды [110, 111].

Предотвращение или ингибирование агрегации частиц является одним из основных путей повышения кинетической устойчивости нанодисперсий, который широко обсуждается в литературе. Стабильность дисперсии с наночастицами может определяться различными типами поверхностных сил, включая вандерваальсовы, ионно-электростатические, стерические и структурные [112]. Вандерваальсовы силы всегда способствуют агрегации одинаковых частиц, дестабилизируя дисперсию. При этом для металлических частиц, имеющих очень высокую диэлектрическую проницаемость, вклад вандерваальсовых сил притяжения в водных средах может значительно превышать взаимодействия в системах с неметаллическими частицами. Напротив, ионно-электростатические взаимодействия в водных средах с низкой ионной силой, являясь стабилизирующим дисперсии механизмом, вызывают отталкивание одинаковых частиц тем большее, чем выше заряд их поверхности в жидкой среде [112]. Повышение концентрации ионов в дисперсионной среде при их малой концентрации экранирует ионно-электростатическое отталкивание, в то время как при большой концентрации ионов может вызывать корреляционное притяжение между частицами [113].

Характер взаимодействия между частицами, вызванного стерическими силами, зависит от расстояния между частицами в дисперсии, толщины слоя вещества, адсорбированного на поверхность частиц, энергии его адсорбции на частицы и типа взаимодействия адсорбированных молекул с дисперсионной средой. Для стабилизации дисперсий наночастиц используют, как правило, длинноцепочечные ПАВ или полимеры, необратимо адсорбирующиеся на частицы дисперсной фазы и образующие щеточные структуры. Формирующийся адсорбционный слой не только снижает растворимость частиц и их химическую активность

при контакте с дисперсионной средой, но и создает стерический барьер, препятствующий слипанию частиц в дисперсии. Однако нанесение таких адсорбционных слоев может значительно поменять химические, каталитические и оптические свойства самих частиц и повлиять на их биосовместимость, биодоступность и терапевтическое действие [109]. Наконец, структурные силы взаимодействия между наночастицами могут оказывать как дополнительное стабилизирующее действие, преимущественно для наночастиц, хорошо смачиваемых дисперсионной средой, так и вызывать быстрое слипание гидрофобных частиц в гидрофильной дисперсионной среде под действием гидрофобного притяжения [112, 114].

Анализ механизмов устойчивости нанодисперсий серебра и золота, полученных лазерной абляцией в деионизированной воде при использовании лазеров с различной длительностью импульса

До настоящего времени в литературе недостаточно представлены данные по устойчивости нанодисперсий металлических частиц, полученных лазерной абляцией в деионизированной воде при использовании лазеров с различной длительностью импульса. Чтобы восполнить этот пробел, в данной работе мы выполнили сравнение свойств наночастиц золота и серебра, полученных с применением фемто- и наносекундных лазеров. Режимы лазерной обработки мишеней в деионизированной воде представлены в табл. 1.

Исследование отдельных частиц, полученных с использованием режимов, указанных в табл. 1, с применением растровой электронной микроскопии, показало, что и золотые, и серебряные наночастицы характеризуются сферической формой и достаточно широким распределением по размерам. При этом диаметры частиц золота, получаемых лазерной абляцией при фемтосекундной длительности импульса, в основном, попадают в интервал 100–120 нм. Диаметры частиц, генерированных лазерной абляцией с наносекундной длительностью, распределены в интервале размеров 40–60 нм. Для дисперсий серебра частицы, получаемые при наносекундной обработке, имели размеры в интервале 100–150 нм, тогда как после фемтосекундной лазерной абляции значительная доля частиц характеризовалась размерами 100–140 нм, при небольшом количестве более крупных частиц с размерами до 350–400 нм.

Для исследования устойчивости полученных водных дисперсий, а также расчета и анализа таких характеристик дисперсий, как дзета-потенциал и размеры частиц, использовался прибор производства Malvern Instruments (Великобритания), модель ZS серии Zetasizer Nano. Согласно соображениям, высказанным в [115], и нашим данным по электронно-микроскопическому исследованию

Таблица 1. Параметры режимов генерации частиц золота и серебра в деионизированной воде

Параметр	Металл			
	золото	серебро	золото	серебро
Длительность импульса, нс	100	100	0.26×10^{-3}	0.26×10^{-3}
Скорость, мм/с	60	60	100	100
Плотность, линий/мм	100	100	100	100
Частота, кГц	20	20	20	20
Концентрация частиц, г/л	0.25	0.1	0.026	0.05

дованию полученных частиц, в бимодальном распределении интенсивности рассеяния света по гидродинамическим диаметрам наночастиц и серебра, и золота, может возникать ложный малый пик, соответствующий частицам малого размера. Поэтому в дальнейшем, для характеристики изменений в состоянии дисперсий, использовали характеристики пика с максимальной интенсивностью. Здесь следует отметить, что диаметры частиц, определяемые по пику с максимальной интенсивностью, хорошо коррелировали с характерными размерами, получаемыми на основе анализа электронно-микроскопических изображений.

Расчет дзета-потенциала проводился как для деионизированной воды, так и для слабых растворов, для которых выполнялось соотношение $ka \ll 1$, в рамках приближения Хюккеля (здесь k и a – обратная дебаевская длина и диаметр частиц соответственно). В более концентрированных растворах, для которых $ka \gg 1$, для расчета применялся подход Смолуховского. Перед характеристикой каждой дисперсии по светорассеянию из нее отбиралась проба объемом 1 мл, в которой проводились измерения текущего значения pH. Для измерения pH использовался микроэлектрод ЭСК 10614 (ООО “Измерительные технологии”, Россия) и pH-метр Jenco 6230, имеющий измерительный диапазон значений pH 1.5–13.

Дисперсии наночастиц серебра и золота, полученные при различных режимах абляции, имеют интенсивную окраску, розовато-фиолетовую для дисперсий с наночастицами золота и желто-серую для дисперсий с наночастицами серебра, что согласуется с литературными данными [103, 112, 115–119]. Для дальнейшего применения наночастиц, полученных в результате различных режимов лазерной абляции, представляло интерес определение зависимостей потенциала и размера частиц от pH дисперсионной среды. В данной работе для исследования такой зависимости на первом этапе получали нанодисперсии абляцией в нейтральной среде, на втором этапе добавлением растворов соляной кислоты или гидроксида натрия регулировали pH дисперсионной среды до требуемого значения и после получасовой выдержки

измеряли потенциал и размер частиц. Зависимости дзета-потенциалов наночастиц для дисперсий золота и серебра от величины водородного показателя представлены на рис. 6а и 6б для дисперсий, полученных как наносекундной, так и фемтосекундной обработкой мишени.

Для исследованного интервала значений pH 1.5–13 наночастицы обоих металлов, полученные лазерной обработкой с различной длительностью, сохраняют отрицательный потенциал, и снижение величин потенциалов при уменьшении pH указывает на существование изоэлектрической точки для наночастиц как золота, так и серебра при $pH < 1.5$. В то же время, для золотых наночастиц при $pH > 8$ (см. рис. 6а) достаточно большой разброс для величины каждого измеренного потенциала не позволяет говорить о какой-либо тенденции в изменении абсолютной величины дзета-потенциала при дальнейшем увеличении водородного показателя. Полученные данные можно интерпретировать как постоянство величины потенциала золота на уровне, несколько превышающем –60 мВ, в широком интервале значений $pH > 8$.

Для наночастиц серебра при высоких значениях pH зависимость более явная, указывая на возрастание дзета-потенциала по модулю при сохранении отрицательного значения.

Большой отрицательный заряд на поверхности инертного металлического золота широко обсуждался в литературе в последние годы [120–122]. Очевидным механизмом отрицательного заряжения таких поверхностей в водных средах является физическая адсорбция гидроксильных групп, присутствующих в дисперсионной среде благодаря диссоциации молекул воды. Такая адсорбция обеспечивается вандерваальсовыми взаимодействиями между поляризуемым ионом OH^- и металлической частицей. Ряд авторов связывает отрицательный дзета-потенциал водных дисперсий золота с частичным окислением поверхностных атомов золотой наночастицы до Au^+ и Au^{3+} [104, 123, 124]. Однако в недавних подробных обзорах [122, 125] было показано, что во многих случаях при наличии отрицательного потенциала поверх-

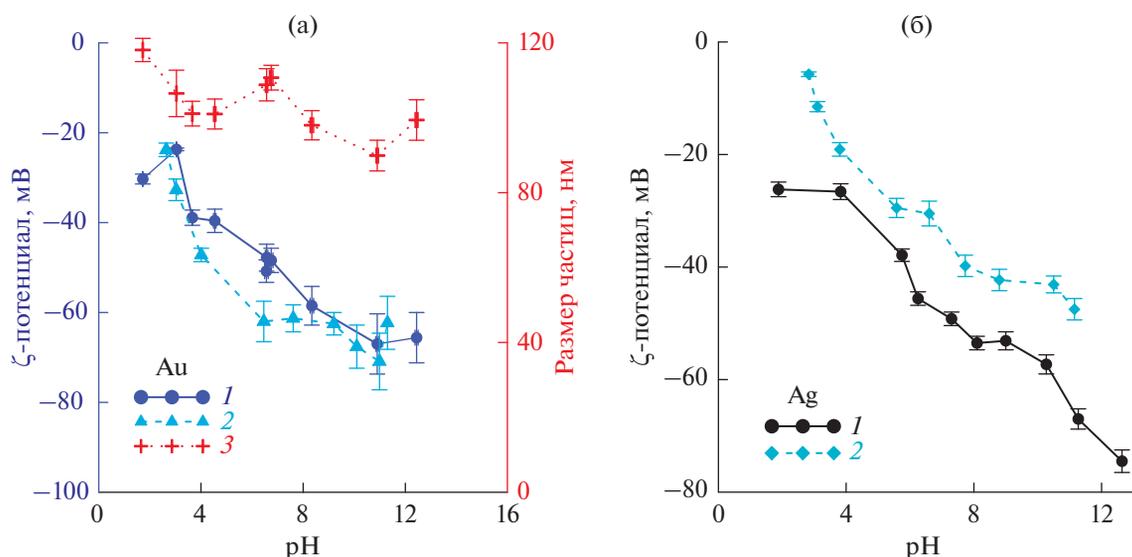


Рис. 6. Зависимость дзета-потенциала (1, 2) и размера (3) наночастиц золота (а) и серебра (б), полученных при фемтосекундной (1, 3) и наносекундной (2) лазерной абляции, от водородного показателя (рН) дисперсии. Концентрация наночастиц для каждой из дисперсий указана в табл. 1.

ности наночастиц и золота, и серебра в водных дисперсиях, присутствие оксидов на поверхности не обнаруживается. Другой недавно предложенный механизм отрицательного заряжения наночастиц золота и серебра, полученных лазерной абляцией, в литературе связывают с наличием избыточных электронов, образовавшихся в плазме при абляции и “захваченных” поверхностью наночастицы [120, 122, 126].

Для нанодисперсий, полученных фемтосекундной обработкой по указанным выше режимам, определенное динамическим рассеянием света распределение получающихся частиц по размерам является достаточно узким, с максимумом интенсивности рассеяния в интервале размеров от 80 до 120 нм (рис. 6а). Величины дзета-потенциалов для частиц золота, генерированных нами в нейтральных средах описанными выше методами, хорошо согласуются с данными, полученными в литературе ранее в нейтральной среде для частиц с меньшими размерами, произведенными также с применением лазерных методов [117–119]. Кроме того, потенциалы дисперсий наночастиц золота, полученных в данной работе при разной длительности и мощности лазерного излучения (рис. 6), хорошо согласуются между собой, отличаясь в пределах ошибки измерений. Для дисперсий серебра отличие потенциалов более значительное, при этом большие значения модуля потенциала соответствуют наночастицам, генерированным фемтосекундным лазером.

Остановимся теперь более детально на устойчивости дисперсий золота и серебра при их длительном хранении при комнатных условиях ($T = 25^\circ\text{C}$).

В общем случае изменением размеров наночастиц в дисперсии во времени может определяться четырьмя механизмами. Это, во-первых, растворение частиц, приводящее к уменьшению размеров. Во-вторых, для частиц, диспергированных в средах с высокой концентрацией ионной или молекулярной формы вещества частиц, это оствальдовское созревание или перекоденсация. Этот процесс связан с зависимостью растворимости частиц от их размера и вызывает рост больших частиц, за счет растворения малых. Для запуска такого процесса необходимо, чтобы концентрация растворенной формы вещества частиц была выше концентрации насыщения для больших и ниже для меньших частиц. Третий механизм, связанный с агрегацией наночастиц при их сближении, очевидно, приводит к росту среднего размера агрегата. Здесь следует напомнить, что вандерваальсовы силы, вызывающие такую агрегацию, возрастают с ростом размеров агрегата [127]. И, наконец, седиментация частиц под действием гравитации будет приводить к снижению доли больших агрегатов, находящихся в броуновском движении в дисперсионной среде. Конечно, при диспергировании частиц в реакционно-активных многокомпонентных средах также возможно изменение размера частиц за счет химических превращений на поверхности частиц. Однако для наночастиц благородных металлов, диспергированных в деионизированной воде, этот последний механизм не играет роли. Анализ литературы указывает на небольшую растворимость наночастиц серебра и оксидов серебра в водных средах, возрастающую с уменьшением размера наночастиц [128–130]. Наночастицы золота часто используются в качестве инерт-

ных металлических индикаторов для отслеживания специфического поведения наночастиц в водной среде [131], в то же время, в биологически-активных средах была показана возможность частичного растворения таких наночастиц и их высокой миграционной активности [131–133]. В связи с вышесказанным, необходимо учитывать возможную растворимость получаемых нами наночастиц в деионизированной воде.

Анализ эволюции среднего размера наночастиц от времени старения дисперсий в деионизированной воде в течение 70 дней хранения, представленной на рис. 7а для золотых и на рис. 7б для серебряных частиц, указывает на похожий характер изменения данного параметра на начальном этапе хранения. Так, до 10–14 дней хранения наблюдается снижение диаметра частиц, несколько большее для серебряных частиц. Такое поведение для обеих дисперсий можно отнести как к постепенной седиментации более крупных частиц после их генерации, поскольку исследуемые дисперсии не подвергались центрифугированию до начала экспериментов, так и к частичному растворению самых мелких частиц. Заметим здесь, что из-за вдвое большей плотности золота, интенсивной седиментации будут подвергаться меньшие размеры агрегатов, а меньшая растворимость золота должна снижать влияние растворимости на снижение среднего диаметра частиц. Далее устанавливается достаточно протяженный (хотя и различный по времени для золота и серебра) период стабильности среднего значения диаметра частиц. Однако, при достаточно больших временах выдержки, $t > 30–35$ дней, для нанодисперсий серебра наблюдается небольшой, но монотонный рост диаметра частиц с возрастанием среднего диаметра от 110 до 192 нм к 70 дням хранения. В то же время, средние диаметры частиц для золота остаются порядка 120 нм вплоть до 70 дней хранения. Значительно большая растворимость серебряных частиц в воде позволяет предположить более весомую роль перекомденсации в укрупнении наночастиц серебра, чем для золота. Ниже мы остановимся на анализе вклада поверхностных сил различной природы в агрегационное укрупнение частиц обоих типов.

На рис. 7а, 7б представлены эволюции среднего значения дзета-потенциала, определяемые средней электрофоретической подвижностью частиц. Разброс значений данных на рис. 7а, 7б дает представление об изменении среднего значения по распределению (для гауссовского типа распределения это положение максимума на кривой распределения) при различных временах состаривания дисперсий. Распределения дзета-потенциала, определяемые вкладом частиц с различным зарядом в каждом цикле измерений, даны на рис. 7в, 7г. Анализ полученных данных указывает на постоянство средних значений дзета-потенциалов как для золо-

тых, так и для серебряных нанодисперсий на протяжении всего периода наблюдений. При этом полуширины распределений по размерам, определенные при различных временах хранения дисперсий (рис. 7д), для золотых наночастиц практически не меняются, указывая на стабильность распределения частиц в дисперсии и, следовательно, незначительный вклад растворимости в содержание частиц малого размера. Напротив, для наночастиц серебра наблюдается постепенное несимметричное уширение распределения по размерам (рис. 7е), что свидетельствует об агрегации частиц, вызываемой их взаимодействием при столкновениях. Детальный анализ распределения в области малых размеров показывает некоторое снижение меньших размеров на начальном этапе старения. Однако после 35 дней выдержки серебряных дисперсий оба крыла распределения – со стороны и малых, и больших размеров частиц – сдвигаются в область больших размеров.

Однако в целом представленные здесь результаты указывают на не очень значительный рост размеров частиц, что можно рассматривать, как удовлетворительную кинетическую стойкость обеих исследованных нанодисперсий в течение 70 дней наблюдения.

Выше отмечалось, что для рассматриваемых нами в данной работе наночастиц золота и серебра, полученных лазерной абляцией в жидкости без использования поверхностно-активных веществ, стабилизация дисперсий может обеспечиваться как отталкиванием двойных электрических слоев, так и структурными силами. Анализ литературы [112, 134, 135] показывает, что роль ионно-электростатической компоненты можно выявить, добавляя в дисперсионную среду диссоциирующие соли. Увеличение концентрации ионов в дисперсионной среде ведет к сжатию диффузной части двойного слоя и к снижению сил ионно-электростатического отталкивания [112, 134, 135]. Поэтому резкое снижение устойчивости дисперсии при добавлении соли может рассматриваться как указание на ключевую роль ионно-электростатических сил в стабилизации рассматриваемой дисперсии. Определение вклада структурных сил опирается на сильную температурную зависимость этих сил [112, 134] и, следовательно, изучение эволюции устойчивости дисперсии с ростом температуры позволяет оценить роль структурных сил.

Для оценки вклада описанных механизмов поверхностных сил было исследовано влияние температуры и концентрации растворенных солей на потенциал частиц и их средние размеры в диспергированном состоянии.

Согласно литературным данным [112, 114, 134], температура выше 50°C должна способствовать разрушению и статической, и динамической структуры жидкости в состоянии тонкой прослойки.

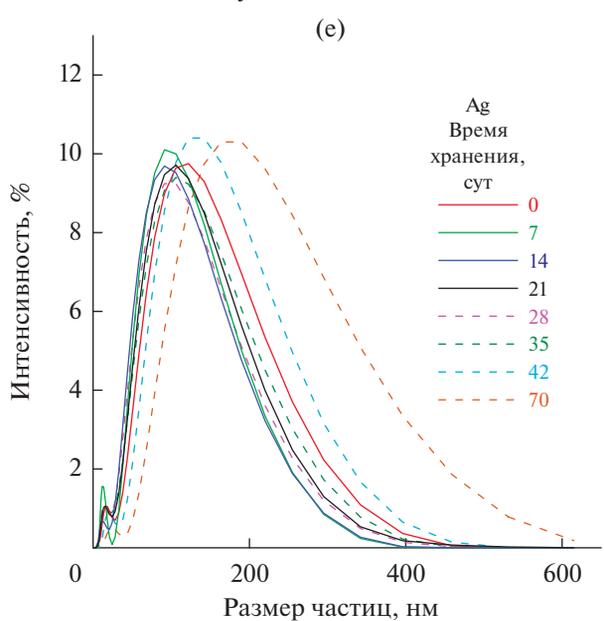
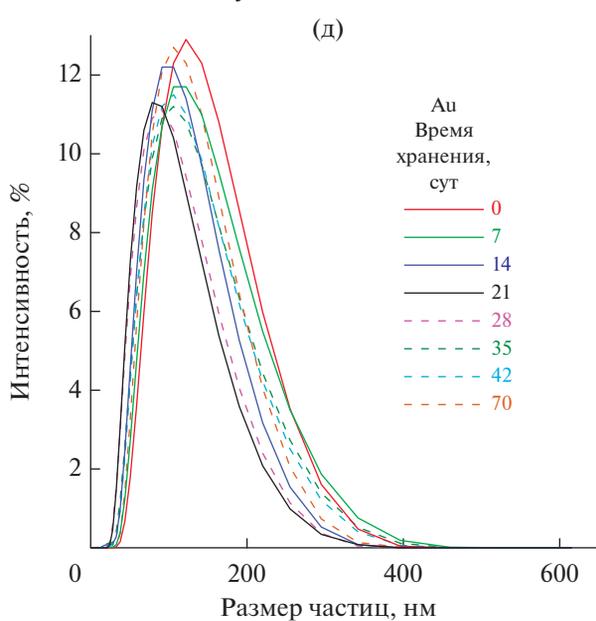
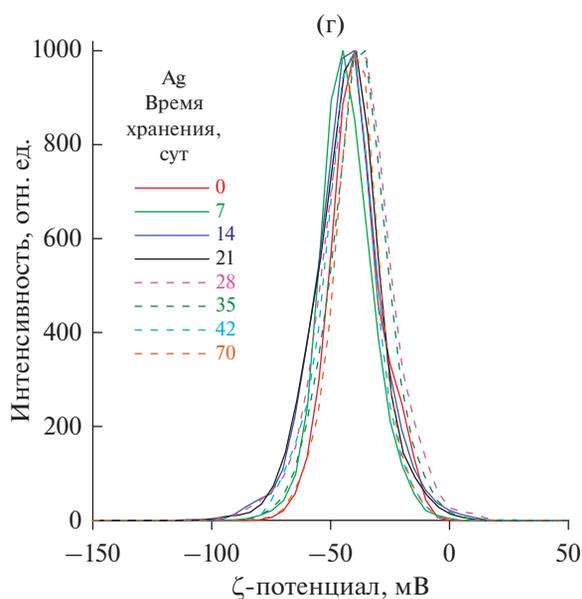
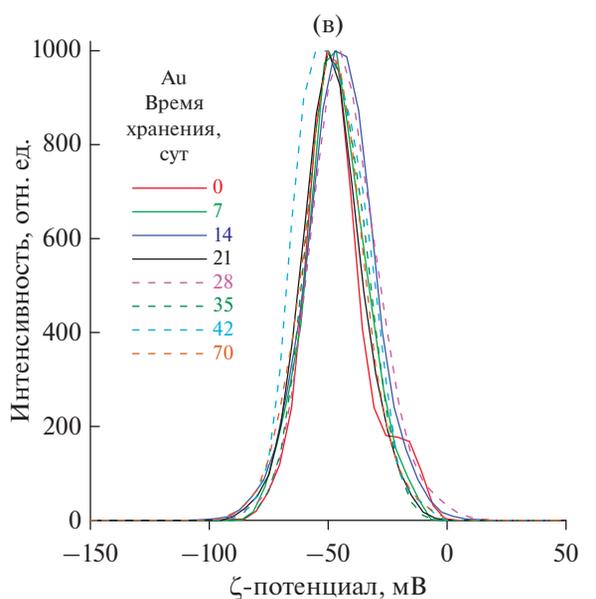
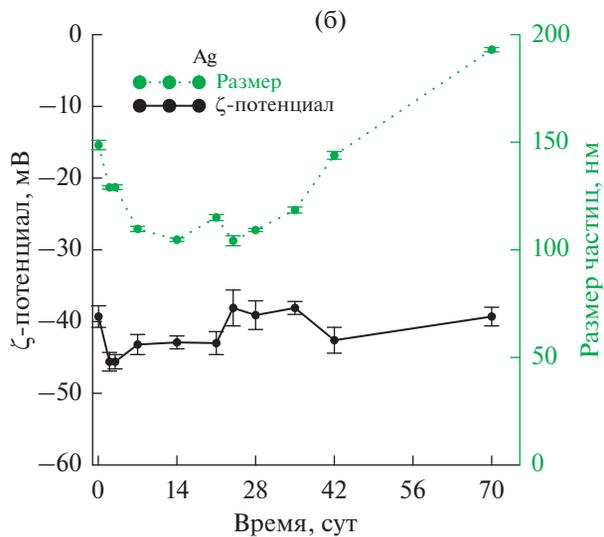
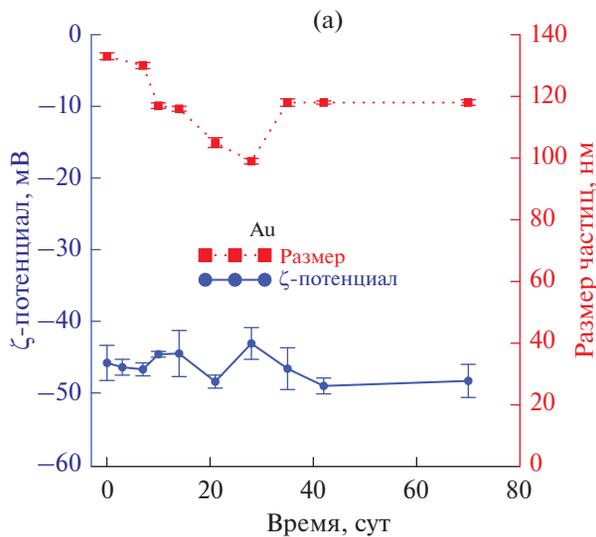


Рис. 7. Эволюция параметров дисперсий золотых (а, в, д) и серебряных (б, г, е) наночастиц в деионизированной воде в течение 70 дней хранения. (а, б) Зависимости среднего размера и ζ-потенциала наночастиц от времени хранения дисперсий; (в, г) эволюции во времени определяемых вкладом частиц с различным зарядом распределений дзета-потенциала; (д, е) эволюции во времени распределений наночастиц по размерам. Дисперсии получали абляцией фемтосекундным лазером. Концентрация дисперсий 0.026 и 0.05 г/л для золотых и серебряных наночастиц соответственно.

Поэтому, если структурные силы вносят весомый вклад в устойчивость исследуемых нами дисперсий, нагрев должен приводить к агрегации частиц и потере устойчивости дисперсии. В этом исследовании мы сравнивали параметры дисперсий при трех температурах – 25, 50 и 70°C.

Данные по состаренным в течение 14 дней дисперсиям золота и серебра до и после выдержки при повышенной температуре в течение 30 мин представлены в табл. 2. Исследуемые дисперсии получали абляцией мишени фемтосекундным лазером в воде.

Хотя небольшие изменения в средних диаметрах частиц наблюдаются при нагреве, процессы для золота и серебра носят разнонаправленный характер, приводя к падению среднего диаметра золотых наночастиц на 5 нм и к росту диаметра серебряных частиц на 10 нм. В целом, обнаруженные изменения не указывают на заметное влияние температуры на коллоидные характеристики дисперсий, что позволяет сделать вывод о незначительном влиянии структурных сил на их устойчивость.

Для оценки роли отталкивания двойных электрических слоев в устойчивости исследованных нами дисперсий было изучено влияние концентрации добавляемого в дисперсию KCl на дзета-потенциал частиц и их агрегацию в дисперсии. Как отмечалось выше, высокая концентрация ионов в дисперсионной среде приводит к обогащению приповерхностного слоя наночастиц противоионами, которые, концентрируясь в плотной части двойного слоя, экранируют поле заряженной поверхности наночастиц и, соответственно, ведут к снижению толщины диффузной части двойного слоя. Последнее обстоятельство, в свою очередь, снижает величину ионно-электростатической компоненты расклинивающего давления [112, 134, 135]. Для дисперсных систем, в которых отталкивание двойных электрических слоев превышает вандерваальсовы силы притяжения наночастиц, устойчивость дисперсий, в значительной

степени, определяется именно ионно-электростатическими силами.

На рис. 8 представлены данные для нанодисперсий золота и серебра, полученные через 10 мин после добавления соли в дисперсии. Анализ полученных данных указывает на значительное влияние добавок соли на величину дзета-потенциала. Для золотых наночастиц потенциал снижается по абсолютной величине почти втрое при переходе от наночастиц в деионизированной воде, к наночастицам, диспергированным в 0.1 М растворе KCl. Для серебра дзета-потенциал снижается почти вдвое. Увеличение среднего диаметра наночастиц золота в растворах солей (рис. 8б) оказывается существенно больше, чем для наночастиц серебра. Обращает на себя внимание тот факт, что небольшие добавки ионов инициируют лишь частичную агрегацию наночастиц, что отражается как на уширении распределений частиц по размерам в концентрированных растворах (вставка на рис. 8б), так и на обесцвечивании дисперсий.

Представленные данные по снижению дзета-потенциала с увеличением ионной силы раствора находятся в хорошем согласии с литературными данными, полученными для поверхностей различной природы [136, 137]. При этом величины дзета-потенциалов при концентрации 10⁻¹ М KCl оказываются уже слишком низкими, чтобы обеспечивать устойчивость нанодисперсий за счет ионно-электростатической компоненты расклинивающего давления. Таким образом, совокупность данных, полученных в дисперсиях с растворенной солью, указывает на ключевую роль именно ионно-электростатических взаимодействий между наночастицами обоих металлов в долговременной устойчивости нанодисперсий в деионизированной воде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для анализа эффективности лазерной генерации золотых наночастиц при сопоставимых пара-

Таблица 2. Изменение параметров нанодисперсий при повышении температуры

Условия	Au		Ag	
	средний диаметр частиц, нм	средний потенциал, мВ	средний диаметр частиц, нм	средний потенциал, мВ
Без нагрева	121 ± 3	-51 ± 4	105 ± 2	-43 ± 1
50°C, 30 мин	117 ± 2	-54 ± 2	116 ± 3	-44 ± 2
70°C, 30 мин	116 ± 1	-50 ± 2	116 ± 3	-45 ± 2

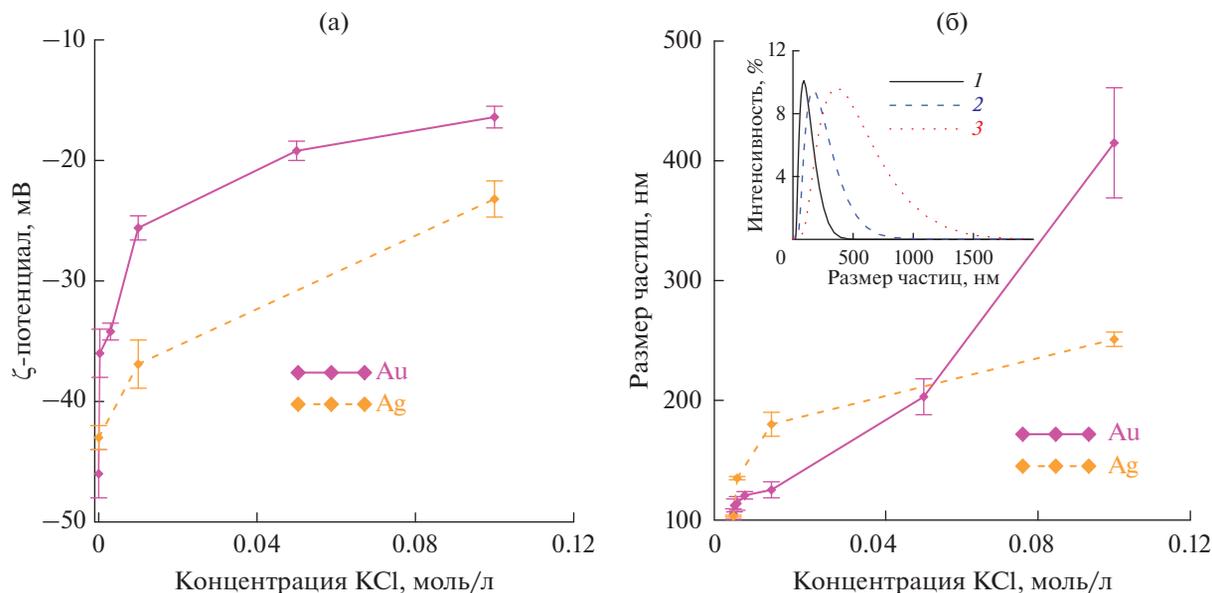


Рис. 8. Изменение ζ -потенциала (а) и размера (б) наночастиц золота и серебра, полученных фемтосекундной лазерной абляцией в деионизированной воде, при добавлении в дисперсии хлорида калия, в зависимости от концентрации последнего. Вставка на панели (б) показывает распределение наночастиц золота по размерам в дисперсии без добавок соли (1) и при концентрациях 0.05 (2), 0.1 М (3) KCl.

метрах лазерных систем с различной длительностью импульса (субпико-, пико-, нс) был предложен и апробирован критерий сравнения (произведение объема коллоидного раствора на коэффициент экстинкции в области межзонных переходов) в пересчете на импульс и на единицу энергии излучения.

Наибольшая эффективность при сравнении субпико-, пико- и наносекундной лазерной генерации золотых наночастиц для длины волны в ближнем ИК-диапазоне и частоты следования импульсов 20 кГц при сопоставимых параметрах сканирования в жидкости наблюдается для наносекундной абляции, лимитируемой формированием экранирующей субкритической абляционной плазмы. Вместе с тем, эффективность на единицу энергии для пикосекундной генерации наночастиц, свободной от влияния нелинейных эффектов, оказывается выше на 1–2 порядка, чем для наносекундной.

Исследованы устойчивость, размерные и электрохимические параметры золотых и серебряных наночастиц, генерируемых в деионизированной воде с использованием фемто- и наносекундных лазеров. Установленные зависимости зета-потенциалов частиц от pH дисперсионной среды близки для дисперсий, получаемых абляцией одинаковых материалов при использовании лазеров с различной длительностью импульса. В то же время, размер генерируемых наночастиц золота оказался несколько зависимым от длительности импульса. Все полученные дисперсии характеризуются удо-

влетворительной стойкостью при длительном хранении, однако проявляют тенденцию к агрегации при увеличении ионной силы дисперсионной среды. Анализ механизмов агрегативной устойчивости дисперсий показал доминирование вклада ионно-электростатических взаимодействий между частицами над вандерваальсовым. Исследование температурной зависимости устойчивости дисперсий позволило установить незначительную роль структурных сил взаимодействия между наночастицами в исследованных дисперсиях.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа по характеристике дисперсий наночастиц выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 21-13-00293, <https://rscf.ru/project/21-13-00293/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mohanraj V.J., Chen Y. Nanoparticles – A review // Trop. J. Pharm. Res. 2007. V. 5. № 1. P. 561–573. <https://doi.org/10.4314/tjpr.v5i1.14634>
2. Alsaba M.T., Al Dushaishi M.F., Abbas A.K. A comprehensive review of nanoparticles applications in the oil and gas industry // J. Pet. Explor. Prod. Technol. 2020. V. 10. № 4. P. 1389–1399. <https://doi.org/10.1007/s13202-019-00825-z>

3. Tribelsky M.I., Geffrin J.-M., Litman A., Eyraud Ch., Moreno F. Small dielectric spheres with high refractive index as new multifunctional elements for optical devices // *Sci. Rep.* 2015. V. 5. № 1. P. 1–7. <https://doi.org/10.1038/srep12288>
4. Suvarna S., Ramesan M.T. Optical and electrical properties of copper alumina nanoparticles reinforced chlorinated polyethylene composites for optoelectronic devices // *J. Indian Chem. Soc.* 2022. V. 99. № 11. P. 100772. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2022.100772>
5. Sharifianjazi F., Moradi M., Parvin N., Nemati A., Rad A.J., Sheysi N., Abouchenari A., Mohammadi A., Karbasi S., Ahmadi Z., Esmaeilkhanian A., Irani M., Pakseresht A., Sahmani S., Asl M. S. Magnetic CoFe₂O₄ nanoparticles doped with metal ions: a review // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 11. P. 18391–18412. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.202>
6. Liu X.X., Alù A. Subwavelength leaky-wave optical nanoantennas: directive radiation from linear arrays of plasmonic nanoparticles // *Phys. Rev. B – Condens. Matter Mater. Phys.* 2010. V. 82. № 14. P. 144305. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.144305>
7. Doering W.E., Nie S. Spectroscopic tags using dye-embedded nanoparticles and surface-enhanced raman scattering // *Anal. Chem.* 2003. V. 75. № 22. P. 6171–6176. <https://doi.org/10.1021/ac034672u>
8. Lee C., Zhang P. Facile synthesis of gelatin-protected silver nanoparticles for SERS applications // *J. Raman Spectrosc.* 2013. V. 44. № 6. P. 823–826. <https://doi.org/10.1002/jrs.4304>
9. Jun B.-H., Noh M.S., Kim J., Kang H., Kim M.-S., Seo Y.-T., Baek J.-H., Kim J., Park J., Kim S., Hyeon T., Cho M.-H., Jeong D.H., Lee Y.-S. Multifunctional silver-embedded magnetic nanoparticles as SERS nanoprobe and their applications // *Small.* 2010. V. 6. № 1. P. 119–125. <https://doi.org/10.1002/smll.200901459>
10. Balachandran Y.L., Panarin A.Y., Khodasevich I.A., Terekhov S.N., Gutleb A.C., Girijaa S. Environmentally friendly preparation of gold and silver nanoparticles for sers applications using biopolymer pectin // *J. Appl. Spectrosc.* 2015. V. 81. № 6. P. 962–968. <https://doi.org/10.1007/s10812-015-0036-9>
11. Du Z., Qi Y., He J., Zhong D., Zhou M. Recent advances in applications of nanoparticles in SERS *in vivo* imaging // *Wiley Interdiscip. Rev. Nanomed. Nanobio-technol.* 2021. V. 13. № 2. P. e1672. <https://doi.org/10.1002/wnan.1672>
12. Sharma P., Bengtsson N.E., Walter G.A., Sohn H.-B., Zhou G., Iwakuma N., Zeng H., Grobmyer S.R., Scott E.W., Moudgil B.M. Gadolinium-doped silica nanoparticles encapsulating indocyanine green for near infrared and magnetic resonance imaging // *Small.* 2012. V. 8. № 18. P. 2856–2868. <https://doi.org/10.1002/smll.201200258>
13. Gu L., Hall D.J., Qin Zh., Anglin E., Joo J., Mooney D.J., Howell S.B., Sailor M.J. *In vivo* time-gated fluorescence imaging with biodegradable luminescent porous silicon nanoparticles // *Nat. Commun.* 2013. V. 4. № 1. P. 1–7. <https://doi.org/10.1038/ncomms3326>
14. Nesterov V.Y., Sokolovskaya O.I., Golovan L.A., Shuleiko D.V., Kolchin A.V., Presnov D.E., Kashkarov P.K., Khilov A.V., Kurakina D.A., Kirillin M.Yu., Sergeeva E.A., Zaboltnov S.V. Laser fragmentation of silicon micro-particles in liquids for solution of biophotonics problems // *Quantum Electron.* 2022. V. 52. № 2. P. 160–170. <https://doi.org/10.1070/QEL17984>
15. Meng Y., Zou Ch., Madiyalakan R., Woo T., Huang M., Yang X., Swanson E., Chen J., Xing J.Z. Water-soluble and biocompatible sono/photosensitizer nanoparticles for enhanced cancer therapy // *Nanomedicine.* 2010. V. 5. № 10. P. 1559–1569. <https://doi.org/10.2217/nnm.10.91>
16. Rosenholm J.M., Mamaeva V., Sahlgren C., Linden M. Nanoparticles in targeted cancer therapy: mesoporous silica nanoparticles entering preclinical development stage // *Nanomedicine.* 2012. V. 7. № 1. P. 111–120. <https://doi.org/10.2217/nnm.11.166>
17. Ohulchanskyy T.Y., Roy I., Goswami L.N., Chen Y., Bergey E.J., Pandey R.K., Oseroff A.R., Prasad P.N. Organically modified silica nanoparticles with covalently incorporated photosensitizer for photodynamic therapy of cancer // *Nano Lett.* 2007. V. 7. № 9. P. 2835–2842. <https://doi.org/10.1021/nl0714637>
18. Zhang K., Yang P.-P., Zhang J.-P., Wang L., Wang H. Recent advances of transformable nanoparticles for theranostics // *Chinese Chemical Letters.* 2017. V. 28. № 9. P. 1808–1816. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2017.07.001>
19. Yang J., Zhang X., Liu C., Wang Z., Deng L., Feng C., Tao W., Xu X., Cui W. Biologically modified nanoparticles as theranostic bionanomaterials // *Prog. Mater. Sci.* 2021. V. 118. P. 100768. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100768>
20. Behzad F.F., Naghib S.M., Jadidi kouhbanani M.A., Tabatabaei S.N., Zare Y., Rhee K.Y. An overview of the plant-mediated green synthesis of noble metal nanoparticles for antibacterial applications // *J. Ind. Eng. Chem.* 2021. V. 94. P. 92–104. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.12.005>
21. Yuan Y., Ding J., Xu J., Deng J., Guo J. TiO₂ nanoparticles co-doped with silver and nitrogen for antibacterial application // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2010. V. 10. № 8. P. 4868–4874. <https://doi.org/10.1166/jnn.2010.2225>
22. Nastulyavichus A., Kudryashov S., Smirnov N., Sar-aeva I., Rudenko A., Tolordava E., Ionin A., Romanova Yu., Zayarny D. Antibacterial coatings of Se and Si nanoparticles // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 469. P. 220–225. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.11.011>
23. Bruna T., Maldonado-Bravo F., Jara P., Caro N. Silver nanoparticles and their antibacterial applications // *Int. J. Mol. Sci.* 2021. V. 22. № 13. P. 7202. <https://doi.org/10.3390/ijms22137202>
24. Navarro-López D.E., Sánchez-Huerta T.M., Flores-Jimenez M.S., Tiwari N., Sanchez-Martinez A., Ceballos-Sanchez O., Garcia-Gonzalez A., Fuentes-Aguilar R.Q., Sanchez-Ante G., Corona-Romero K., Rincon-Enriquez G., López-Mena E.R. Nanocomposites based on doped ZnO nanoparticles for antibacterial applications // *Colloids and Surfaces A: Physicochemi-*

- cal and Engineering Aspects. 2022. V. 652. P. 129871. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129871>
25. Roy A., Singh V., Sharma S., Ali D., Azad A.K., Kumar G., Emran T.B. Antibacterial and dye degradation activity of green synthesized iron nanoparticles // J. Nanomater. 2022. V. 2022. P. 1–6. <https://doi.org/10.1155/2022/3636481>
 26. Bato0 K.M., Kumar G., Yang Y., Al-Douri Y., Singh M., Jotania R.B., Imran A. Structural, morphological and electrical properties of Cd²⁺ doped MgFe_{2-x}O₄ ferrite nanoparticles // Journal of Alloys and Compounds. 2017. V. 726. P. 179–186. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.237>
 27. Wang H., Qiao X., Chen J., Ding, S. Preparation of silver nanoparticles by chemical reduction method // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2005. V. 256. № 2–3. P. 111–115. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.12.058>
 28. De Souza C.D., Nogueira B.R., Rostelato M.E.C. De Souza C.D., Nogueira B.R., Rostelato M.E.C. Review of the methodologies used in the synthesis gold nanoparticles by chemical reduction // Journal of Alloys and Compounds. 2019. V. 798. P. 714–740. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.153>
 29. Daka M., Ferrara M., Bevilacqua M., Pengo P., Rajak P., Ciancio R., Montini T., Pasquato L., Fornasiero P. Wet-chemical synthesis of porous multifaceted platinum nanoparticles for oxygen reduction and methanol oxidation reactions // ACS Applied Nano Materials. 2022. V. 5. № 4. P. 4710–4720. <https://doi.org/10.1021/acsanm.1c04149>
 30. Al-Douri A.T., Gdoura R., Al-Douri Y., Bouhemadou A., Abd El-Rehim A.F. Green synthesis, analysis and characterization of XZnFe₂O₃ (X = Mg, Co, Ni) quaternary alloys nanoparticles and their potential application for optoelectronics and antibacterial // Journal of Materials Research and Technology. 2021. V. 15. P. 1487–1495. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.08.120>
 31. Zonarsaghar A., Mousavi-Kamazani M., Zinatloo-Ajabshir S. Co-precipitation synthesis of CeVO₄ nanoparticles for electrochemical hydrogen storage // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2022. V. 33. № 9. P. 6549–6554. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-07829-2>
 32. Mahmood N.B., Saeed F.R., Gbashi K.R., Mahmood U.S. Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles via oxalate co – precipitation method // Materials Letters: X. 2022. V. 13. P. 100126. <https://doi.org/10.1016/j.mlblux.2022.100126>
 33. Jiang Z.-H., Li W.-D., Yang X., Chen X., Wang C., Chen M.-Y., Zhang G.-J. Low dielectric loss and high breakdown strength photosensitive high-*k* composites containing perfluoroalkylsilane treated BaTiO₃ nanoparticles // Composites Part B: Engineering. 2020. V. 192. P. 108013. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108013>
 34. Shahrsvand M., Hajikhani M., Nazari L., Aghelinejad A., Shahrsvand M., Irani M., Rostami A. Preparation of colloidal nanoparticles PVA – PHEMA from hydrolysis of copolymers of PVAc–PHEMA as anti-cancer drug carriers // Nanotechnology. 2022. V. 33. № 27. P. 275603. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac6089>
 35. Bato0 K.M., Raslan E.H., Yang Y., Adil S.F., Khan M., Imran A., Al-Douri Y. Structural, dielectric and low temperature magnetic response of Zn doped cobalt ferrite nanoparticles // AIP Advances. 2019. V. 9. № 5. P. 055202. <https://doi.org/10.1063/1.5078411>
 36. Gherab K., Al-Douri Y., Voon C.H., Hashim U., Ameri M., Bouhemadou A. Aluminium nanoparticles size effect on the optical and structural properties of ZnO nanostructures synthesized by spin-coating technique // Results in Physics. 2017. V. 7. P. 1190–1197. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.03.013>
 37. Al-Douri Y., Gherab K., Bato0 K.M., Raslan E.H. Detecting the DNA of dengue serotype 2 using aluminium nanoparticle doped zinc oxide nanostructure: synthesis, analysis and characterization // Journal of Materials Research and Technology. 2020. V. 9. № 3. P. 5515–5523. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.03.076>
 38. Gherab K., Al-Douri Y., Hashim U., Ameri M., Bouhemadou A., Bato0 K.M., Adil S.F., Khan M., Raslan E.H. Fabrication and characterizations of Al nanoparticles doped ZnO nanostructures-based integrated electrochemical biosensor // Journal of Materials Research and Technology. 2020. V. 9. № 1. P. 857–867. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.11.025>
 39. Patel M., Mishra S., Verma R., Shikha D. Synthesis of ZnO and CuO nanoparticles via sol gel method and its characterization by using various technique // Discoverer Materials. 2022. V. 2. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1007/s43939-022-00022-6>
 40. Nachit W., Ahsaine H.A., Ramzi Z., Touhtouh S., Goncharova I., Benkhouja K. Photocatalytic activity of anatase-brookite TiO₂ nanoparticles synthesized by sol gel method at low temperature // Opt. Mater. 2022. V. 129. P. 112256. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112256>
 41. Mohamed W.S., Hadia N.M.A., Al bakheet B., Alzaid M., Abu-Dief A.M. Impact of Cu²⁺ cations substitution on structural, morphological, optical and magnetic properties of Co_{1-x}Cu_xFe₂O₄ nanoparticles synthesized by a facile hydrothermal approach // Solid State Sciences. 2022. V. 125. P. 106841. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2022.106841>
 42. Tajik S., Beitollahi H. Hydrothermal synthesis of CuFe₂O₄ nanoparticles for highly sensitive electrochemical detection of sunset yellow // Food Chem. Toxicol. 2022. V. 165. P. 113048. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2022.113048>
 43. Yang C., Li T., Yang Q., Guo Y., Tao T. One-step hydrothermal synthesis of fluorescent silicon nanoparticles for sensing sulfide ions and cell imaging // Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc. 2022. V. 273. P. 121048. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2022.121048>
 44. Al-Douri Y. 3-Nanosecond pulsed laser ablation to synthesize ternary alloy colloidal nanoparticles, in: S. Thomas, A. Tresa Sunny, P. Velayudhan (Eds.), Colloidal Metal Oxide Nanoparticles, Metal Oxides. 2020. P. 25–38. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813357-6.00003-6>

45. Дыкман Л.А., Богатырев В.А. Наночастицы золота: получение, функционализация, использование в биохимии и иммунохимии // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 2. С. 199–213.
46. Nasrollahzadeh M., Shafiei N., Eslamipناه M., Fakhri P., Jaleh B., Orooji Y., Varma R.S. Preparation of Au nanoparticles by Q switched laser ablation and their application in 4-nitrophenol reduction // Clean Technologies and Environmental Policy. 2020. V. 22. № 8. P. 1715–1724.
<https://doi.org/10.1007/s10098-020-01899-8>
47. Liu Z., Yuan Y., Khan S., Abdolvand A., Whitehead D., Schmidt M., Li L. Generation of metal-oxide nanoparticles using continuous-wave fibre laser ablation in liquid // Journal of Micromechanics and Microengineering. 2009. V. 19. № 5. P. 054008.
<https://doi.org/10.1088/0960-1317/19/5/054008>
48. Schinca D.C., Scaffardi L.B., Videla F.A., Torchia G.A., Moreno P., Roso L. Silver–silver oxide core–shell nanoparticles by femtosecond laser ablation: core and shell sizing by extinction spectroscopy // Journal of Physics D: Applied Physics. 2009. V. 42. № 21. P. 215102.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/21/215102>
49. Seifikar F., Azizian S., Eslamipناه M., Jaleh B. Efficient photo-thermal conversion using Pt nanofluid prepared by laser ablation in liquid // Sol. Energy Mater Sol. Cells. 2022. V. 238. P. 111581.
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2022.111581>
50. Aman A.W., Omar M.F., Samavati A., Krishnan G. A simple green synthesis of pure and sterling silver nanoparticles via pulsed laser ablation in deionized water: characterization and comparison // Phys Scr. 2022. V. 97. № 10. P. 105801.
<https://doi.org/10.1088/1402-4896/ac8b44>
51. Karsakova M., Shchedrina N., Karamyants A., Ponkratova E., Odintsova G., Zuev D. Eco-friendly approach for creation of resonant silicon nanoparticle colloids // Langmuir. 2023. V. 39. № 1. P. 204–210.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c02382>
52. Sajti C.L., Sattari R., Chichkov B.N., Barsikowski S. Gram scale synthesis of pure ceramic nanoparticles by laser ablation in liquid // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. № 6. P. 2421–2427.
<https://doi.org/10.1021/jp906960g>
53. Bärsch N., Jakobi J., Barsikows S. Pure colloidal metal and ceramic nanoparticles from high-power picosecond laser ablation in water and acetone // Nanotechnology. 2009. V. 20. № 44. P. 445603.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/44/445603>
54. Gökce B., Streubel R., Barcikowski S. Continuous multigram nanoparticle synthesis by high-power, high-repetition-rate ultrafast laser ablation in liquids // Opt. Lett. 2016. V. 41. № 7. P. 1486–1489.
<https://doi.org/10.1364/OL.41.001486>
55. Nastulyavichus A., Smirnov N., Kudryashov S. Quantitative evaluation of LAL productivity of colloidal nanomaterials: which laser pulsewidth is more productive, ergonomic and economic? // Chinese Physics B. 2022. V. 31. P. 077803.
<https://doi.org/10.1088/1674-1056/ac5602>
56. Nastulyavichus A.A., Kudryashov S.I., Smirnov N.A., Rudenko A.A., Kharin A.Y., Zayarny D.A., Ionin A.A. Nanosecond-laser plasma-mediated generation of colloidal solutions from silver films of variable thickness: colloidal optical density versus pre-determined ablated mass // Optics & Laser Technology. 2019. V. 111. P. 75–80.
<https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2018.09.038>
57. Krokhin O.N. High-temperature and plasma phenomena induced by laser radiation // Phys. High Energy Density. 1971. P. 278.
58. Kudryashov S.I., Samokhvalov A.A., Ageev E.I., Petrov A.A., Veiko V.P. Ultrasonic characterization of dry and wet nanosecond laser ablation of solids // Int. J. Heat Mass Transf. 2018. V. 127. P. 1095–1100.
<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.08.104>
59. Nastulyavichus A., Kudryashov S., Ionin A., Yushina Y., Semenova A., Gonchukov S. Focusing effects during ultrashort-pulse laser ablative generation of colloidal nanoparticles for antibacterial applications // Laser Phys Lett. 2022. V. 19. № 6. P. 065601.
<https://doi.org/10.1088/1612-202X/ac642e>
60. Saraeva I.N., Kudryashov S.I., Rudenko A.A., Zhilnikova M.I., Ivanov D.S., Zayarny D.A., Simakin A.V., Ionin A.A., Garcia M.E. Effect of fs/ps laser pulsewidth on ablation of metals and silicon in air and liquids, and on their nanoparticle yields // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 470. P. 1018–1034.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.11.199>
61. Amendola V., Meneghetti M. Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. V. 11. № 20. P. 3805–3821.
<https://doi.org/10.1039/B900654K>
62. Иногамов Н.А., Петров Ю.В., Хохлов В.А., Жаховский В.В. Лазерная абляция: физические представления и приложения (обзор) // Теплофизика высоких температур. 2020. Т. 58. № 4. С. 689–706.
<https://doi.org/10.31857/S0040364420040043>
63. Royon A., Petit Y., Richardson M., Canioni L. Femtosecond laser induced photochemistry in materials tailored with photosensitive agents // Opt. Mater. Express. 2011. V. 1 № 5. P. 866–882.
64. Kudryashov S.I., Samokhvalov A.A., Nastulyavichus A.A., Saraeva I.N., Mikhailovskii V.Y., Ionin A.A., Veiko V.P. Nanosecond-laser generation of nanoparticles in liquids: From ablation through bubble dynamics to nanoparticle yield // Materials. 2019. V. 12. № 4. P. 562.
<https://doi.org/10.3390/ma12040562>
65. Paul S., Kudryashov S.I., Lyon K., Allen S.D. Nanosecond-laser plasma-assisted ultradeep microdrilling of optically opaque and transparent solids // Journal of Applied Physics. 2007. V. 101. № 4. P. 043106.
<https://doi.org/10.1063/1.2434829>
66. Bulgakova N.M., Evtushenko A.B., Shukhov Y.G., Kudryashov S.I., Bulgakov A.V. Role of laser-induced plasma in ultradeep drilling of materials by nanosecond laser pulses // Appl. Surf. Sci. 2011. V. 257. № 24. P. 10876–10882.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.07.126>
67. Kudryashov S.I., Paul S., Lyon K., Allen S.D. Dynamics of laser-induced surface phase explosion in silicon // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98. № 25. P. 254102.
<https://doi.org/10.1063/1.3595328>

68. *Lam J., Lombard J., Dujardin C., Ledoux G., Merabia S., Amans D.* Dynamical study of bubble expansion following laser ablation in liquids // *Appl. Phys. Lett.* 2016. V. 108. № 7. P. 074104. <https://doi.org/10.1063/1.4942389>
69. *Ibrahimkutty S., Wagener P., Menzel A., Plech A., Barcikowski S.* Nanoparticle formation in a cavitation bubble after pulsed laser ablation in liquid studied with high time resolution small angle X-ray scattering // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 101. № 10. P. 103104. <https://doi.org/10.1063/1.4750250>
70. *Yan Z., Chrisey D.B.* Pulsed laser ablation in liquid for micro-/nanoparticle generation // *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 2012. V. 13. P. 204–223. <https://doi.org/10.1063/1.4750250>
71. *Letzel A., Santoro M., Frohleiks J., Ziefuß A.R., Reich S., Plech A., Gökce B.* How the re-irradiation of a single ablation spot affects cavitation bubble dynamics and nanoparticles properties in laser ablation in liquids // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 473. P. 828–837. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.025>
72. *Maciulevičius M., Vinčiūnas A., Brikas M., Butsen A., Tarasenko N., Račiukaitis G.* Pulsed-laser generation of gold nanoparticles with on-line surface plasmon resonance detection // *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 2013. V. 111. № 1. P. 289–295. <https://doi.org/10.1007/s00339-012-7535-9>
73. *Hamad A., Li L., Liu Z.* A comparison of the characteristics of nanosecond, picosecond and femtosecond lasers generated Ag, TiO₂ and Au nanoparticles in deionised water // *Appl. Phys. A.* 2015. V. 120. № 4. P. 1247–1260. <https://doi.org/10.1007/s00339-015-9326-6>
74. *Dittrich S., Streubel R., McDonnell C., Huber H.P., Barsikowski S., Gökce B.* Comparison of the productivity and ablation efficiency of different laser classes for laser ablation of gold in water and air // *Appl. Phys. A.* 2019. V. 125. № 6. P. 1–10. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2704-8>
75. *Khlebtsov B.N., Khlebtsov N.G.* On the measurement of gold nanoparticle sizes by the dynamic light scattering method // *Colloid Journal.* 2011. V. 73. № 1. P. 118–127. <https://doi.org/10.1134/S1061933X11010078>
76. *Ramos A.P.* Dynamic light scattering applied to nanoparticle characterization // *Nanocharacterization Techniques.* William Andrew Publishing, 2017. P. 99–110. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-49778-7.00004-7>
77. *Quik J.T., Stuart M.C., Wouterse M., Peijnenburg W., Hendriks A.J., van de Meent D.* Natural colloids are the dominant factor in the sedimentation of nanoparticles // *Environmental Toxicology and Chemistry.* 2012. V. 31. № 5. P. 1019–1022. <https://doi.org/10.1002/etc.1783>
78. *Vesarachanon S., Nikolov A., Wasan D.T.* Sedimentation in nano-colloidal dispersions: effects of collective interactions and particle charge // *Advances in Colloid and Interface Science.* 2007. V. 134. P. 268–278. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2007.04.026>
79. *Kabashin A.V., Meunier M.* Synthesis of colloidal nanoparticles during femtosecond laser ablation of gold in water // *J. Appl. Phys.* 2003. V. 94. № 12. P. 7941. <https://doi.org/10.1063/1.1626793>
80. *Mahdieh M.H., Fattahi B.* Size properties of colloidal nanoparticles produced by nanosecond pulsed laser ablation and studying the effects of liquid medium and laser fluence // *Appl. Surf. Sci.* 2015. V. 329. P. 47–57. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.12.069>
81. *Elsayed K.A., Imam H., Ahmed M.A., Ramadan R.* Effect of focusing conditions and laser parameters on the fabrication of gold nanoparticles via laser ablation in liquid // *Opt. Laser Technol.* 2013. V. 45. № 1. P. 495–502. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2012.06.004>
82. *Zhang D., Gökce B., Barcikowski S.* Laser synthesis and processing of colloids: fundamentals and applications // *Chem. Rev.* 2017. V. 117. № 5. P. 3990–4103. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00468>
83. *Nastulyavichus A., Kudryashov S., Ionin A., Gonchukov S.* Optimization of nanoparticle yield for biomedical applications at femto-, pico- and nanosecond laser ablation of thin gold films in water // *Laser Phys Lett.* 2022. V. 19. № 4. P. 045603. <https://doi.org/10.1088/1612-202X/ac581a>
84. *Couairon A., Mysyrowicz A.* Femtosecond filamentation in transparent media // *Phys. Rep.* 2007. V. 441. № 2–4. P. 47–189. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2006.12.005>
85. *Ionin A.A., Kudryashov S.I., Seleznev L.V.* Near-critical phase explosion promoting breakdown plasma ignition during laser ablation of graphite // *Physical Review E.* 2010. V. 82. № 1. P. 016404. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.82.016404>
86. *Zheng C., Shen H.* Understanding nonlinear optical phenomenon for underwater material ablation by ultrafast laser with high pulse energy // *Journal of Manufacturing Processes.* 2021. V. 70. P. 331–340. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2021.08.037>
87. *Fan C.H., Longtin J.P.* Modeling optical breakdown in dielectrics during ultrafast laser processing // *Applied optics.* 2001. V. 40. № 18. P. 3124–3131. <https://doi.org/10.1364/AO.40.003124>
88. *Riabinina D., Chaker M., Margot J.* Dependence of gold nanoparticle production on pulse duration by laser ablation in liquid media // *Nanotechnology.* 2012. V. 23. № 13. P. 135603. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/13/135603>
89. *Barcikowski S., Menendez-Manjon A., Chichkov B.* Generation of nanoparticle colloids by picosecond and femtosecond laser ablations in liquid flow // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 91. № 8. P. 083113. <https://doi.org/10.1063/1.2773937>
90. *Ionin A.A., Kudryashov S.I., Samokhin A.A.* Material surface ablation produced by ultrashort laser pulses // *Physics—Uspekhi.* 2017. V. 60. № 2. P. 149. <https://doi.org/10.3367/UFNe.2016.09.037974>
91. *Струлёва Е.В., Комаров П.С., Ашутков С.И.* Особенности абляции тантала при фемтосекундном лазерном воздействии // *Теплофизика высоких температур.* 2018. Т. 56. № 5. С. 672–676. <https://doi.org/10.31857/S004036440003357-6>
92. *Mazhukin V.I., Samokhin A.A., Demin M.M., Shapranov A.V.* Explosive boiling of metals upon irradiation by a nanosecond laser pulse // *Quantum Electronics.*

2014. V. 44. № 4. P. 283.
<https://doi.org/10.1070/QE2014v044n04ABEH015388>
93. *Boyd R.W., Shi Z., De Leon I.* The third-order nonlinear optical susceptibility of gold // *Optics Communications*. 2014. V. 326. P. 74–79.
<https://doi.org/10.1016/j.optcom.2014.03.005>
94. *Smirnov N.A., Kudryashov S.I., Danilov P.A., Rudenko A.A., Gakovic B., Milovanović D., Ionin A.A., Nastulyavichus A.A., Umanskaya S.F.* Microprocessing of a steel surface by single pulses of variable width // *Laser Phys. Lett.* 2019. V. 16. № 5. P. 056002.
<https://doi.org/10.1088/1612-202X/ab0c85>
95. *Danilov P.A., Ionin A.A., Kudryashov S.I., Rudenko A.A., Smirnov N.A., Porfirev A.P., Kuchmizhak A.A., Vitrik O.B., Kovalev M.S., Krasin G.K.* Femtosecond laser ablation of thin silver films in air and water under tight focusing // *Optical Materials Express*. 2020. V. 10. № 10. P. 2717–2722.
<https://doi.org/10.1364/OME.406054>
96. *Ionin A.A., Kudryashov S.I., Makarov S.V., Rudenko A.A., Saltuganov P.N., Seleznev L.V., Sinitsyn D.V., Sunchugasheva E.S.* Femtosecond laser fabrication of sub-diffraction nanoripples on wet Al surface in multi-filamentation regime: high optical harmonics effects? // *Appl. Surf. Sci.* 2014. V. 292. P. 678–681.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.032>
97. *Zhakhovskii V.V., Inogamov N.A., Petrov Y.V., Ashitkov S.I., Nishihara K.* Molecular dynamics simulation of femtosecond ablation and spallation with different interatomic potentials // *Appl. Surf. Sci.* 2009. V. 255. № 24. P. 9592–9596.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.04.082>
98. *Anisimov S.I., Zhakhovskii V.V., Inogamov N.A., Nishihara K., Petrov Y.V.* Simulation of the expansion of a crystal heated by an ultrashort laser pulse // *Appl. Surf. Sci.* 2007. V. 253. № 15. P. 6390–6393.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.01.031>
99. *Fipps C.R., Turner T.P., Harrison R.F., York G.W., Osborne W.Z., Anderson G.K., Corlis X.F., Haynes L.C., Steele H.S., Spicocchi K.C.* Impulse coupling to targets in vacuum by KrF, HF, and CO₂ single-pulse lasers // *J. Appl. Phys.* 1998. V. 64. № 3. P. 1083.
<https://doi.org/10.1063/1.341867>
100. *Kudryashov S.I., Zvorykin V.D.* Microscale nanosecond laser – induced optical breakdown in water // *Phys. Rev. E – Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.* 2008. V. 78. № 3. P. 036404.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.78.036404>
101. *Palik E.D.* Handbook of Optical Constants of Solids. V. 1 N.Y.: Academic Press, 2012.
102. *Nastulyavichus A., Kudryashov S., Tolordava E., Rudenko A., Kirilenko D., Gonchukov S., Ionin A.A., Yushina Y.* Generation of silver nanoparticles from thin films and their antibacterial properties // *Laser Phys Lett.* 2022. V. 19. № 7. P. 075603.
<https://doi.org/10.1088/1612-202X/ac7137>
103. *Chen Q., Ye Y., Liu J., Wu S., Li P., Liang C.* Stability evolution of ultrafine Ag nanoparticles prepared by laser ablation in liquids // *J. Colloid Interface Sci.* 2021. V. 585. P. 444–451.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.10.025>
104. *Zhang J., Claverie J., Chaker M., Ma D.* Colloidal metal nanoparticles prepared by laser ablation and their applications // *ChemPhysChem*. 2017. V. 18. № 9. P. 986–1006.
<https://doi.org/10.1002/cphc.201601220>
105. *Salavatov N.A., Bol'shakova A.V., Morozov V.N., Kolyvanova M.A., Isagulieva A.K., Dement'eva O.V.* Gold nanorods with functionalized organosilica shells: synthesis and prospects of application in tumor theranostics // *Colloid J.* 2022. V. 84. № 1. P. 93–99.
<https://doi.org/10.1134/S1061933X22010100>
106. *Kruchinin N.Y., Kucherenko M.G.* Molecular dynamics simulation of conformational rearrangements in polyelectrolyte macromolecules on the surface of a charged or polarized prolate spheroidal metal nanoparticle // *Colloid J.* 2021. V. 83. № 5. P. 591–604.
<https://doi.org/10.1134/S1061933X21050070>
107. *Dement'eva O.V., Matur V.A., Zaikin A.S., Salavatov N.A., Staltsov M.S., Rudoy V.M.* Octadecyltrimethylammonium bromide micelles as a template in the seedless synthesis of gold nanorods // *Colloid J.* 2022. V. 84. № 6. P. 689–695.
<https://doi.org/10.1134/S1061933X22600312>
108. *Petersen S., Barcikowski S.* Conjugation efficiency of laser-based bioconjugation of gold nanoparticles with nucleic acids // *J. Phys. Chem. C*. 2009. V. 113. № 46. P. 19830–19835.
<https://doi.org/10.1021/jp905962f>
109. *Kumar A., Goia D.V.* Preparation of concentrated stabilizer-free dispersions of uniform silver nanoparticles // *Polyhedron*. 2022. V. 219. P. 115804.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.115804>
110. *Hedberg J., Blomberg E., Odnevall Wallinder I.* In the search for nanospecific effects of dissolution of metallic nanoparticles at freshwater-like conditions: a critical review // *Environ. Sci. Technol.* 2019. V. 53. № 8. P. 4030–4044.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.8b05012>
111. *Labille J., Brant J.* Stability of nanoparticles in water // *Nanomedicine*. 2010. V. 5. № 6. P. 985–998.
<https://doi.org/10.2217/nnm.10.62>
112. *Boinovich L.B.* Long – range surface forces and their role in the progress of nanotechnology // *Usp. Khim.* 2007. V. 76. P. 510–528.
<https://doi.org/10.1070/RC2007v076n05ABEH003692>
113. *Boinovich L.B.* DLVO forces in thin liquid films beyond the conventional DLVO theory // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2010. V. 15. P. 297–302.
<https://doi.org/10.1016/j.cocis.2010.05.003>
114. *Boinovich L.B., Emelyanenko A.M.* Forces due to dynamic structure in thin liquid films // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2002. V. 96. P. 37–58.
[https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(01\)00074-4](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(01)00074-4)
115. *Kuznetsova E.V., Kuznetsov N.M., Kalinin K.T., Lebedev-Stepanov P.V., Novikov A.A., Chvalun S.N.* The role of integrated approach in the determination of nanoparticle sizes in dispersions // *Colloid J.* 2022. V. 84. P. 704–714.
<https://doi.org/10.1134/S1061933X22600348>
116. *Fathima R., Mujeeb A.* Laser induced synthesis and concentration dependent thermo-optical properties of silver–gold alloy nanoparticles // *Materials Research*

- Express. 2018. V. 5. № 12. P. 125011.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/aae19c>
117. *Merk V., Rehbock C., Becker F., Hagemann U., Nienhaus H., Barcikowski S.* *In situ* non-DLVO stabilization of surfactant-free, plasmonic gold nanoparticles: Effect of Hofmeister's anions // *Langmuir*. 2014. V. 30. № 15. P. 4213–4222.
<https://doi.org/10.1021/la404556a>
 118. *Zhang J., Riabinina D., Chaker M., Ma D.* Significant stability enhancement of gold colloids via nanosecond laser irradiation // *Adv. Sci. Lett.* 2011. V. 4. P. 59–64.
<https://doi.org/10.1166/asl.2011.1199>
 119. *Lapenna A., Dell'Aglio M., Palazzo G., Mallardi A.* "Naked" gold nanoparticles as colorimetric reporters for biogenic amine detection // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2020. V. 600. P. 124903.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124903>
 120. *Dell'Aglio M., De Giacomo A.* Plasma charging effect on the nanoparticles releasing from the cavitation bubble to the solution during nanosecond pulsed laser ablation in liquid // *Appl. Surf. Sci.* 2020. V. 515. P. 146031.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146031>
 121. *Palazzo G., Valenza G., Dell'Aglio M., De Giacomo A.* On the stability of gold nanoparticles synthesized by laser ablation in liquids // *J. Colloid Interface Sci.* 2016. V. 489. P. 47–56.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.09.017>
 122. *Mateos H., Picca R.A., Mallardi A., Dell'Aglio M., De Giacomo A., Cioffi N., Palazzo G.* Effect of the surface chemical composition and of added metal cation concentration on the stability of metal nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in water // *Appl. Sci.* 2020. V. 10. № 12. P. 4169.
<https://doi.org/10.3390/app10124169>
 123. *Muto H., Yamada K., Miyajima K., Mafune F.* Estimation of surface oxide on surfactant-free gold nanoparticles laser-ablated in water // *J. Phys. Chem. C*. 2007. V. 111. № 46. P. 17221–17226.
<https://doi.org/10.1021/jp075582m>
 124. *Sylvestre J.P., Poulin S., Kabashin A.V., Sacher E., Meunier M., Luong J.H.T.* Surface chemistry of gold nanoparticles produced by laser ablation in aqueous media // *J. Phys. Chem. B*. 2004. V. 108. № 43. P. 16864–16869.
<https://doi.org/10.1021/jp047134+>
 125. *De Anda Villa M., Gaudin J., Amans D., Boudjada F., Bozek J., Evaristo Grisenti R., Lamour E., Laurens G., Macé S., Nicolas C., Papagiannouli I., Patanen M., Prigent C., Robert E., Steydli S., Trassinelli M., Vernhet D., Lévy A.* Assessing the surface oxidation state of free-standing gold nanoparticles produced by laser ablation // *Langmuir*. 2019. V. 35. P. 11859–11871.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b02159>
 126. *Dell'Aglio M., Motto-Ros V., Pelascini F., Gornushkin I.B., De Giacomo A.* Investigation on the material in the plasma phase by high temporally and spectrally resolved emission imaging during pulsed laser ablation in liquid (PLAL) for NPs production and consequent considerations on NPs formation // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2019. V. 28. P. 085017.
<https://doi.org/10.1088/1361-6595/ab369b>
 127. *Emelyanenko K.A., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B.* Van der Waals forces in free and wetting liquid films // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2019. V. 269. P. 357–369.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.04.013>
 128. *Liu J., Hurt R.H.* Ion release kinetics and particle persistence in aqueous nano-silver colloids // *Environ. Sci. Technol.* 2010. V. 44. P. 2169–2175.
<https://doi.org/10.1021/es9035557>
 129. *Ma R., Levard C., Marinakos S.M., Cheng Y., Liu J., Michel F.M., Brown G.E., Lowry G.V.* Size-controlled dissolution of organic-coated silver nanoparticles // *Environ. Sci. Technol.* 2012. V. 46. P. 752–759.
<https://doi.org/10.1021/es201686j>
 130. *Levard C., Hotze E.M., Lowry G.V., Brown G.E.* Environmental transformations of silver nanoparticles: impact on stability and toxicity // *Environ. Sci. Technol.* 2012. V. 46. P. 6900–6914.
<https://doi.org/10.1021/es2037405>
 131. *Khan I., Saeed K., Khan I.* Nanoparticles: properties, applications and toxicities // *Arab. J. Chem.* 2019. V. 12. № 7. P. 908–931.
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>
 132. *Khlebtsov N., Dykman L.* Biodistribution and toxicity of engineered gold nanoparticles: a review of *in vitro* and *in vivo* studies // *Chem. Soc. Rev.* 2011 V. 40. № 3. P. 1647–1671.
<https://doi.org/10.1039/c0cs00018c>
 133. *Avellan A., Simonin M., McGivney E., Bossa N., Spielman–Sun E., Rocca J.D., Bernhardt E.S., Geitner N.K., Unrine J.M., Wiesner M.R., Lowry G.V.* Gold nanoparticle biodissolution by a freshwater macrophyte and its associated microbiome // *Nature Nanotechnology*. 2018. V. 13. P. 1072–1077.
<https://doi.org/10.1038/s41565-018-0231-y>
 134. *Derjaguin B.V., Churaev N.V., Muller V.M.* *Surface Forces*. New York: Consultants Bureau, 1987.
 135. *Derjaguin B.V., Landau L.D.* Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes // *Acta Physicochim. URSS*. 1941. V. 14. P. 633–660.
[https://doi.org/10.1016/0079-6816\(93\)90013-L](https://doi.org/10.1016/0079-6816(93)90013-L)
 136. *Churaev N.V., Sergeeva I.P., Sobolev V.D., Ulberg D.E.* Electrokinetic study of polymer surfaces // *J. Colloid Interface Sci.* 1992. V. 151. P. 490–497.
[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(92\)90496-9](https://doi.org/10.1016/0021-9797(92)90496-9)
 137. *Brown M.A., Goel A., Abbas Z.* Effect of electrolyte concentration on the Stern layer thickness at a charged interface // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55. P. 3790–3794.
<https://doi.org/10.1002/anie.201512025>

Посвящается светлой памяти
Юрия Павловича Топорова
(23.09.1930–07.04.2022)

О ВРЕМЕННЫХ ВАРИАЦИЯХ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК БИНАРНЫХ МИКРОПОРОШКОВЫХ СМЕСЕЙ, ОБРАБАТЫВАЕМЫХ В ШАРОВОЙ ПЛАНЕТАРНОЙ МЕЛЬНИЦЕ

© 2023 г. В. И. Савенко*

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

**e-mail: visavenko@rambler.ru*

Поступила в редакцию 21.11.2022 г.

После доработки 10.01.2023 г.

Принята к публикации 11.01.2023 г.

Экспериментально определены интегральные и дифференциальные функции распределения частиц по размерам для двухкомпонентных микропоршковых смесей стехиометрических составов: поликристаллических алюминия, никеля, титана и аморфного бора, механически обработанных в шаровой планетарной мельнице при различных временных условиях процесса. Проанализировано влияние длительности механообработки вышеуказанных смесей на математическую форму найденных функций распределения. Показано, что во всех рассмотренных случаях эти функции могут быть представлены в логарифмически нормальном виде. Определены наиболее информативные статистические характеристики (моменты) указанных функций. Выявлены зависимости этих характеристик от длительности механообработки смесей. В рамках приближения, основанного на использовании обобщенных динамически-стохастических уравнений типа Ланжевена, предложена кинетическая модель процесса механической обработки металлических и неметаллических микропоршковых смесей в планетарных мельницах. Модель позволяет в первом приближении описать временную эволюцию фракционного состава смесей в процессе их механообработки, а также фиксировать темпоральные вариации основных статистических характеристик соответствующих функций распределения в этом процессе.

Ключевые слова: металлические микропорошки, логарифмически нормальные функции распределения микрочастиц по размерам, гранулометрические характеристики двухкомпонентных порошковых систем, кинетические уравнения Ланжевена

DOI: 10.31857/S0023291222600626, EDN: UTXFMA

ВВЕДЕНИЕ

Механическая обработка (измельчение и/или механическое легирование) многокомпонентных микропорошков в мельницах различного типа является необходимой стадией получения энергетически насыщенных горючих композитов, применяемых в аэрокосмических технологиях [1–11]. Для оптимизации их промышленного производства требуется знание основных механизмов механообработки, которое должно воплощаться в конкретных кинетических моделях процесса. Однако вплоть до недавнего времени эта тематика не была представлена должным образом в исследовательских работах и практически отсутствовала в научной литературе соответствующего направле-

ния. Исключение составляет цикл работ В.П. Малышева и А.М. Макашевой с сотрудниками (см. статьи [12, 13] и ссылки в них на собственные работы группы). В этих статьях изложены результаты разработки вероятностно-статистической модели кинетики процесса измельчения руд, обладающей прогностическими возможностями. Такая модель позволяет успешно предсказывать временные изменения фракционного состава ансамбля упруго-хрупких частиц при их механообработке в мельницах различного типа. Однако физико-механические характеристики обрабатываемого материала, а, следовательно, и вероятностные параметры, определяющие гранулометрический состав отдельных фракций и межфракционные переходы

в ансамбле частиц, предполагаются в данной модели не зависящими от времени механического воздействия. Такая модель не применима для описания процесса механической обработки металлических порошков, который включает пластическую моду изменения формы частиц. Влияние этой моды на процесс механообработки порошка зачастую приводит к заметному изменению физико-механических характеристик материала частиц в этом процессе. Преодолению этих ограничений посвящены работы [14, 15], недавно опубликованные в Коллоидном журнале. В этих работах были подробно изложены проблемы, связанные с анализом механизмов временной эволюции гранулометрических характеристик *однокомпонентных* металлических микропорошков при их механической обработке в шаровых планетарных мельницах. Там же были представлены кинетические модели процесса механообработки таких микропорошков, приспособленные для изучения временной эволюции их гранулометрических характеристик. Модели базировались на использовании обобщенного стохастически-динамического уравнения Ланжевена [16–18].

В данном сообщении приведены результаты статистического анализа основных гранулометрических характеристик наиболее типичных микропорошковых *двухкомпонентных* смесей “металл/металл” и “металл/неметалл”, обрабатываемых в шаровых планетарных мельницах при различных временных условиях процесса. Анализ выполнен в рамках вышеупомянутой динамически-статистической модели процессов, наблюдающихся при механообработке микропорошков в шаровых планетарных мельницах.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА

В экспериментах исследовали поведение микропорошковых смесей стехиометрического состава: Al–2В, Al–Ni, Ti–2В, а также однокомпонентного микропорошка Ni. Для их приготовления использовали поликристаллические микропорошки промышленного производства: алюминий сферический дисперсный АСД-4 (ТУ 1791-007-49421776-2011, средний объемно-взвешенный линейный размер (диаметр) частиц – $d_{v0} = 9–15$ мкм), порошок никелевый карбонильный, ПНК-УТЗ (ГОСТ 9722-97, $d_{v0} = 8–12$ мкм), порошок титана мелкий: ПТМ-1 (ТУ 14-22-57-92, $d_{v0} = 50–60$ мкм) и аморфный бор: Б-99В (ТУ 1-92-154-90, $d_{v0} = 2–6$ мкм). Подробные характеристики этих микропорошков приведены в работе [14].

Механообработка предварительно подготовленных порошковых смесей проводилась в лабораторной планетарно-центральной шаровой мельнице АГО-2У с водяным охлаждением. Конструктивно-технические, энергосиловые, физико-химические и временные показатели процесса механообработки подробно описаны в работах [14, 15].

В качестве размольной среды использовали предварительно очищенный неполярный гексан (ГОСТ Р 52531-2006, концентрация не менее 99.99 мас. %).

Гранулометрические характеристики микропорошковых смесей определяли на жидкофазном (в среде пропанола) лазерном дифрактометрическом гранулометре высокого разрешения Microtrac S3500 в соответствии с общей методикой, подробно изложенной в [19–21]. Анализатор был снабжен пакетом стандартных компьютерных программ, входящих в обязательном порядке в комплект поставки прибора. Эти программы позволяли в рамках теории Ми [22] по первичным экспериментальным данным (т.е. по углу отклонения и интенсивности дифрагированных лучей) рассчитывать в автоматическом режиме интегральные и дифференциальные функции распределения микропорошковых частиц по размерам, а также начальные и центральные моменты дифференциальных функций распределения. Таким образом, первичными экспериментальными данными являлись представленные в выходном интерфейсе гранулометра цифровые таблицы с тремя входами: значениями размеров микрочастиц и соответствующими им значениями интегральной и дифференциальной функций распределения частиц по размерам. Одновременно там же размещались в виде отдельных таблиц рассчитанные с помощью тех же компьютерных программ численные значения начальных и центральных моментов дифференциальных функций распределения. На основе этой цифровой базы в этом же интерфейсе строились изображения интегральной и дифференциальной функций распределения. Следует подчеркнуть, что для получения вышеупомянутых числовых и графических данных знание конкретной математической формы функций распределения, и, тем более, значений числовых параметров, входящих в эту форму, не требуется.

Коэффициенты вариации численных значений указанных характеристик не превышали 2–4%.

Для идентификации вида полученных в экспериментах функций распределения проводили их сопоставление со стандартными двухпараметрическими интегральными функциями распределения микрочастиц по размерам логарифмически нормального вида $LN(x, \mu, \sigma^2)$ [23]:

$$LN(x, \mu, \sigma^2) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_0^x \frac{1}{y} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln y - \mu}{\sigma}\right)^2\right] dy = \quad (1)$$

$$= \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{Erf}\left[\frac{\ln(x) - \mu}{\sigma\sqrt{2}}\right]$$

со случайной безразмерной переменной $x > 0$, количественно характеризующей индивидуальную микрочастицу (ее относительный объем v/v_0 , или относительный диаметр d_v/d_{v0}). (Здесь величины

v_0 и d_0 – заранее выбранные масштабирующие единицы объема и диаметра микрочастицы). Интегральная функция (1) по определению [23] имеет два безразмерных параметра: $-\infty < \mu < \infty$ и $\sigma > 0$. Здесь следует еще раз подчеркнуть, что для доказательства принадлежности полученной в конкретном эксперименте интегральной функции (1) к определенному классу этих функций, предварительное знание вышеуказанных ее параметров не требуется.

Для дополнительной количественной характеристики результатов механообработки наряду с интегральной функцией (1) использовали сопряженную с ней дифференциальную функцию $\ln N(x, \mu, \sigma^2)$ (плотность вероятности значе- ний переменной x такого распределения):

$$\ln N(x, \mu, \sigma^2) = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(\ln x - \mu)^2 / 2\sigma^2} \quad (2)$$

Для каждой исследованной порошковой пробы с помощью вышеупомянутого пакета компьютерных программ определяли временные зависимости моментов функции (2), количественно связанные с параметрами $\mu(t)$ и $\sigma(t)$ следующими соотношениями. Для выборочного (т.е. определенного с помощью выборки, содержащей n экспериментальных значений функции распределения) среднего объемно-взвешенного диаметра:

$$\langle d_v(t) \rangle \equiv mv(t) = E[4, 3] = \left\{ \sum_i^n d_i^4(t) \right\} / \left\{ \sum_i^n d_i^3(t) \right\} = \exp[\mu(t) + 0.5\sigma^2(t)].$$

Для среднего поверхностно-взвешенного диаметра:

$$\langle d_s(t) \rangle \equiv ma(t) = \langle d_s(t) \rangle \equiv ma(t) = E[3, 2] = \left\{ \sum_i^n d_i^3(t) \right\} / \left\{ \sum_i^n d_i^2(t) \right\}.$$

Для среднего численно-взвешенного диаметра:

$$\langle d_n(t) \rangle \equiv mn(t) = E[2, 1] = \left\{ \sum_i^n d_i^2(t) \right\} / \left\{ \sum_i^n d_i^1(t) \right\}.$$

Для стандартного среднеквадратичного отклонения $sd(t) = [D(t)]^{0.5}$, где $D(t) = \sum_i^n (d_i - E[d_i])^2 / n = \{ \exp[\sigma^2(t)] - 1 \} \exp[2\mu(t) + \sigma^2(t)]$ – дисперсия (variance) функции распределения [23]. При помощи соответствующих компьютерных программ вычисляли также временные зависимости среднего значения удельной поверхности микропорошковых частиц $Cs(t)$ [м²/м³], безразмерных медианы распределения (или 0.5-квантиля выборки): $Dia(t) = \exp[\mu(t)]$ и его моды $Md(t) = \exp[\mu(t) - \sigma^2(t)]$. Наряду с этими характеристиками оценивали значения центральных моментов более высокого порядка: коэффициента асимметрии функции распределения $Ski[x(t)] \equiv E\{[x(t) - \langle x(t) \rangle]^3 / D^{3/2}[x(t)]\}$ и ее эксцесса $Kg[x(t)] \equiv E\{[x(t) - \langle x(t) \rangle]^4 / (D^2(t))\} - 3$. (Здесь символы $E[\dots]$ и $E\{\dots\}$ обозначают операцию усреднения по аргументу). Начальные мо-

менты k -того порядка указанных функций распределения рассчитывали по общей формуле: $E[x^k(t)] = \exp[k\mu(t) + 0.5k^2\sigma^2(t)]$, $k \in \{N\}$.

При условии, что функции распределения частиц по размерам действительно имеют логнормальный вид, знание комплекса вышеупомянутых выборочных моментов позволяет получить достаточно точные численные значения параметров μ и σ этих функций без применения для этой цели регрессионного анализа, в частности, метода наименьших квадратов (МНК, least squares method – LSM).

При разложении бимодальных функций распределения на парциальные одномодальные декомпозиции и при последующей параметризации последних использовали программу Fityk [24].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

При первичном анализе массива полученных экспериментальных данных проводили сопоставление их интервального ранжированного статистического ряда (выборки) с соответствующим рядом значений стандартной интегральной функции распределения (1). В качестве типичных примеров на рис. 1–3 представлены зафиксированные в статистических экспериментах ранжированные выборки, соответствующие интегральным функциям распределения микрочастиц по их объемно-взвешенным линейным размерам $d_v = xd_{v0}$ [мкм] для исходных смесей Al–Ni, Al–2В и Ti–2В, а также для этих же смесей, механически обработанных в размольной среде чистого гексана при разных временных интервалах обработки. Графики на рисунках построены в функциональных координатах, спрямляющих функции распределения типа (1) независимо от конкретных значений параметров μ и σ этих функций (подробнее см. [25, 26]). Среднеквадратичная ошибка измерений (mean squared error – MSE) не превышала размеров экспериментальных точек на указанных графиках.

Приведенные на рис. 1–3 примеры свидетельствуют о достаточно высокой близости найденных функций распределения к логнормальной группе. Графоаналитическая обработка этих данных показывает, что общая математическая форма и структура соответствующих функций распределения в любом из рассмотренных случаев практически не изменяется. В результате механообработки двухкомпонентных порошковых смесей может изменяться лишь количество мод (Md) на графиках и их значения, наклон прямолинейной графической линии (функционально зависящий от дисперсии распределения D), значение медианы Dia, а также средние значения линейных размеров микрочастиц $\langle d \rangle$, или их объемов $\langle v \rangle$. На непротиворечивости гипотезы о логнормальности соответствующих функций распределения полученным экспериментальным данным указывают рассчитанные для каждого конкретного случая значения критери-

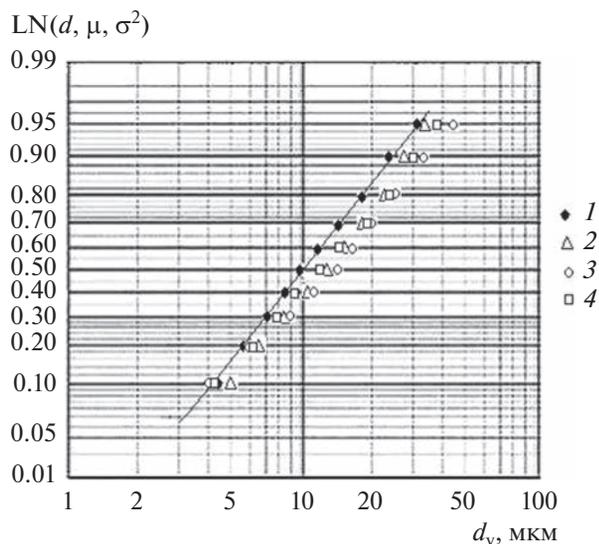


Рис. 1. Интегральные функции распределения $\text{LN}(d_v, \mu, \sigma^2)$ смесей микропорошковых частиц Al–Ni по их объемно-взвешенным линейным размерам d_v : для необработанной смеси (1) и после ее механообработки в гексане в течение 7 мин (2), 15 мин (3) и 21 мин (4).

ев согласия Колмогорова и χ^2 -Пирсона при уровне значимости 0.05 [27–31].

Обобщая сказанное, можно заключить, что варьирование длительности эксперимента может сводиться лишь к его влиянию на параметры функций распределения $\mu(t)$ и $\sigma(t)$, или, согласно приведенным выше определениям, на их статистические характеристики – начальные и центральные моменты разного порядка.

Рассчитанные по экспериментальным данным временные зависимости вышеперечисленных статистических характеристик для выбранных смесей при некоторых конкретных вариантах их испытаний приведены на рис. 4–6. Среднеквадратичная ошибка экспериментально-расчетных данных, приведенных на графиках вышеперечисленных, а также всех последующих рисунков данной статьи, не превышала размеров экспериментальных точек, показанных на этих графиках.

Приведенные на рис. 4–6 графики свидетельствуют о большом разнообразии временного поведения гранулометрических характеристик исследованных микропорошковых смесей. В процессе их механообработки возможны: агломерация микрочастиц (рис. 4), их измельчение (рис. 5), или колебательный режим (рис. 6) временного изменения статистических характеристик функций распределения (2). Следует также отметить достаточно высокие значения коэффициентов асимметрии S_{ki} и эксцесса K_g полученных распределений, которые для одномодальных функций $\ln N(d_v, \mu, \sigma^2)$, построенных в логарифмическом масштабе аргумента d_v , должны быть близки к нулю. Существенно ненулевые их значения свидетельствуют о композицион-

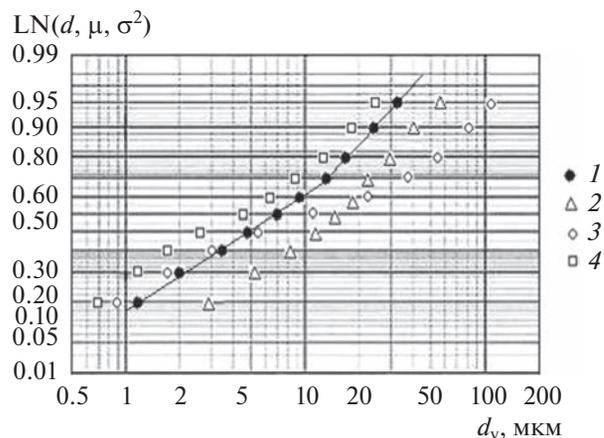


Рис. 2. Интегральные функции распределения $\text{LN}(d_v, \mu, \sigma^2)$ смесей микропорошковых частиц Ti–2B по их объемно-взвешенным линейным размерам d_v : для необработанной смеси (1) и после ее механообработки в гексане в течение 7 мин (2), 15 мин (3) и 21 мин (4).

ном (би- или полимодальном) характере найденных функций распределения. Кроме того, сопоставление экспериментальных зависимостей, приведенных на рис. 4–6, с результатами временного гранулометрического анализа однокомпонентных микропорошков тех же металлов и бора (см. [14, 15]) показывает, что временные зависимости статистических характеристик двухкомпонентных смесей могут существенно отличаться от характеристик, полученных для однокомпонентных микропорошков.

Для объяснения и/или предсказания темпорального поведения гранулометрических характеристик микропорошковых смесей при их меха-

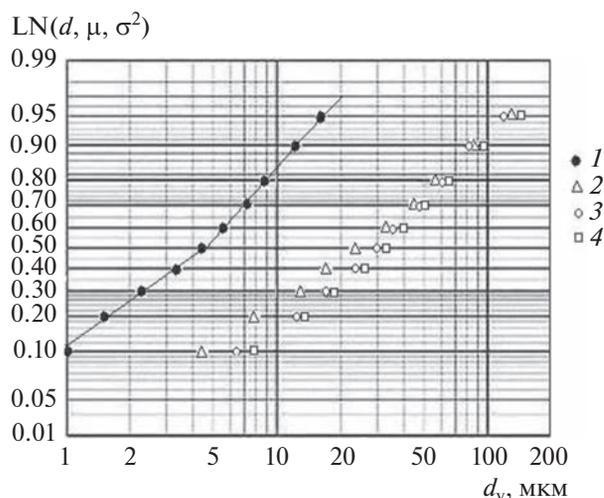


Рис. 3. Интегральные функции распределения $\text{LN}(d_v, \mu, \sigma^2)$ смесей микропорошковых частиц Al–2B по их объемно-взвешенным линейным размерам d_v : для необработанной смеси (1) и после ее механообработки в гексане в течение 7 мин (2), 15 мин (3) и 21 мин (4).

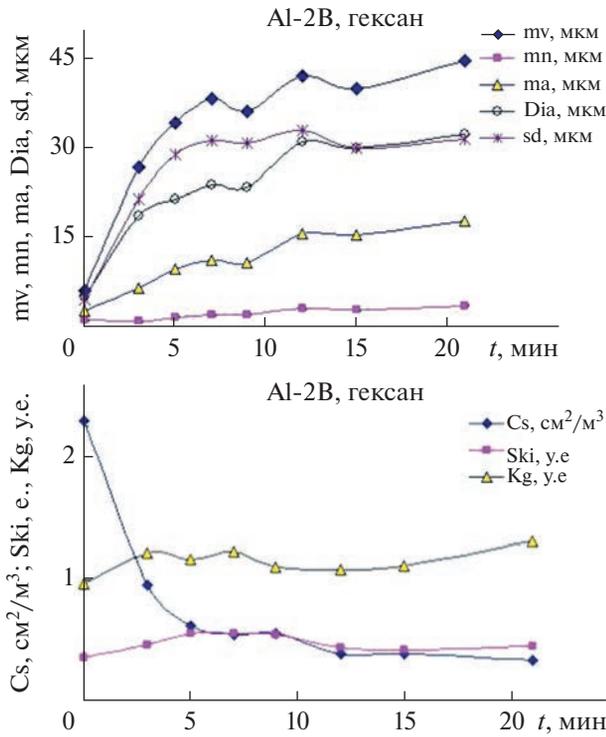


Рис. 4. Временные зависимости основных статистических характеристик функции (2) для смеси Al-2B при ее механообработке в гексане.

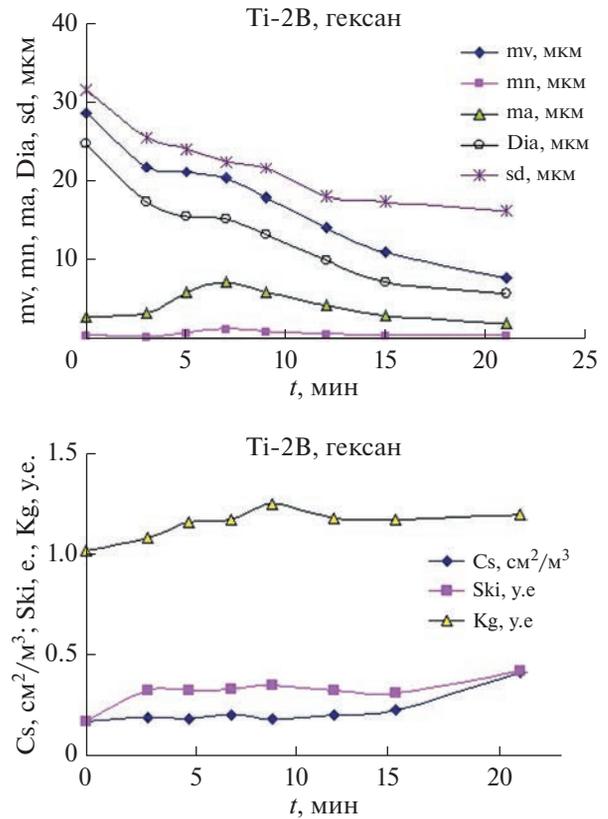


Рис. 5. Временные зависимости основных статистических характеристик функции (2) для смеси Ti-2B при ее механообработке в гексане.

нообработке в шаровых мельницах необходимо построить кинетическую модель соответствующего процесса.

Разработка физико-математической (кинетической) модели процесса

В работе [14] для математического описания скорости изменения объема $v(t)$ произвольно выбранной порошковой микрочастицы от времени механообработки t было предложено **обобщенное** (включающее нелинейное слагаемое) динамически-стохастическое уравнение типа Ланжевена. Его масштабно-инвариантная форма в безразмерных объемных $u(\tau) = v(\tau)/v_0$ и временных $\tau = v_0 t$ переменных имеет следующий вид:

$$du(\tau)/d\tau = \alpha qu(\tau) + b[u(\tau)]^{2/3} + \beta \Delta u(\tau). \quad (3)$$

Здесь v_0 – объем некоторой случайно выбранной порошковой микрочастицы перед механообработкой (т.е. при $\tau = 0$), $u(\tau)$ – ее объем в момент времени τ , а v_0 – частота вращения цилиндрических контейнеров, содержащих мелющие шары и микропорошковый материал, вокруг своих осей. Первый член кинетического уравнения (3) – $du/d\tau$, представляет собой скорость изменения относительного объема $u(\tau)$ любой заданной порошковой микрочастицы в момент времени τ . Второй, динамический член уравнения (3) – $\alpha qu(\tau)$, описывает

непосредственное ударно-контактное воздействие инструмента (шара) на микрочастицу объемом $u(\tau)$ в тот же самый момент времени τ . Третий, ударно-когезионный член – $b[u(\tau)]^{2/3}$ связан с процессом когезии (по другой терминологии – с процессом коагуляции, т.е. с взаимным слипанием), рассматриваемой микрочастицы объемом $u(\tau)$ с окружающими ее порошковыми микрочастицами под влиянием ударной волны, возникающей вследствие воздействия инструмента (шаров) на порошковую смесь. При этом учитывается влияние лишь той волны, которая проходит в момент времени τ в области локализации данной частицы.

Наконец, последний член – $\Delta u(\tau)$, является стохастической характеристикой флуктуационного изменения объема рассматриваемой микрочастицы в тот же самый момент (τ). Для обобщенного винеровского процесса этот член имеет следующий вид $\Delta u(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(\zeta)\delta(\zeta - \tau)d\zeta = \text{sign}\Phi_0(\tau)|\Phi_0|$, где $|\Phi_0|$ – не зависящая от времени τ безразмерная интенсивность ланжевенского источника (или ланжевенская “сила”). Она количественно характеризует флуктуационный процесс изменения объема анализируемой микрочастицы, происходящий в выделенный момент времени τ при уча-

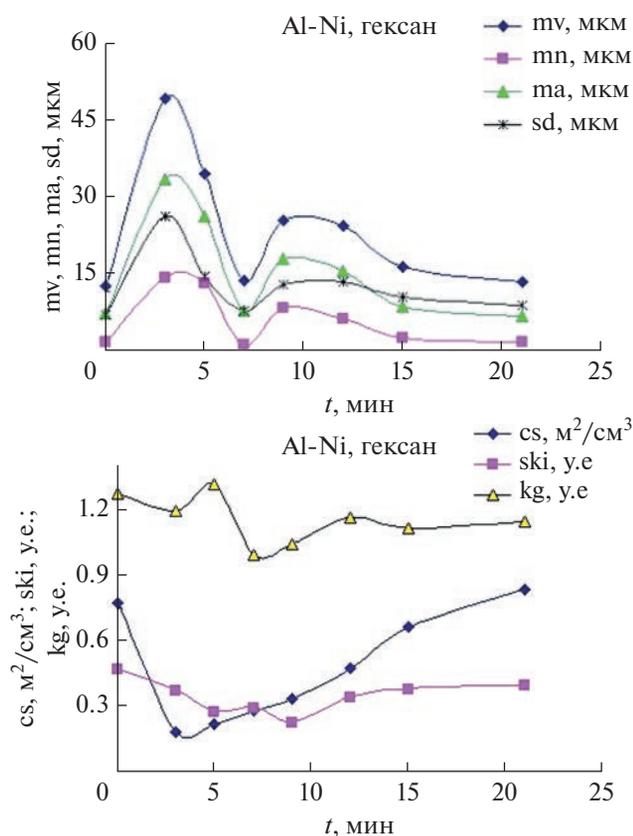


Рис. 6. Временные зависимости основных статистических характеристик функции (2) для смеси Al–Ni при ее механообработке в гексане.

стии микрочастиц, окружающих ее в этот момент времени. (Напомним здесь, что определение обобщенного винеровского процесса для знакопеременной случайной функции $\Delta u(\tau)$ состоит из двух соотношений. Первое соотношение обнуляет ее среднее по времени τ значение: $\langle \Delta u(\tau) \rangle_\tau = 0$ благодаря равновероятной смене знака функции $\Phi_0(\tau)$. Второе соотношение задает ее корреляционную характеристику: $[\langle \Delta u(\tau_1) \Delta u_i(\tau_2) \rangle]^{1/2} = \pm |\Phi_0| \delta(\tau_1 - \tau_2)$ (подробнее см. [14, 15], а также [16–18]).

Коэффициентами уравнения (3) являются следующие безразмерные комплексы и критерии подобия: комплекс $\alpha = Mv_1/mv_0 > 0$ и критерий Иоффе–Давиденкова–Фридмана (ИДФ): $q = f(\tau_s/\tau_f) = (1 - \tau_s/\tau_f)$. В этих выражениях величины M и m , это, соответственно, общая масса мелющих шаров, находящихся в рабочем объеме контейнера и масса находящейся в этом объеме обрабатываемой порошковой пробы; v_1 — частота успешного квазирегулярного ударного воздействия инструмента (шаров) на выбранную микрочастицу; τ_s — предел текучести материала микрочастицы; τ_f — предел его прочности. Напомним здесь, что знак q определяет характер деформационного изменения объема микрочастицы при механообработке — его умень-

шение из-за вязко-хрупкого (усталостного) разрушения материала микрочастицы (при $q < 0$), или, наоборот — его микропластическое наращивание благодаря коагуляции данной микрочастицы с соседними микрочастицами (при $q > 0$).

Входящие в уравнение (3) в виде коэффициентов комплекс b и симплекс β также являются критериями подобия процесса механообработки микропорошка и выражаются, соответственно, в виде $b = [v_2\gamma/(\lambda v_{0i}^{1/3}v_0)] > 0$ и $\beta = (v_3/v_0) > 0$. Здесь v_2 — частота результативных взаимных столкновений двух индивидуальных микрочастиц между собой в результате квазирегулярного воздействия инструмента; γ — поверхностная энергия материала микрочастицы; λ — нормирующий множитель, характеризующий максимально возможную энергонасыщенность упругого контакта пары микрочастиц, его размерность — $[Н/м^2]$; v_3 — основная частота в частотном спектре стохастического (флуктуационного) взаимодействия выбранной микрочастицы с окружающими ее микрочастицами ансамбля.

Очевидно, что для успешного решения сформулированной выше задачи кинетическое уравнение процесса механообработки однокомпонентных микропорошков (3) следует обобщить на случай, когда механообработке подвергается порошковая смесь, состоящая из N индивидуальных компонентов (ансамблей микрочастиц). Оставаясь в рамках динамическо-стохастического подхода [14, 15], процесс механообработки при таком обобщении можно описать системой, состоящей из N дифференциальных уравнений 1-ого порядка, каждое из которых, вдобавок к двум первым — собственно динамическому и когезионно-динамическому членам, содержит $N-1$ нелинейных квазидинамических перекрестных (адгезионных) члена, учитывающих динамику взаимного влияния компонент смеси на результаты процесса, а также $2N$ стохастических ланжевеновских слагаемых. Очевидно, что для анализа временного поведения статистических характеристик соответствующих функций распределения необходимо, прежде всего, найти решения этой системы. Однако из-за существенной нелинейности уравнений такой системы нахождение ее решений в общем случае представляет значительные трудности.

В качестве простейшего примера математической формулировки поставленной задачи и поиска ее решений ограничимся далее рассмотрением случая механообработки **двухкомпонентной** микропорошковой смеси. В этом случае система должна описывать временные изменения гранулометрических характеристик (объемов, или приведенных диаметров) любой пары микрочастиц, принадлежащих как к однотипным, так и разнотипным компонентам — составляющим смеси. Такая система состоит из двух дифференциальных уравнений ланжевеновского типа и в безразмерных объемных переменных $u_i(\tau)$, ($i = 1, 2$) имеет следующий вид:

$$\left. \begin{aligned} \dot{u}_1 &= \alpha q_1 u_1 + b_{11} u_1^{2/3} + b_{12} (u_1 u_2)^{1/3} \\ &+ c_{11} \Phi_{11}^0 + c_{12} \Phi_{12}^0 \\ \dot{u}_2 &= \alpha q_2 u_2 + b_{22} u_2^{2/3} + b_{21} (u_2 u_1)^{1/3} \\ &+ c_{22} \Phi_{22}^0 + c_{21} \Phi_{21}^0 \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Здесь $q_i = (1 - \tau_{si}/\tau_{fi})$ – по-прежнему критерий ИДФ(q_i), знак которого зависит от соотношения предельных характеристик пластичности (τ_{si}) и пластично-хрупкой прочности (τ_{fi}) материала порошковых микрочастиц i -того сорта. Безразмерные коэффициенты – комплексы $b_{ii} = (v_2/2v_0)(\gamma_i/\lambda_i v_{0i}^{1/3}) > 0$ являются частотно-энергетической характеристикой успешных (с частотой v_2) актов взаимной ударной когезии микрочастиц, принадлежащих одной и той же i -той компоненте порошковой смеси и реализующихся при периодических (с частотой v_0) ударных воздействиях инструмента. Безразмерные комплексы $b_{ij} = (v_3/2v_0)[(\gamma_i \gamma_j - \gamma_{ij}^2)/(\lambda_i \lambda_j)]^{0.5} [v_{0j}/(v_{0i})^2]^{1/3} > 0$ – это перекрёстные частотно-энергетические коэффициенты, характеризующие успешное (с частотой v_3) взаимное ударно-адгезионное взаимодействие микрочастиц, принадлежащих к разным компонентам i и j смеси ($i \neq j$); γ_{ij} – межфазная энергия, характеризующая энергонасыщенность поверхности взаимного контакта таких микрочастиц. Наконец, стохастические коэффициенты – симплексы $c_{ii} = v_4/v_0 > 0$ определяют относительные частоты результативных флуктуационных

столкновений микрочастиц i -того ансамбля между собой, а симплексы $c_{ij} = (v_5/v_0)(v_{0j}/v_{0i})^2 > 0$ являются объемно нормированными коэффициентами, определяющими результативные флуктуационные столкновения микрочастиц i -того и j -того ансамблей (компонент) смеси. Их основные (главные) спектральные частоты, соответственно, – v_4 и v_5 . Наконец, величины $\Phi_{ii}(\tau)$ и $\Phi_{ij}(\tau)$ – это интенсивности ланжевеновских источников, определяющих амплитуды флуктуационных (“шумовых”) взаимных столкновений, соответственно, однотипных (ii) и разнотипных (ij) микрочастиц. (Заметим здесь, что в отсутствии динамического воздействия эти члены при положительном знаке функций $\Phi_{ii}(\tau)$ и $\Phi_{ij}(\tau)$ описывают процессы так называемого “слеживания” однотипных и разнотипных микрочастиц смеси). Далее будем полагать, что в рассматриваемом приближении имеют место соотношения $\Phi_{ii}(\tau) \equiv \Phi_{ii}^0$ и $\Phi_{ij}(\tau) \equiv \Phi_{ij}^0$, ($i \neq j$), причем величины $|\Phi_{ii}^0|$ и $|\Phi_{ij}^0|$ не зависят явно от времени τ .

Обсуждение кинетической модели и сравнение ее результатов с экспериментом

Для упрощения дальнейших выкладок целесообразно теперь перейти к линейным размерам (относительным диаметрам) микрочастиц $r_i(\tau)$, выполнив замену $r_i = (u_i/\theta)^{1/3}$, где θ – фактор формы микрочастиц: $\theta \approx 1$. Тогда получим следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} 3\dot{r}_1 = \alpha q_1 r_1 + b_{11} + b_{12} r_2/r_1 + c_{11} \Phi_{11}^0/r_1^2 + c_{12} \Phi_{12}^0/r_1^2 \\ 3\dot{r}_2 = \alpha q_2 r_2 + b_{22} + b_{21} r_1/r_2 + c_{22} \Phi_{22}^0/r_2^2 + c_{21} \Phi_{21}^0/r_2^2 \end{cases} \quad \begin{matrix} (5a) \\ (5b) \end{matrix}$$

В этой системе переменные r_i являются характеристикой линейных размеров произвольной микрочастицы i -того сорта. Однако нетрудно показать, применяя к уравнениям (5) операцию усреднения по ансамблям соответствующих компонент смеси, что математическая форма этих уравнений полностью сохраняется, если под переменными r_i подразумевать средние размеры частиц соответствующих компонент – $\langle r_i \rangle$. А поскольку для логнормальных дифференциальных функций распределения, построенных в логарифмическом масштабе по аргументу r_i , средние значения $\langle r_i \rangle \equiv m v_i$ численно совпадают со значениями медианы распределения D_{ia} и его моды Md_i , то в зависимости от ситуации, под переменной r_i в уравнениях (5) можно также понимать характеристики D_{ia} , или Md_i .

По определению коэффициенты b_{ii} , b_{ij} , c_{ii} и c_{ij} , ($i, j = 1; 2, i \neq j$) положительны, однако управляющие параметры q_i могут иметь разные знаки. Очевидно, что знак критерия ИДФ $\equiv q_i$, как и в случае

однокомпонентного микропорошка, определяет временное поведение решений системы (5). Так, если выполняется условие $q_i(\tau) = \text{const} > 0$ для всех $i = \{1, 2\}$, то $r_i'(\tau) > 0$ для любых значений τ . В таком случае процесс механообработки смеси при $\tau \rightarrow +\infty$ приводит к агломерации микрочастиц обеих компонент. Характер агломерации будет зависеть от соотношения значений коэффициентов b_{ii} и b_{ij} . При $b_{ii} > b_{ij}$ будет преобладать монокомпонентная (когезионная) агломерация микрочастиц, при $b_{ii} < b_{ij}$ – бикомпонентная (адгезионная). В том случае, когда хотя бы один из критериев $q_i < 0$ при $i = \{1, 2\}$, процесс механообработки смеси может пойти по различным траекториям, реализация которых будет зависеть от величины других коэффициентов, входящих в кинетические уравнения (5).

Далее для простоты будем считать, что процесс механообработки является винеровским. В этом случае стохастическими членами в уравнениях (5) можно пренебречь, поскольку они в процессе ме-

ханообработки с равной вероятностью меняют знаки на противоположные, так что их сумма при достаточно большой длительности временного интервала τ обнуляется. Но даже в таком урезанном виде система уравнений (5) остается нелинейной, и ее решения, вообще говоря, можно получить лишь численными методами (см., например, [32, 33]). Однако в некоторых частных случаях, при дополнительных физических упрощениях можно найти и аналитические решения этой системы.

Например, в линейном приближении, которое нередко встречается на практике, т.е. когда $\alpha|q_i| \gg b_{ij}$ и $b_{ii} \gg b_{ij}$, процесс механообработки каждой из компонент смеси будет осуществляться без их взаимного влияния, т.е. будет происходить таким же образом, как для соответствующих однокомпонентных микропорошковых систем. При этом в зависимости от знака управляющих параметров q_i , возможна реализация различных сочетаний режимов механообработки компонент: от их одновременной агломерации до одновременного измельчения. Также возможны различные варианты сочетания процессов агломерации одной из компонент смеси и измельчения другой. Количественно эти процессы описываются соотношениями, полученными ранее в работах [14, 15] для однокомпонентных микропорошков.

Однако наибольший практический интерес представляет нелинейно-измельчительный вариант уравнений (5), когда коэффициенты $\alpha|q_i|$, b_{ii} и b_{ij} сопоставимы по величине, а критерии $q_i < 0$ для обеих компонент смеси. В этом случае микрочастицы таких компонент в процессе механообработки могут измельчаться до предельно малых физически допустимых значений их линейных размеров. Эти значения соответствуют стационарным (асимптотическим) состояниям, которые достигаются компонентами при $\tau \rightarrow \infty$ и задаются условиями $r_i' = 0$, $i = \{1, 2\}$. В развернутом виде эти условия определяются системой двух алгебраических уравнений второй степени:

$$\alpha q_i r_i^2 + b_{ii} r_i + b_{ij} r_j = 0, \quad i = \{1, 2\}; \quad i \neq j \quad (6)$$

Ненулевые решения этой системы при $q_i < 0$ имеют вид:

$$r_{ieq} = \left[b_{ii} \mp (b_{ii}^2 + 4\alpha|q_i|b_{ij}r_{jeq})^{0.5} \right] / 2\alpha|q_i| \quad (7)$$

Предварительные расчеты показывают, что для многих практически важных двухкомпонентных смесей металл/металл и металл/неметалл имеет место приближенное (по порядку величины) соотношение $b_{ii}^2 \cong 4\alpha|q_i|b_{ij}r_{jeq}$. В таком случае для равновесных значений r_{ieq} , рассчитанных в указанном приближении, будет выполняться соотношения:

$$\begin{aligned} r_{ieq} &= b_{ii}(1 + \sqrt{2})/2\alpha|q_i| \cong 0.7b_{ii}/\alpha|q_i| = \\ &= (v_2/2v_0)[\gamma_i/\lambda_i(v_{0i})^{1/3}]/\alpha|q_i|, \end{aligned} \quad (8)$$

где по-прежнему $i = 1$ или 2 . Вторая пара решений (7) уравнений (6) имеет отрицательные знаки: $r_{ieq2} = -0.2b_{ii}/\alpha|q_i| < 0$ и далее не учитывается как не имеющая физического смысла.

Из соотношений (8) следует, что при выполнении условий $\gamma_1/\lambda_1 \approx \gamma_2/\lambda_2$ и $q_1 \approx q_2 < 0$, которые также соответствуют рассматриваемому приближению, имеет место условное равенство

$(r_{1eq1}/r_{2eq1}) \cong (v_{0v2}/v_{01})^{1/3} \cong (d_{02}/d_{01})$. Таким образом, отношение любых (а значит и средних) равновесных *безразмерных* линейных характеристик микрочастиц, принадлежащих различным компонентам бинарной смеси, обратно пропорционально отношению их первоначальных (средних) линейных размеров. Следовательно, микрочастицы крупноразмерной компоненты смеси будут измельчаться быстрее, нежели микрочастицы ее мелкозернистой компоненты. Если начальные условия механообработки смеси таковы, что $d_{01} \ll d_{02}$, то в режиме одновременного измельчения ($q_i < 0$ при $i = \{1, 2\}$) компонента смеси, состоящая из крупных частиц, достигнет своего квазистационарного состояния намного раньше, чем ее мелкодисперсная компонента. На рис. 7 приведен пример такого поведения компонент смеси Ti-2В (при $\tau > 10^3$), для которой $\langle d_{01} \rangle \equiv \langle d_{0В} \rangle \ll \langle d_{02} \rangle \equiv \langle d_{0Ti} \rangle$ (см. раздел "Материалы"). Графики получены в результате разложения гистограмм соответствующих бимодальных дифференциальных функций распределения микрочастиц по размерам на их одномодальные составляющие вида (2). На этом рисунке также показаны временные зависимости величин $S_i(\tau)/\sum_i S_i(t)$, ($i = \{1, 2\}$), которые отображают временное изменение доли площади, занимаемой i -той одномодальной составляющей (гистограммой) порошковой смеси на гистограммах бимодальной дифференциальной функции распределения. При анализе данных, приведенных на рис. 7, следует иметь в виду, что временные зависимости характеристик, обозначенные символами "В" и "Ti", относятся не к ансамблям микрочастиц чистого бора и титана, как это было в их механически необработанной смеси, а к ансамблям "бороподобных" и "титаноподобных" микрочастиц, в которых кластеры элементов бора, или титана могут лишь биографически преобладать. Вместе с тем, необходимо здесь подчеркнуть, что "бороподобные" и "титаноподобные" микрочастицы ни в коем случае не являются боридно-титановыми, или титано-боридными сплавами в общепринятом смысле этого слова

Вышеуказанное временное неравенство в достижении финальных размеров микрочастиц, принадлежащих разным компонентам смеси, позволяет при анализе системы нелинейных уравнений (5) воспользоваться так называемым "принципом подчинения" [34]. В соответствии с этим принципом можно принять, что для крупной компоненты по-

рошковой смеси, например, для компоненты r_2 , состояние равновесия уже почти достигнуто, и для второго уравнения системы (5б) в отсутствие стохастических членов ($c_{21} = c_{22} = 0$) выполняется соотношение $r_2' \approx 0$ при $q_2 < 0$, и $b_{22}^2 \approx 4\alpha|q_2|b_{21}r_{2eq}$, где r_{2eq1} – среднее по ансамблю микрочастиц крупной компоненты смеси квазиравновесное значение его безразмерной линейной характеристики. Тогда для микрочастиц этой компоненты смеси ($i = 2$) из соотношения (8), следует, что: $r_{2eq1} \cong 0.7b_{22}/\alpha|q_2| \cong \text{const} \equiv c_2 > 0$. В таком случае первое уравнение (5а) для микрочастиц мелкой компоненты смеси ($i = 1$) в отсутствие стохастических членов ($c_{11} = c_{12} = 0$) принимает следующий вид: $3r_1' = -\alpha|q_1|r_1 + b_{11} + b_{12}(c_2/r_1)$. Оставаясь в рамках выбранного приближения, можно проинтегрировать это уравнение, выразив его решение в аналитическом виде:

$$(\alpha|q_1|r_1^2 - b_{11}r_1 - b_{12}c_1) \left[\frac{2\alpha|q_1| - b_{11} + \sqrt{\delta}}{2\alpha|q_1| - b_{11} - \sqrt{\delta}} \right]^{b_{22}/\sqrt{\delta_2}} = (9)$$

$$= C_0 \exp(-2\alpha|q_1|\tau/3)$$

В этом выражении $c_1 = b_{21}r_{2eq1} > 0$, $r_{1eq1} \approx 0.7b_{11}/\alpha|q_1|$, $\delta_2 = b_{22}^2 + 4\alpha|q_2|b_{21}r_{2eq1} > 0$ и $C_0 = (\alpha|q_1| - b_{11} - b_{12}c_1) \times \left[\frac{2\alpha|q_1| - b_{11} + \sqrt{\delta}}{2\alpha|q_1| - b_{11} - \sqrt{\delta}} \right]^{b_{22}/\sqrt{\delta_2}}$. Очевидно, что при $\tau \rightarrow \infty$ реализуется асимптотика: $r_1 \rightarrow r_{1eq1}$.

Графоаналитическая обработка оцифрованных зависимостей $r_i(\tau) \equiv Md_i(\tau)/Md_{i0} = f(\tau)$, представленных на рис. 7, позволяет получить количественные оценки коэффициентов, входящих в уравнения системы (5) для данной смеси. Они приведены в табл. 1.

Поскольку с увеличением времени механообработки τ значения параметра τ_{si}/τ_{fi} благодаря деформационному упрочнению растут, а значения критерия αq_i уменьшаются, в табл. 1 приведены значения этих характеристик, усредненные по временным интервалам τ , в пределах которых величины $dr_i/d\tau$ сохраняют свой знак.

Сопоставление данных, приведенных в табл. 1, позволяет сделать заключение о характере процессов, протекающих при механообработке мик-

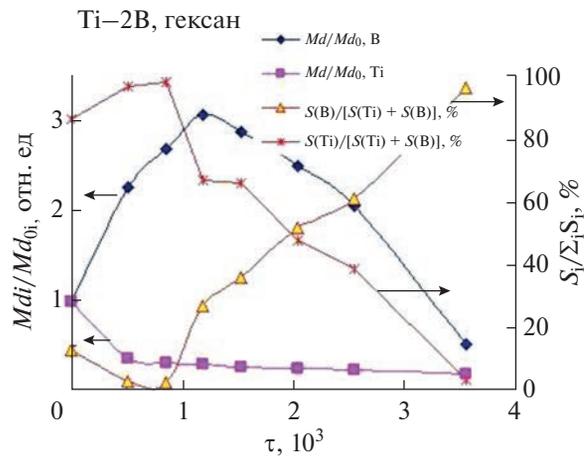


Рис. 7. Временные зависимости приведенных мод $Md_i(\tau)/Md_{i0}$ и относительных площадей $S_i/\sum_i S_i$, на гистограммах парциальных одномодальных функций распределения, полученных после декомпозиции бимодальной функции $\ln N(d_v, \mu, \sigma^2)$ для смеси Ti–2В при ее механообработке в гексане.

рочастиц в шаровой мельнице. Так, для микрочастиц “титаноподобного” ансамбля (первоначально на порядок более крупных, чем микрочастицы бора), темпоральная эволюция происходит главным образом путем их измельчения инструментом (шарами), т.к. слагаемое $\alpha q_{Ti}r_{Ti} < 0$ (при $\alpha \approx 0.12$, см. [14]) в правой части уравнения (5б) в отсутствие стохастических членов оказывается по абсолютной величине существенно больше, чем положительными по знаку слагаемые, связанные с коэффициентами b_{Ti} и b_{TiB} . Иными словами, возможные межчастичные когезионные и адгезионные процессы в ансамбле “титаноподобных” микрочастиц при их механообработке не играют заметной роли. Совсем по-другому ведет себя при механообработке ансамбль относительно малых “бороподобных” микрочастиц (уравнение 5а). В их темпоральной эволюции участвует не только непосредственно инструмент (слагаемое $\alpha q_B r_B$), но также процессы межчастичной динамической когезии и, в особенности, межкомпонентной динамической адгезии, поскольку численные значения второго и третьего слагаемых в правой части уравнения (5б), связанных с коэффициента-

Таблица 1. Значения коэффициентов и параметров, входящих в систему уравнений (5) для смеси Ti–2В

	b_{ii}	b_{ij}	$\langle \alpha q_i \rangle, 10^{-3}$			$\langle \tau_{si}/\tau_{fi} \rangle$		
$i = Ti,$ $j = B$	9.7×10^{-5}	2.4×10^{-6}	–3.0 при $dr_i/d\tau < 0$ во всем временном диапазоне τ			1.025 при $dr_i/d\tau < 0$ во всем временном диапазоне τ		
$i = B,$ $j = Ti$	3.1×10^{-3}	9.3×10^{-3}	$dr_i/d\tau > 0$	$dr_i/d\tau = 0$	$dr_i/d\tau < 0$	$dr_i/d\tau > 0$	$dr_i/d\tau = 0$	$dr_i/d\tau < 0$
			+2.88	–0.684	–8.88	0.976	1.0057	1.074

Примечание: в соотношении (9) характеристика $\delta_B = 10^{-3}$. (для возможного альтернативного варианта $\delta_{Ti} = 3.82 \times 10^{-8}$).

ми $b_{ВВ}$ и $b_{ВТi}$ для этого ансамбля, сопоставимы с численным значением слагаемого $\alpha q_{Вr}$. Однако и в этом случае направление процесса определяется знаком критерия $q_{В}$.

Теперь проанализируем другой частный случай, также позволяющий получить аналитические решения системы уравнений (5). Рассмотрим смесь, состоящую из двух достаточно близких по своим физико-механическим свойствам ансамблей металлических микрочастиц, имеющих близкие средние линейные размеры, лежащие в пределах одного десятичного порядка их величины: $d_{0i} \approx d_{0j}$. Пусть для этих микропорошковых ансамблей приближенно (также в пределах одного десятичного порядка) выполняется условие $q_1 \approx q_2 = q$, т.е. отношения τ_{si}/τ_{fi} пределов текучести и вязкохрупкой прочности материала микрочастиц обеих компонент ($i = \{1, 2\}$) достаточно близки. Далее положим, что коэффициенты $b_{11} \neq b_{22}$, т.е. когезия микрочастиц обеих компонент различна, а слагаемые, связанные с адгезионными коэффициентами, или почти одинаковы: $b_{ij}r_j/r_i \approx b_{ji}r_i/r_j$, или достаточно малы по сравнению с когезионными членами: $b_{ij}r_j/r_i \ll b_{ii}$, ($i, j = \{1, 2\}$, и $i \neq j$). При таком упрощении задачи решения $r_1(\tau)$ и $r_2(\tau)$ каждого из уравнений системы (5) становятся фактически взаимно независимыми. Поскольку по определению при $\tau = 0$ $r_{01} = r_{02} = 1$, временная зависимость абсолютной величины их разности (по модулю) $|r_1(\tau) - r_2(\tau)|$ выразится в виде следующего соотношения:

$$|r_1(\tau) - r_2(\tau)| = [\exp(\alpha q \tau / 3) - 1] (|b_{11} - b_{22}|) / \alpha |q| \quad (10)$$

Из этого соотношения следует, что с увеличением временем механообработки τ при условиях $q > 0$ будет происходить расхождение средних линейных размеров микрочастиц каждой из компонент: $\partial(|r_1(\tau) - r_2(\tau)|) / \partial \tau > 0$, а при $q < 0$ наоборот, их сближение: $\partial(|r_1(\tau) - r_2(\tau)|) / \partial \tau < 0$. В качестве примера, сравнительно близкого к рассмотренному теоретическому варианту по физико-механическим свойствам компонент и начальным и граничным условиям задачи, можно привести процесс механообработки частиц микропорошковой смеси Al–Ni, для которой с точностью до десятичного порядка имеет место соотношение $d_{0Al} \approx d_{0Ni}$ (см. раздел “Материалы и методика”). Заметим также, что для макрообразцов отожженного никеля $\tau_{SNI} \approx 80$ МПа, $\tau_{fNi} \approx (4-5) \times 10^2$ МПа [35] и $q_{Ni} \approx (0.80-0.84) > 0$, а для макрообразцов высококачественного алюминия $\tau_{SAI} \approx 20-50$ МПа, $\tau_{fAI} \approx 150-160$ МПа [35] и $q_{AI} \approx (0.7-0.9) > 0$, следовательно $q_{Ni} \approx q_{AI}$. Как уже указывалось ранее, частицы этих однокомпонентных микропорошков, обрабатываемых в мельнице по отдельности, демонстрируют режимы длительной и устойчивой агломерации (см. приведенный ниже рис. 8 и рис. 6 в работе [14]).

Тем не менее, опыт показывает, что микрочастицы стехиометрической смеси этих микропорошков уже через 3 минуты после начала механообработки (т.е. при $\tau \geq 500$) начинают измельчаться (см. рис. 9).

Это свидетельствует о довольно быстрой и почти синхронной смене знака критерия ИДФ(q_i) для материала микрочастиц обоих металлов в таком процессе благодаря одновременному взаимному наклепу (микропластическому упрочнению) приповерхностного слоя микрочастиц при их ударном деформировании инструментом (шарами) в процессе механообработки (см. табл. 2).

С другой стороны выявлено, что в данном случае $b_{NiAl} > b_{NiNi}$, и наблюдаемое упрочнение микрочастиц “алюминоподобной” компоненты отчасти связано с внедрением (инкорпорированием) некоторого числа микрочастиц, принадлежащих к относительно более мелкой фракции “никелеподобной” компоненты в приповерхностный слой крупных “алюминоподобных” частиц.

При дальнейшем увеличении времени механообработки $\tau \geq 1.2 \times 10^3$ (см. рис. 9) включается режим осциллирующего изменения знака критериев ИДФ(q_i) для обеих компонент, что связано, как это было показано в [14], с обнажением при разрушении приповерхностных слоев микрочастиц их внутренних объемов, относительно менее деформированных и еще недостаточно микропластически упрочненных в процессе межчастичного взаимодействия.

Наконец, рассмотрим нередко встречающийся в технологических разработках вариант, когда для двухкомпонентной микропорошковой смеси выполняется неравенство $d_{01} < d_{02}$, и, кроме того, имеют место соотношения $b_{12}r_2/r_1 \gg \alpha q_1 r_1 b_{11} + b_{11}$ и $b_{21}r_1/r_2 \ll \alpha q_2 r_2 + b_{22}$. Иными словами, третье слагаемое в правой части уравнения (5а), связанное с адгезионной составляющей для микрочастиц первой компоненты смеси, оказывается существенно больше суммы положительного слагаемого, обусловленного когезией микрочастиц этой компоненты, а также слагаемого, связанного с динамическим (ударным) изменением их размеров. Для микрочастиц второй компоненты смеси имеет место противоположная ситуация.

Такой вариант реализуется, например, при механообработке микропорошковой смеси, включающей как твердую и хрупкую ($q_1 < 0$), так и мягкую и пластичную ($q_2 > 0$) компоненты. В этом случае система кинетических уравнений (5) принимает укороченный вид:

$$3\dot{r}_1 = b_{12}r_2/r_1 \text{ и } 3\dot{r}_2 = \alpha q_2 r_2 + b_{22}. \quad (11)$$

Ее решения можно представить в следующем виде:

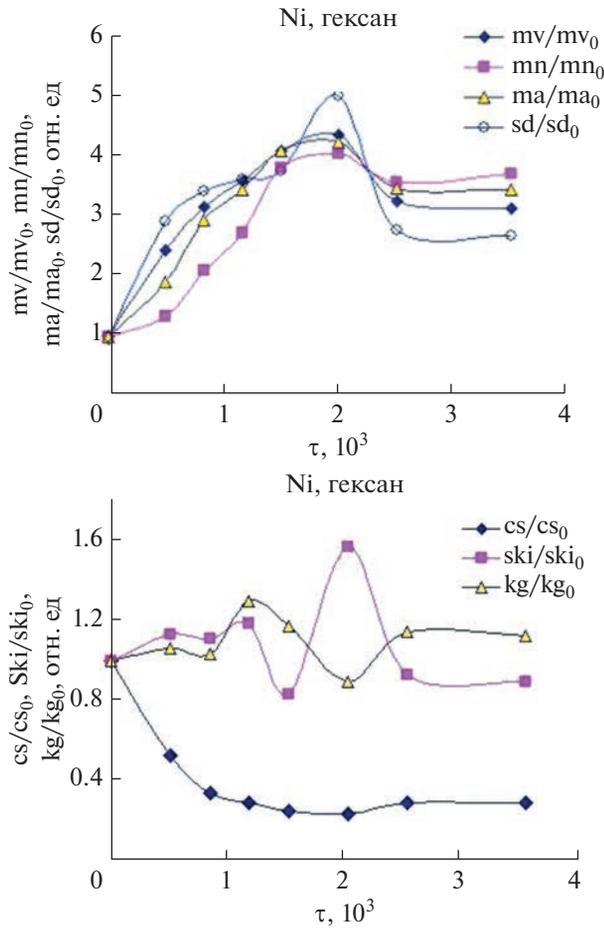


Рис. 8. Временные зависимости основных статистических характеристик функции $\ln N(d_v, \mu, \sigma^2)$ микропорошкового Ni по размерам при его механообработке в гексане.

$$\begin{cases} r_1^2(\tau) = (2b_{12}/\alpha q_2)[(1 + b_{22}/3)\exp(\alpha q_2 \tau/3) - (b_{22}\tau/3)] + [1 - (2b_{12}/\alpha q_2)(1 + b_{22}/3)] \\ r_2(\tau) = (1 + b_{22}/\alpha q_2)\exp(\alpha q_2 \tau/3) - (b_{22}/\alpha q_2) \end{cases} \quad (12)$$

Теперь рассмотрим ситуацию, когда знак и величина управляющих параметров ИДФ(q_i) для обеих компонент в процессе механообработки смеси не меняются на протяжении некоторого ограниченного промежутка времени $\Delta\tau$, например,

Таблица 2. Значения коэффициентов и параметров, определяющих решения системы уравнений (5) для микропорошковой смеси Al–Ni

	$b_{ii}, 10^{-3}$	$b_{ij}, 10^{-3}$	$\langle \alpha q_i \rangle, 10^{-3}$		$\langle \tau_{si}/\tau_{fi} \rangle$		$(T/4) \times 10^{-3}$	
			$dr_i/d\tau > 0$	$dr_i/d\tau < 0$	$dr_i/d\tau > 0$	$dr_i/d\tau < 0$	$dr_i/d\tau > 0$	$dr_i/d\tau < 0$
$i = \text{Al}, j = \text{Ni}$	2.0	0.90	+3.14	-5.81	0.974	1.0945	0.34–0.64	0.54–1.01
$i = \text{Ni}, j = \text{Al}$	0.75	0.90	+4.66	-15.5	0.961	1.1292		

Примечание: $T/4$ – длительность четверти периода осцилляций на графиках зависимостей $r_i = Md_i(\tau)/Md_{i0} = f_i(\tau)$, приведенных на рис. 9.

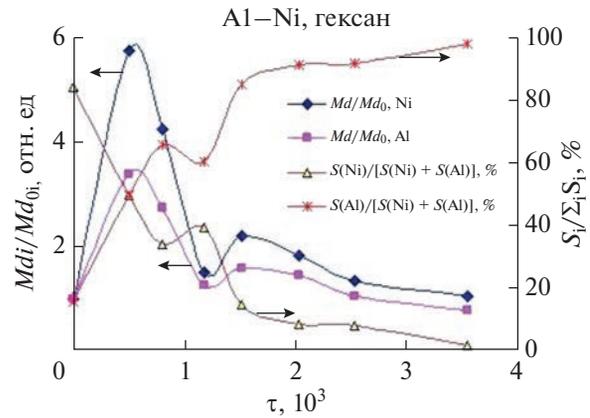


Рис. 9. Временные зависимости безразмерных мод $r(\tau) \equiv Md_i(\tau)/Md_{i0}$ и относительных площадей $S_i(\tau)/\sum_i S_i(\tau)$, рассчитанные по гистограммам парциальных одномодальных функций распределения, полученных в результате декомпозиции бимодальной функции $\ln N(d_v, \mu, \sigma^2)$ для смеси Al–Ni при ее механообработке в гексане.

$q_i(\Delta\tau) \approx \text{const} > 0 \quad i = \{1, 2\}$. В этом случае можно ожидать, что при механообработке такой смеси в течение указанного временного интервала $\Delta\tau$ будет происходить агломерация микрочастиц, принадлежащих как к однотипным, так и к разнотипным компонентам смеси. Однако нетрудно показать, что, в соответствии с соотношениями (12), средние размеры микрочастиц каждой из компонент с ростом безразмерного времени τ (в пределах заданного интервала $\Delta\tau$) будут расходиться:

$r_1^2 - r_2^2 > 0$. Можно полагать, что в таком процессе микрочастицы, принадлежащие ансамблю, образованному более крупной компонентой смеси, будут расти главным образом за счет поглощения микрочастиц собственного ансамбля. Одновременно микрочастицы мелкой компоненты также будут укрупняться за счет их адгезии к микрочастицам крупной компоненты. Однако при небольших временах τ , соответствующих началу процесса механообработки, скорость укрупнения $dr_1/d\tau$ микрочастиц более мелкой фракции будет заметно ниже, чем скорость роста размеров микрочастиц крупной фракции. Если же в на протяжении не-

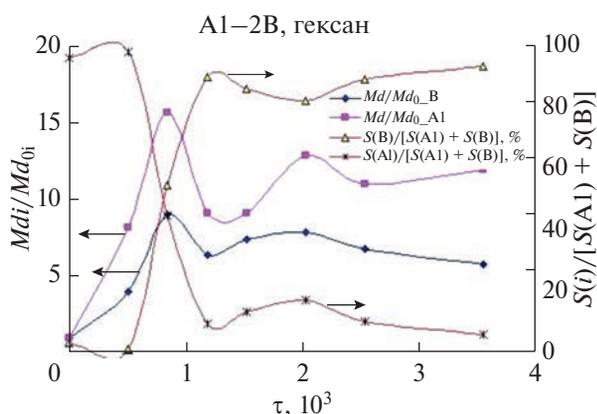


Рис. 10. Временные зависимости безразмерных мод $r_i(\tau) \equiv M d_i(\tau)/M d_{i0}$ и относительных площадей $S_i/\sum_i S_i$, рассчитанные по гистограммам логнормальных одномодальных функций распределения, полученных в результате декомпозиции бимодальной функции $\ln N(d_v, \mu, \sigma^2)$ для смеси Al–2В при ее механообработке в гексане.

которого интервала Δt величина $q_i(\Delta t) < 0$ для одной, или обеих компонент, то в этом случае будет осуществляться процесс измельчения микрочастиц такой (или таких) компонент(ы). При этом в соответствии с соотношениями (12) средние размеры микрочастиц обеих компонент будут сближаться.

В качестве соответствующего примера *cum quidam approximationem* можно привести различные временные стадии процесса механообработки смеси Al–2В с достаточно близкими (находящимися в пределах одного десятичного порядка) первоначальными объемно-взвешенными средними размерами $\langle d_{0VB} \rangle = 2$ мкм и $\langle d_{0VA1} \rangle = 6$ мкм в гексане (рис. 10). (При этом в уравнениях (11) и в их решениях (12) следует произвести замену индексов: индекс 1 заменяется символом “В”, а индекс 2 – символом “А1”).

Однако при использовании для описания поведения смеси Al-2В при ее механообработке приближенных решений (12), соответствующих укороченным кинетическим уравнениям (11), остаются неопределенными коэффициенты q_i и b_{i1} . Как было указано ранее, эти коэффициенты характеризуют, хотя и менее интенсивные по сравнению с актами ударной адгезии, но также происходящие в “борообразной” компоненте смеси процессы дина-

мического (собственно-ударного и ударно-когезионного) изменения размеров микрочастиц. Чтобы их адекватно зафиксировать, необходимо, применяя численные методы [32, 33], найти в оцифрованном виде неаналитические (кусочно-непрерывные) решения полной системы уравнений (5), которые эти процессы учитывают.

По оцифрованным зависимостям $r_i(\tau)$ такие решения были построены, и при их помощи найдены величины входящих в решения уравнений (5) коэффициенты b_{ii} , b_{ij} , ($i, j = 1, 2; i \neq j$), а также численные значения параметров $\langle \alpha q_i \rangle$ и $\langle (\tau_s/\tau_f)_i \rangle$ для различных временных интервалов Δt , в которых полученные решения сохраняли непрерывность. Численные значения указанных коэффициентов приведены в табл. 3.

Рассмотрим теперь вновь вариант, когда условие $dr_i(\tau)/d\tau > 0$ соблюдается для компоненты i бикомпонентной смеси на протяжении некоторого промежутка времени Δt . Сопоставительный анализ встречающихся на практике, возможных сочетаний значений коэффициентов и критериев, входящих в кинетические уравнения (5), показывает следующее. В реальности в указанном промежутке времени может соблюдаться неравенства $\alpha q_i < 0$ и $\tau_{si} > \tau_{fi}$, которые свидетельствует о происходящем в i -той компоненте смеси процессе измельчения ее микрочастиц (см. табл. 3, колонка для “борообразной” компоненты при $i = В$ и $\langle \alpha q_i \rangle = -3.23 \times 10^{-3}$). Но тогда, чтобы обеспечить выполнение для этой компоненты условия $dr_i(\tau)/d\tau > 0$, необходимо и достаточно, чтобы численные значения слагаемых в уравнениях (5а), или (5б), связанных с когезионным b_{ii} и адгезионным b_{ij} коэффициентами, на протяжении всего интервала Δt существенно (в несколько раз) превышали значения слагаемого $\alpha q_i r_i(\tau) > 0$. Такое соотношение указанных слагаемых должно свидетельствовать о том, что в i -той компоненте смеси, наряду со сравнительно слабо выраженным измельчением микрочастиц, идут гораздо более интенсивные процессы их агломерации с собственными микрочастицами, а также с микрочастицами j -той компоненты. Они и определяют результирующее поведение ансамбля микрочастиц i -той компоненты в рассматриваемом случае.

Противоположная ситуация, также встречающаяся на практике, наиболее выразительно пред-

Таблица 3. Численные значения коэффициентов и параметров, определяющих вид решений системы уравнений (5) для микропорошковой смеси Al–2В

	$b_{ii}, 10^{-3}$	$b_{ij}, 10^{-3}$	$\langle \alpha q_i \rangle, 10^{-3}$			$\langle (\tau_s/\tau_f)_i \rangle$		
			$dr_i/d\tau > 0$	$dr_i/d\tau < 0$	$dr_i/d\tau = 0$	$dr_i/d\tau > 0$	$dr_i/d\tau < 0$	$dr_i/d\tau = 0$
$i = \text{Al},$ $j = \text{В}$	2.97	5.12	+10.72	-4.28	-0.58	0.911	1.0356	1.0048
$i = \text{В},$ $j = \text{Al}$	3.18	13.6	-3.23	-4.84	-3.47	1.027	1.0404	1.0297

ставлена примером поведения при механообработке смеси Al–Ni (см данные табл. 2). Такая ситуация может реализоваться для i -той компоненты смеси во временном интервале Δt при условии $dr_i(\tau)/d\tau < 0$. В этом случае отрицательное слагаемое $\alpha q_i r_i(\tau) < 0$ в уравнениях (5а), или (5б) должно быть численно больше, нежели сумма положительных слагаемых в правой части этих уравнений, которые связаны с коэффициентами b_{ii} и b_{ij} . При таких условиях, несмотря на происходящие в i -той компоненте смеси относительно слабо выраженные процессы агломерации микрочастиц, параллельно им реализуется гораздо более интенсивный процесс их дробления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сопоставление результатов статистического анализа характеристик бимодальных функций распределения микрочастиц по размерам, зафиксированных при механообработке микропорошковых смесей Al–2В, Ti–2В и Al–Ni (рис. 4–6) с результатами аналогичного подхода к одномодальным функциям распределения, полученным при декомпозиции соответствующих бимодальных распределений (рис. 8–10 и табл. 1–3) показывает гораздо более высокую информативность последних относительно процессов, происходящих в данных порошковых смесях при их темпоральной механообработке. Статистический анализ мономодальных функций – декомпозиция позволяет в наиболее простых случаях найти аналитические решения кинетических уравнений (5) и использовать их для идентификации основных микромеханизмов, действующих в каждой из компонент бинарной смеси на протяжении всего времени ее механообработки (см. табл. 1–3).

Отдельно следует сказать о методических ограничениях, соблюдение которых обязательно при выполнении соответствующих экспериментов. Не вызывает сомнений утверждение о том, что все критериальные и параметрические коэффициенты в уравнениях и соотношениях (3)–(10) функционально зависят от температуры микропорошковых смесей, которая может меняться при их достаточно длительной механообработке. Это касается и критерия ИДФ(q_i), и поверхностной энергии микрочастиц γ_{ii} , включенной в коэффициенты b_{ii} , b_{ij} , и частотного спектра стохастического воздействия, в свернутом виде отображаемого коэффициентами c_{ii} и c_{ij} . При этом наибольшую чувствительность к температуре показывает предел текучести материала τ_s , который, вообще говоря, уменьшается с ростом температуры [36, 37]. Общеизвестно, что неизбежным результатом механообработки микропорошка является его нагрев. Поэтому для правильной интерпретации результатов эксперимента и/или успешной реализации выбранного технологического режима необходимо контроли-

ровать температуру порошкового материала на протяжении всего времени его механообработки, и при необходимости осуществлять прецизионное термостатирование процесса.

ВЫВОДЫ

1. Экспериментально изучены закономерности темпоральной механообработки в шаровой планетарной мельнице микропорошковых бикомпонентных смесей некоторых металлов и неметаллов, принадлежащих к 3-ей, 4-ой и 8-ой групп таблицы Менделеева.

2. Показано, что механообработка вышеуказанных микропорошковых смесей не меняет общую математическую структуру соответствующих статистических функций распределения микрочастиц по их размерам. Обнаружено, что указанные функции принадлежат к группе логнормальных распределений.

3. Для вышеупомянутых микропорошковых смесей рассчитаны основные параметрические характеристики, а также наиболее информативные начальные и центральные моменты как композиционных бимодальных функций распределения микрочастиц по размерам, так и образующих их декомпозиций – парциальных одномодальных функций распределения.

4. Предложена и экспериментально проверена кинетическая модель процесса механообработки двухкомпонентных микропорошковых смесей в шаровых планетарных мельницах, позволяющая проанализировать, или предсказать темпоральное поведение масштабно независимых статистических характеристик компонент этих смесей при различных начальных условиях процесса.

5. Показано, что анализ темпорального поведения таких характеристик в рамках предложенной кинетической модели позволяет вскрыть основные механизмы, управляющие изменением гранулометрических параметров и физико-механических свойств микрочастиц при их механообработке в шаровых мельницах планетарного типа.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у него не имеется информации о возможных конфликтах интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность А.И. Малкину за финансовую поддержку этой работы, а также Н.Н. Лознецовой за предоставление порошковых материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Suryanarayana C. Mechanical Alloying and Milling.* NY.: Marcel Dekker Inc., 2004.

2. Кузьмич Ю.В., Колесникова И.Г., Серба В.И., Фрейдин Б.М. Механическое легирование. М.: Наука, 2005.
3. Григорьева Т.Ф., Баранова А.П., Ляхов Н.З. Механохимический синтез в металлических системах. Новосибирск: Параллель, 2008.
4. High energy ball milling mechanochemical processing of nanoparticles / Ed. by *Sopicka-Lizer M.* Oxford-Cambridge-New Delhi: Woodhead publishing Limited, 2010.
5. Богатырева Е.В., Ермилов А.Г., Свиридова Т.А., Савина О.С., Подшибякина К.В. Влияние продолжительности механоактивации на реакционную способность вольфрамитовых концентратов // Неорганические материалы. 2011. Т. 47. № 7. С. 877–883.
6. *James S.L., Adams C.J., Bolm C.J., Braga C., Collier D., Friscic P.* Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis // *Chemical Society Reviews*. 2012. V. 41. № 1. P. 413–447. <https://doi.org/10.1039/c1cs15171a>
7. V International Conference “Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies”, FBMT-2018. Book of abstracts / Eds. Lyakhov N., Šepelák V., Shakhshneider T., Dudina D. Novosibirsk: IPC NSU-Publishing, 2018.
8. *Zoz H., Ren H., Reichardt R., Benz H.U.* Mechanical Alloying: Principle, Development and Current Activities (Part I-VII), (www.gmbh.zoz.de/?Page_id=1155) (Accessed 23 July 2018).
9. *Мофа Н.Н., Садыков Б.С., Баккара А.Е., Мансуров З.А.* Получение механохимической обработкой металлических порошков для энергоемких горючих композиций. Часть 2. Структура и реакционная способность механоактивированных смесей Al — модификатор—SiO₂ // Известия Вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2019. № 3. С. 13–25. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2019-3-13-25>
10. *Eryomina M.A., Lomaeva S.F.* Composites prepared by multistage wet ball milling of Ti and Cu powders: phase composition and effect of surfactant addition // *Advanced Powder Technology*. 2020. V. 31. № 5. P. 1789–1795.
11. *Коротких А.Г., Сорокин И.В., Селихова А.Е., Архипов В.А.* Зажигание и горение смесевых твердых топлив на основе двойного окислителя и борсодержащих добавок // Химическая физика. 2020. Т. 39. № 7. С. 32–40.
12. *Малышев В.П., Бектурганов Н.С., Макашева А.М., Зубрина Ю.С.* Вероятностная модель измельчения материалов как оператор самоорганизации и аттрактор процесса // Цветные металлы. 2016. № 2. С. 33–39.
13. *Malyshev V.P., Makasheva A.M., Zubrina Y.S.* United probabilistic nature and model of chemical and mechanical reactions of consecutive destruction of substance // *Am. J. Phys. Chem.* 2015. V. 4. P. 42–47.
14. *Савенко В.И., Клюев В.А., Малкин А.И.* Гранулометрия металлических микропорошков, обработанных в шаровой планетарной мельнице // Коллоид. журн. 2022. Т. 84. № 1. С. 84–96. <https://doi.org/10.31857/S0023291222010116>
15. *Савенко В.И.* Эволюция статистических характеристик распределения частиц по размерам в микропорошках при их темпоральной обработке в шаровой планетарной мельнице // Коллоид. журн. 2022. Т. 84. № 3. С. 318–327. <https://doi.org/10.31857/S0023291222030107>
16. *Ван Кампен Н.Г.* Стохастические процессы в физике и химии. М.: Высшая школа, 1998.
17. *Gardiner C.W.* Handbook of Stochastic Methods: for Physics, Chemistry and the Natural Sciences. Lëtzebuerg: Springer, 2004.
18. *Stepanov S.S.* Stochastic World. (Series: Mathematical Engineering). Lëtzebuerg: Springer, 2013.
19. *Allen T.* Particle Size Measurement. N.Y., London: Chapman & Hall. 4-th edition, 1992.
20. *Левин А.* Основные принципы анализа размеров частиц. М.: “ЛабДепо-Мск”, 2010.
21. ГОСТ Р 8.777-2011. Государственная система обеспечения единства измерений. Дисперсный состав аэрозолей и взвесей. Определение размеров частиц по дифракции лазерного излучения. М.: Стандартинформ, 2019.
22. *Борен К., Хафмен Д.* Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986.
23. *Balakrishnan N., Chen W.W.S.* Handbook of Tables for Order Statistics from Lognormal Distributions with Applications. Amsterdam: Kluwer, 1999.
24. *Wojdyr M.* Fityk: a general-purpose peak fitting program // *J. Appl. Cryst.* 2010. V. 43. P. 1126–1128. <https://doi.org/10.1107/S0021889810030499>
25. ГОСТ 11.008-75. Графические методы обработки данных. Метод вероятностных сеток. М.: Издательство стандартов, 1985. (СТ СЭ8 3542-82J. Applied statistics. Graphic methods of data processing).
26. *Коузов П.А.* Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов. Л.: Химия, 1987.
27. *Гмурман В.Е.* Теория вероятностей и математическая статистика. М.: Высшая Школа, 2003.
28. *Лемешко Б.Ю., Лемешко С.Б., Постовалов С.Н., Чимитова Е.В.* Статистический анализ данных, моделирование и исследование вероятностных закономерностей. Компьютерный подход. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2011. (раздел 4.9).
29. *Krylov N.V.* Introduction to the Theory of Random Processes: Graduate Studies in Mathematics. Providence RI: Amer. Math. Soc. 2002. V. 43.
30. *Ширяев А.Н.* Вероятность. ТТ. 1, 2. М.: МЦНМО, 2007.
31. *Гасников А.В., Горбунов Э.А., Гуз С.А., Черноусова Е.О., Широбоков М.Г., Шульгин Е.В.* Лекции по случайным процессам. М: МФТИ, 2019.
32. *Формалев В.Ф., Ревизников Д.Л.* Численные методы. Изд. 2-е, испр., доп. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006.
33. *Самарский А.А.* Введение в численные методы. Изд. 5-е. Спб.: ЛАНЬ, 2009.
34. *Хакен Г.* Синергетика. Принципы и основы. М.: УРСС ЛЕНАНД. ТТ. 1, 2. 2015.
35. *Физические величины. Справочник.* / Под редакцией Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991.
36. *Бородин И.Н., Майер А.Е.* Предел текучести нанокристаллических металлов при высокоскоростной пластической деформации // ФТТ. 2012. Т. 54. № 4. С. 759–766.
37. *Ефстифеев А.Д., Груздков А.А., Петров Ю.В.* Температурно-скоростная зависимость типа разрушения // ЖТФ. 2013. Т. 83. № 7. С. 59–63.

УДК 544.77.022.532

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В САМООРГАНИЗУЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ АОТ/ВОДА/ИЗОПРОПИЛМИРИСТАТ ПРИ ВВЕДЕНИИ L-ЛИЗИНА

© 2023 г. Н. В. Саутина¹, *, А. Т. Губайдуллин², Ю. Г. Галяметдинов¹

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет,
ул. К. Маркса, 68, Казань, 420015 Россия

²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФГБУН “Федеральный исследовательский центр “Казанский научный центр РАН”, ул. Академика Арбузова 8, Казань, 420029 Россия

*e-mail: n.sautina@mail.ru

Поступила в редакцию 02.01.2023 г.

После доработки 31.01.2023 г.

Принята к публикации 31.01.2023 г.

Получены новые биосовместимые микроэмульсионные и жидкокристаллические системы бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия (АОТ)/вода/изопропилмиристал (ИПМ) для доставки лекарственных и физиологически активных веществ. Совокупностью методов динамического рассеяния света и рентгеновской дифракции определены их структурные и размерные характеристики. С использованием пакета программ Primus и SasView смоделирована форма и расположение частиц в зависимости от содержания АОТ. Показано, что с увеличением концентрации поверхностно-активного вещества происходит изменение формы мицелл от сферической до цилиндрической, а при высоких концентрациях происходит структурный фазовый переход с образованием жидкокристаллической фазы. Исследовано влияние модели биоактивного соединения L-лизина на размер и структуру системы. Установлено, что добавление в образцы аминокислоты приводит к увеличению размера капель микроэмульсий, а в случае жидкокристаллической фазы – к распаду гексагональной упаковки на отдельные цилиндры. Полученные результаты могут быть полезны при анализе механизмов высвобождения L-лизина из транспортной системы АОТ/вода/изопропилмиристал.

DOI: 10.31857/S0023291223600013, EDN: UTZCSL

ВВЕДЕНИЕ

В качестве систем направленного транспорта лекарственных и биологически активных веществ микроэмульсии вызывают повышенный интерес, благодаря малому размеру и способности к сольubilизации как гидрофильных, так и гидрофобных веществ [1–10]. Знание типа и структуры микроэмульсии при этом играет большую роль, так как от этого зависит какое вещество может быть введено в ее состав [11, 12]. Другими системами, применение которых перспективно для процессов доставки биоконпонентов, являются лиотропные жидкие кристаллы с кубической и гексагональной фазой [13, 14].

Изменение самоорганизации от жидкокристаллического состояния до микроэмульсий в результате варьирования соотношения компонентов изучено недостаточно, чаще всего рассматривается обращение фаз обратная-прямая микроэмульсия. Это связано с тем, что не все поверхностно-активные вещества (ПАВ) образуют жидкокристаллическую фазу под действием растворителей, в основном в литературе описаны структурные фа-

зовые переходы с участием ПАВ на основе фосфолипидов и производных сахарозы. В работе [15] охарактеризованы системы вода/фосфолипид 100/изопропилмиристал/фенопрофен. Авторами [16, 17] изучена надмолекулярная организация микроэмульсий и жидких кристаллов вода/лецитин/пропиленгликоль/вазелиновое масло и сделано практически важное заключение, что разбавление жидких кристаллов водной средой в результате попадания в организм приводит к выходу активного препарата и его пролонгированному действию за счет медленной диффузии [15]. Накамура с соавторами [18] выявили, что при добавлении воды в жидкокристаллическую систему вода/монододеканоат сахарозы/гексанол/декан происходит постепенное увеличение межслоевого расстояния в жидких кристаллах, молекулы гексанола распределяются между бислоями и масляным ядром, бислоем становится более гибким, и ламеллярный жидкий кристалл превращается в биконтинуальную микроэмульсию.

Также недостаточно освещен вопрос влияния инкорпорированного вещества на структу-

ру и свойства микроэмульсий и мезофазы с точки зрения взаимодействия функциональных групп вводимых модельных соединений и ПАВ. В основном рассматривается влияние введенного вещества на скорость высвобождения [19–21]. В данной статье впервые исследованы структурные фазовые переходы микроэмульсия – жидкий кристалл в системе вода/АОТ/изопрропилмиристанат, а также особенности взаимодействия аминокислоты с головными группами ПАВ.

Для получения биосовместимых самоорганизующихся систем в качестве ПАВ был выбран бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия (АОТ), который применяется в фармацевтической, косметической и пищевой промышленности. При его использовании не требуется со-ПАВ для образования микроэмульсий [22, 23]. В качестве дисперсионной среды перспективным является изопрропилмиристанат (ИПМ), широко используемый для биологических применений, в том числе как усилитель проницаемости кожного барьера [24, 25]. Аминокислоты являются структурными элементами белков, пептидов и лекарственных средств [26]. Их свойства связаны с различиями в боковых цепях – фрагментах, соединенных с α -атомом углерода аминокарбоновой группировки, благодаря чему они могут служить моделями при исследовании взаимодействий ПАВ – инкорпорированное вещество, а также как зонды для оценки строения межфазного слоя в микроэмульсиях [27].

Для получения точных и информативных данных о структуре системы может быть использован метод рентгеновской дифракции. Так в работе [28] показано применение малоуглового рассеяния рентгеновских лучей для получения новых сведений о влиянии строения поверхностно-активных веществ на форму, размер, толщину диффузионного слоя обратных микроэмульсий. Было обнаружено, что катионные и анионные ПАВ чаще всего образуют обратные мицеллы сферической формы, тогда как неионные ПАВ – цилиндрические мицеллы. Карвальхо А. с соавторами [29] исследовали коллоидные системы-носители, содержащие зидовудин (30-азидо-30-дезокситимидин) для трансдермального введения и оптимизации антиретровирусной терапии. Микроэмульсии и ламеллярные жидкие кристаллы были получены на основе разработанных ранее псевдотроичных диаграмм. Для подтверждения типа самоорганизации использовали рассеяние рентгеновских лучей и данные реологии. Авторами [13] показано как с помощью метода малоуглового рентгеновского рассеяния можно исследовать состав, эффекты сольubilизации гидрофильных и гидрофобных лекарственных средств, внедренных в жидкокристаллические фазы. Показано, что этот метод может обнаруживать фазовые изменения, изменения кривизны и структурную динамику самоорганизующихся липидных систем. Таким образом, метод

рентгеновской дифракции может быть весьма эффективен при исследовании особенностей структурных фазовых переходов, а также механизмов, управляющих размерными характеристиками и динамикой межчастичных взаимодействий в самоорганизующихся системах, в том числе при введении лекарственных и биологически активных веществ.

Целью данной работы являлось экспериментально-теоретическое исследование структурных фазовых переходов в системе АОТ/вода/изопрропилмиристанат/лизин, а также оценка влияния структурных и размерных характеристик данной композиции на общие закономерности в ее поведении как модели организации транспорта биоактивного вещества.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследованы системы состава бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия (АОТ) (99.9%, Aldrich), изопрропилмиристанат (ИПМ) (98%, Alfa Aesar) и бидистиллированная вода, которые были получены по методике [19]. Расчетные навески АОТ и изопрропилмиристаната перемешивали на магнитной мешалке при температуре 50°C до полного растворения ПАВ. В полученную мицеллярную смесь добавляли расчетное количество бидистиллированной воды при комнатной температуре до полной ее сольubilизации. В готовые системы вводили аминокислоту L-лизин (99%, Aldrich) в сухом виде в концентрации 1 мас. %, перемешивали на магнитной мешалке при температуре 40°C в течении 24 ч до восстановления прозрачности. Далее системы термостатировали в течении 24 ч при 25°C. Оптическую изотропность образцов, отсутствие кристаллизации, а также жидкокристаллические свойства фиксировали методом поляризационной оптической микроскопии (Olympus BX51).

Гидродинамический размер образцов оценивали по данным динамического рассеяния света (ДРС) на анализаторе Zetasizer Nano-ZS 90 (Malvern Instruments Ltd., UK) с длиной волны 633 нм и углом рассеяния 90°.

Информацию о размере водного ядра исследуемых систем и форме частиц получали с помощью малоуглового рентгеновского дифрактометра Nanostar AXS (Bruker) (излучение CuK_{α} , $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, режим работы рентгеновской трубки 40 кВ, 35 мА), оборудованном двумерным CCD детектором HiStar. Диапазон доступных значений углов рассеяния $0.1^\circ < 2\theta < 4.8^\circ$, что соответствует значениям волнового вектора ($q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta)$) равным $0.007 \text{ \AA}^{-1} < q < 0.34 \text{ \AA}^{-1}$.

Порошковые дифрактограммы снимали на автоматическом рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance, оборудованном приставкой Vario и линейным координатным детектором Vantec. Использовано $\text{CuK}_{\alpha 1}$ излучение ($\lambda = 1.54063 \text{ \AA}$),

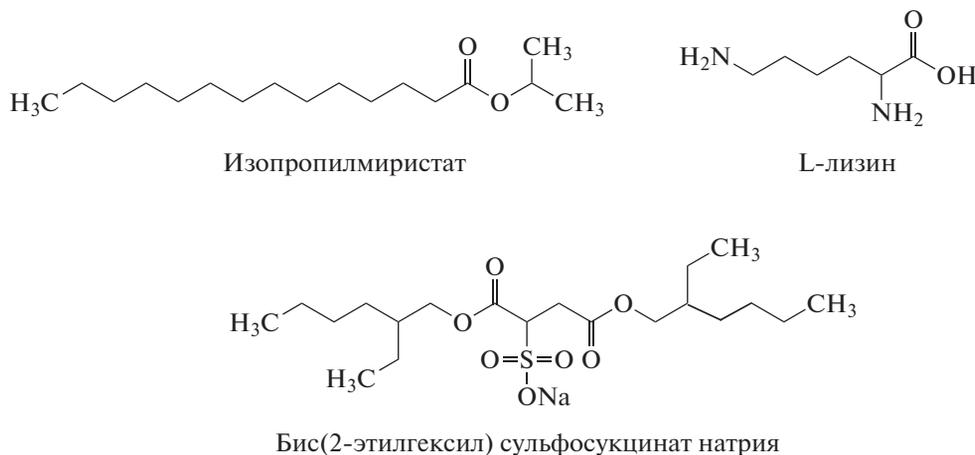


Рис. 1. Структурные формулы компонентов системы.

монохроматизированное изогнутым монохроматором Йохансона, режим работы рентгеновской трубки 40 кВ, 40 мА. Дифрактограммы регистрировали в диапазоне углов рассеяния 2θ от 1° до 70° , шаг 0.008° , время набора спектра в точке 0.1–0.5 с. Для каждого из образцов было получено несколько дифрактограмм в различных экспериментальных режимах и с различным временем набора данных.

Геометрические параметры мезофазы рассчитывали с помощью уравнений, представленных в работах [30, 31]. Диаметр цилиндра в гексагональной фазе находили, исходя из межслоевого расстояния, в предположении, что мезофаза состоит из бесконечно длинных цилиндров (формула (1)):

$$d_h = 2d \left(\frac{2\phi}{\pi\sqrt{3}} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (1)$$

где ϕ – объемная фракция ПАВ.

Параметр элементарной ячейки d_p , расстояние между поверхностями цилиндров ПАВ d_w и молекулярный объем молекулы ПАВ V_m рассчитывали по формулам (2)–(4):

$$d_p = \frac{2d}{\sqrt{3}} \quad (2)$$

$$d_w = d_p - d_h \quad (3)$$

$$V_m = \frac{Mv_s}{N}, \quad (4)$$

где v_s – удельный объем ПАВ, M – молекулярная масса ПАВ, N – число Авогадро. Площадь поперечного сечения молекулы ПАВ вычисляли по уравнению (5):

$$A = \frac{4V_m}{d_h}. \quad (5)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для систем фармацевтического назначения принципиально включение в состав биологически совместимых компонентов, которыми являются АОТ и ИПМ. В связи с этим, для исследования влияния концентрации ПАВ на образование таких структур нами были получены модельные системы потенциально биомедицинского назначения АОТ/вода//ИПМ, в которые была введена аминокислота L-лизин (рис. 1).

Степень гидратации (W) является важной характеристикой микроэмульсий и определяется как молярное соотношение воды к ПАВ ($W = [H_2O]/[ПАВ]$). На первой стадии были исследованы системы без аминокислоты. В табл. 1 представлены состав микроэмульсий, их гидродинамические размеры, полученные методом ДРС, а также индексы полидисперсности и степень гидратации. Корреляционные функции представлены в Приложении (рис. 6). Для сравнения приведены расчетные значения размеров, вычисленных согласно [32] по формуле (6):

$$D = 0.36W + 3.0, \quad (6)$$

где W – степень гидратации образца.

Результаты показывают, что образцы 1–5 имеют мономодальное распределение со средним гидродинамическим диаметром от 4.2 до 10.1 нм (рис. 2). Изотропность образцов подтверждена методом поляризационной оптической микроскопии. В поляризованном свете не наблюдается частиц и включений, а количество дисперсионной среды (ИПМ) значительно превышает количество дисперсной фазы (вода). Следовательно, системы 1–5 можно отнести к обратным микроэмульсиям. Согласно литературным данным, обратные микроэмульсии АОТ в трехкомпонентных системах АОТ/вода/неполярный растворитель имеют сферическую форму [33, 34]. Для образцов 6, 7 выявле-

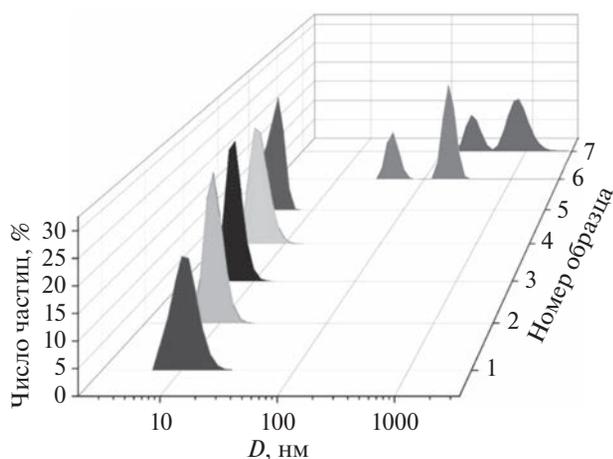
Таблица 1. Состав, степень гидратации (W), гидродинамический диаметр (D) и индексы полидисперсности исследуемых систем по данным метода ДРС

№ образца	АОТ, %	ИПМ, %	H ₂ O, %	W	D , нм (ДРС)	D , нм (расчетное)	PDI
1	10	80	10	24.7	10.1 ± 0.4	11.89	0.164
2	20	70	10	12.4	8.7 ± 0.35	7.4	0.166
3	30	60	10	8.2	6.5 ± 0.26	5.96	0.178
4	40	50	10	6.2	4.9 ± 0.2	5.24	0.165
5	50	40	10	4.9	4.2 ± 0.17	4.6	0.18
6	60	30	10	4.1	43.8 ± 1.75	—	0.349
7	70	20	10	3.5	220 ± 8.8	—	0.519
8	80	10	10	3.1	—	—	—

но бимодальное распределение частиц, что свидетельствует об изменении их размера и степени дисперсности при увеличении концентрации ПАВ. Также в поляризованном свете наблюдается образование иных структур, поэтому мы можем предположить, что в этой области начинается переход от микроэмульсий к системам с другой самоорганизацией.

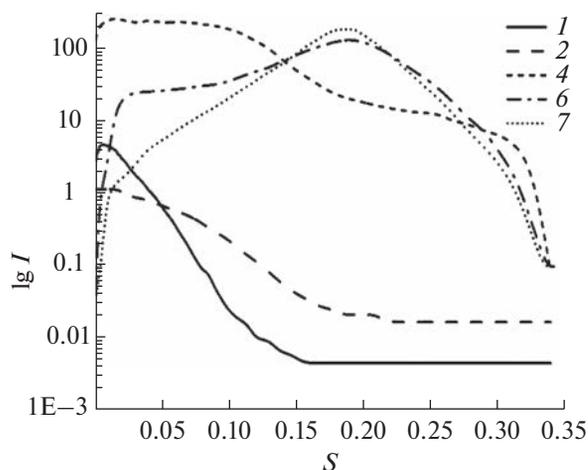
Для более глубокого исследования особенностей этого перехода мы воспользовались методом малоуглового рентгеновского рассеяния. Были сняты дифрактограммы образцов, отличающихся по структуре. По полученным данным построены кривые малоуглового рентгеновского рассеяния (рис. 3). Методом Гинье по наклону начального участка кривой зависимости натурального логарифма интенсивности от квадрата волнового вектора определен радиус инерции R_g , и рассчитан радиус водного ядра систем в предположении их сферической формы по формуле 7 [35]:

$$R_c = \sqrt{5/3}R_g. \quad (7)$$

**Рис. 2.** Распределение частиц по размерам в зависимости от их числа, состав образца приведен в табл. 1, $T = 25^\circ\text{C}$.

Среднее расстояние между каплями в микроэмульсиях определяли при моделировании кривых рассеяния в прямом и обратном пространстве с использованием программы Primus пакета ATSAS, куда вводились экспериментальные данные, полученные из кривых малоуглового рассеяния [36]. Моделирование осуществляли в рамках монодисперсного локального приближения, предполагающего отсутствие взаимодействия частиц между собой.

Как следует из полученных кривых малоуглового рентгеновского рассеяния (рис. 3), образцы 1, 2, 4 представляют собой микроэмульсии. Для них характерно интенсивное симметричное центральное рассеяние и отсутствие дифракционных колец (рис. 7 в Приложении), что свидетельствует об изотропности и независимом рассеянии отдельных капель микроэмульсии, со средним расстоянием между ними много больше их радиуса. С увеличением концентрации АОТ от 10 до 40% прослеживается более пологий ход кривой, что указывает на уменьшение размера капель. Это можно объяснить зависимостью размера капель

**Рис. 3.** Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния, номер кривой соответствует номеру образца (табл. 1).

от степени гидратации. Из формулы 6 следует, что с уменьшением степени гидратации от 24.7 (образец 1) до 6.2 (образец 4) размер капель уменьшается.

При дальнейшем увеличении концентрации АОТ на двумерной картине рассеяния для образцов № 6 и 7 (содержание АОТ 60 и 70%) (рис. 7 в Приложении) наблюдается дифракционное кольцо, а на кривых рассеяния виден асимметричный пик с максимумом в области значений волнового вектора 0.2 \AA^{-1} (рис. 3). Мы полагаем, что при этих концентрациях начинается процесс изменения в самоорганизации АОТ, начало образования жидкокристаллической фазы, а этот пик относится к межчастичной интерференции, т.е. наблюдается скоррелированное расположение обратных микроэмульсий друг относительно друга, которые изменяют форму от сферической до эллипсоидной (образец 6) и цилиндрической (образец 7). При этом среднее расстояние между частицами в микроэмульсии примерно соответствует радиусу их водного ядра (для системы 6 составляет около 3.16 нм, а для системы 7—3.34 нм). Так как образцы характеризуются наличием в них сильного взаимодействия, расчеты структурных характеристик выполнялись с использованием программного пакета SasView в моделях, предполагающих корреляцию однородных микроэмульсий по типу твердых сфер. По данным моделирования можно сделать вывод, что в образце 7 находятся частицы в виде цилиндров.

Далее для системы АОТ/вода/ИПМ (80/10/10) на двумерной картине рассеяния выявляется пространственная упорядоченность, свойственная уже жидкокристаллическим системам (рис. 7 в Приложении). Для установления жидкокристаллической природы образца мы воспользовались методами порошковой рентгеновской дифракции (рис. 4) и поляризационной микроскопии. На дифрактограмме наблюдаются хорошо разрешенные четыре рефлекса при $2\theta = 4.32^\circ, 7.37^\circ, 8.56^\circ, 11.27^\circ$, соответствующие межслоевому расстоянию 20.42; 11.97; 10.32; 7.84 Å. Значения векторов рассеяния при данных углах находятся в соотношении $1 : \sqrt{3} : 2 : \sqrt{7}$, что, согласно данным [37, 38], свидетельствует о 2D гексагональной жидкокристаллической фазе. С использованием значений межплоскостных расстояний d_{100} были рассчитаны структурные параметры гексагональной мезофазы: объемная фракция ПАВ (ϕ), параметр элементарной ячейки (d_p), диаметр цилиндра (d_h), расстояние между цилиндрами (d_w), площадь поперечного сечения (A) и объем молекулы ПАВ (V_m) (табл. 2) [31].

Таким образом, совокупностью методов рентгеновской дифракции и поляризационной оптической микроскопии установлено, что с увеличением концентрации АОТ в области от 60% и выше (образец 6, табл. 1) происходит изменение в

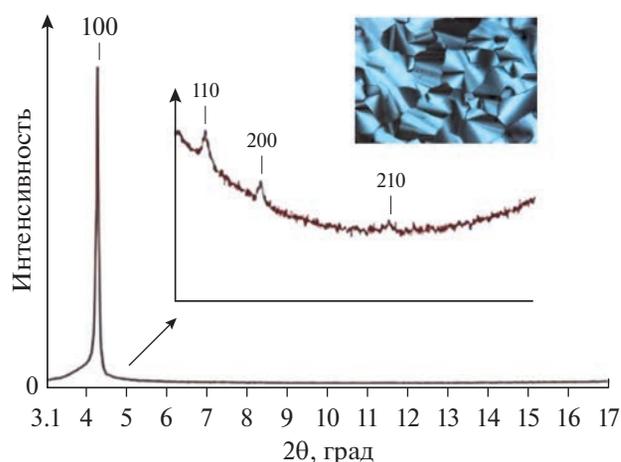


Рис. 4. Дифрактограмма образца 8 АОТ/вода/ИПМ, а также его текстура в поляризованном свете, увеличение $\times 100$.

самоорганизации ПАВ, что приводит к структурному фазовому переходу от обратных микроэмульсий к жидкокристаллической фазе. Особенности изменения морфологии частиц при увеличении концентрации АОТ представлены в табл. 3.

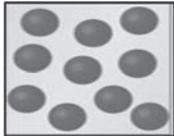
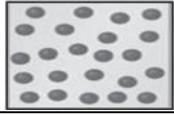
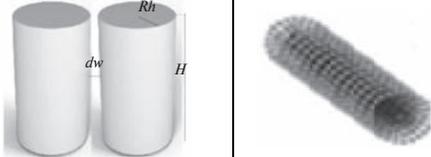
Для исследования взаимодействия инкорпорированного вещества с компонентами транспортной системы была введена модельная аминокислота L-лизин. Предварительно была исследована ее сольubilизация. Показано, что концентрация 1% является максимальной, в которой она может быть введена в системы 1–8 при сохранении прозрачности. Также совокупностью методов ЯМР и флуоресцентной спектроскопии с применением зондов лаурдана и флуоресцеина нами было выявлено, что аминокислота находится в водном пуле микроэмульсии вблизи головных групп АОТ [39].

Получены кривые малоуглового рентгеновского рассеяния для систем АОТ/вода/ИПМ/лизин, которые представлены на рис. 5а–5в. Для сравнения на графиках приведены результаты без аминокислоты. При интегрировании двумерной картины рассеяния для образцов 1 и 2 с аминокислотой существенных отличий от исходного образца не выявлено. Вид малоугловых кривых для образца 4 (рис. 5а) показывает, что введение в систему лизина в данном случае способствует возрастанию средних размеров микроэмульсий. При этом существенного отклонения от сферичности не наблюдается, а увеличение размера приводит к появлению небольшой тенденции в системе к агрегированию частиц. Введение лизина в образец,

Таблица 2. Геометрические параметры мезофазы системы АОТ/вода/ИПМ (80/10/10)

ϕ	$d, \text{ \AA}$	$d_p, \text{ \AA}$	$d_h, \text{ \AA}$	$d_w, \text{ \AA}$	$V_m, \text{ \AA}^3$	$A, \text{ \AA}^2$
0.76	20.42	23.57	21.73	1.84	536.9	98.83

Таблица 3. Состав и структура исследуемых систем вода/АОТ/ИПМ

№ образца	Содержание АОТ, мас. %	Радиус инерции R_g , Å	Размер частиц R_v , нм	Структура
1	10	54.5	7	
2	20	20.9	2.7	
4	40	10	1.3	
6	60	14.9	1.92	
7	70	—	$R_h = 0.7$ $H = 6.7$ $d_w = 3.34$	
8	80	—	$R_h = 1.08$ $d_w = 0.184$	

содержащий 60% АОТ (рис. 5б), приводит к кардинальным изменениям в его структуре и морфологии. Наблюдается исчезновение дифракционного кольца (рис. 8 в Приложении), что, возможно, указывает на увеличение частиц и их отталкивание друг от друга. Образец характеризуется как система слабозаимодействующих удлинённых эллипсоидальных (или цилиндрических) мицелл.

Для жидкокристаллической системы (80% АОТ) влияние аминокислоты наиболее заметно. На двумерной картине рассеяния снова присутствует диффузное дифракционное кольцо (рис. 5в), что делает рассеяние от данного образца схожим с таковым для образцов микроэмульсий. Цилиндрические мицеллы, составляющие жидкокристаллическую фазу в образце 8, а также их размерные характеристики остаются теми же, но их гексагональная упорядоченность нарушается, и сохраняется лишь пространственно скоррелированное расположение со средними расстояниями между центрами мицелл, равными 2.73 нм. Следовательно, мы можем предположить, что введение L-лизина приводит к распаду гексагональной упаковки на частицы в виде цилиндров.

Таким образом, полученные в совокупности экспериментальные данные и результаты моделирования малоуглового рентгеновского рассеяния изученных многокомпонентных систем свидетельствуют о заметном влиянии даже незначительных количеств лизина (1%) на фазовую и дисперсную структуру систем, а также на их морфологию. Это приводит к изменению ряда размерных характеристик частиц и их расположения в системе. При этом соотношение компонентов в системе также оказывает влияние на связывание лизина. До концентрации 40 мас. % введение лизина практически не влияет на систему, при дальнейшем увеличении соотношения АОТ/ИПМ в присутствии лизина происходят изменения в ее структуре. Обнаруженные эффекты вероятно связаны с тем, что лизин является основной заряженной аминокислотой, имеющей длинную боковую цепь с концевой NH_2 -группой, которая взаимодействует с заряженной группой $-\text{SO}_3$ молекулы АОТ. В результате этого происходит изменение кривизны поверхности мицеллярного агрегата — структурной единицы гексагональной фазы, что приводит к распаду гексагональной упаковки на цилиндры.

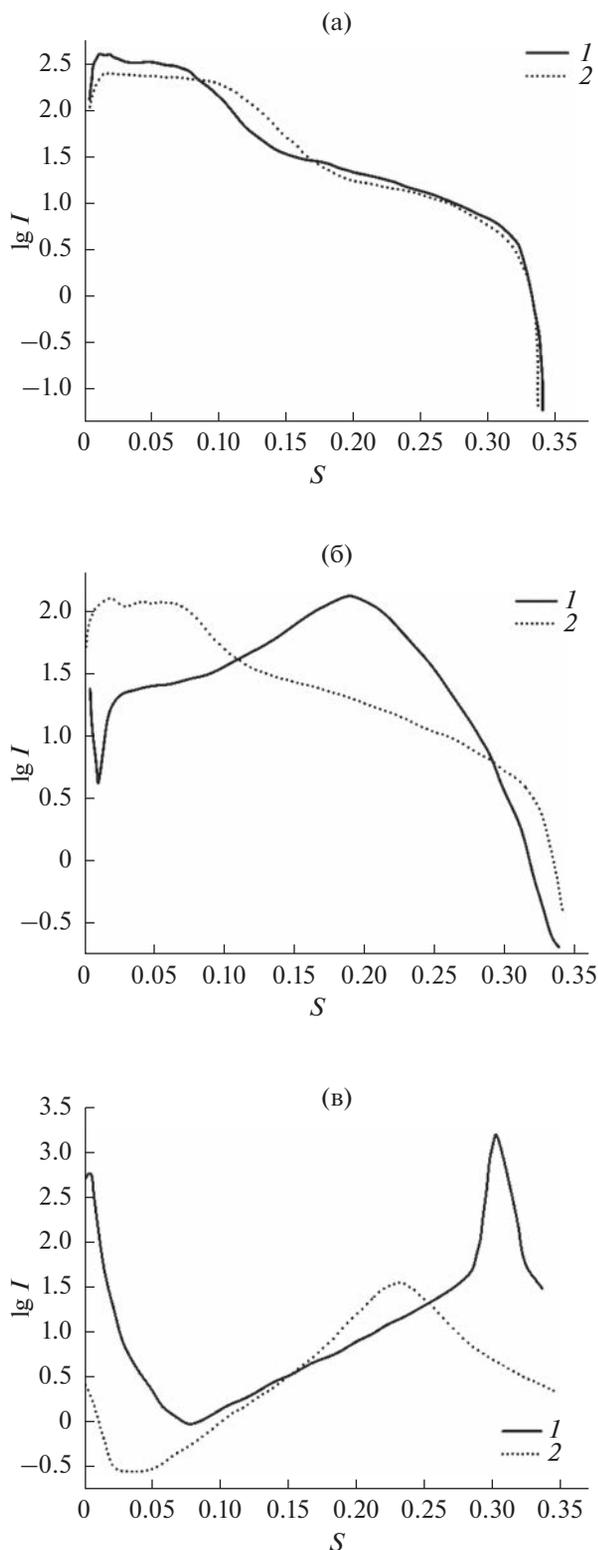


Рис. 5. (а) Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния образца 4 АОТ/вода/ИПМ/ лизин (1) и АОТ/вода/ИПМ (2). (б) Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния образца 6 АОТ/вода/ИПМ/лизин (1) и АОТ/вода/ИПМ (2). (в) Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния образца 8 АОТ/вода/ИПМ/лизин (2) и АОТ/вода/ИПМ (1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены биосовместимые транспортные системы АОТ/вода/ИПМ. Комплексом методов: динамического рассеяния света, поляризационной оптической микроскопии, порошковой рентгеновской дифракции и малоуглового рентгеновского рассеяния исследована серия образцов с различной концентрацией ПАВ.

Произведено моделирование и расчет размерных характеристик жидкокристаллических и микроэмульсионных систем в однородном приближении с использованием программных пакетов ATSAS (Primus) и Sasview. Установлено, что увеличение содержания АОТ в образцах сопровождается уменьшением средних размеров сферических микроэмульсий и их переходом к цилиндрическому типу, а в области концентраций АОТ выше 80% наблюдается образование жидкокристаллической системы гексагонального типа.

Оценено влияние модельной аминокислоты на размерные характеристики микроэмульсий, а в случае систем с гексагональной упаковкой жидкокристаллической фазы – на ее трансформацию в изотропную жидкость.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

“Исследование проведено с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Наноматериалы и нанотехнологии” Казанского национального исследовательского технологического университета при финансовой поддержке проекта Минобрнауки России в рамках гранта № 075-15-2021-699”. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) от 29.12.2022 г. № 075-01508-23-00. Тема исследования “Создание научных основ получения новых multifunctional материалов широкого спектра применения”.

“This study was carried out using the equipment of the Center for Collective Use “Nanomaterials and Nanotechnology” of the Kazan National Research Technological University with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation under agreement No. 075-15-2021-699”. The work was performed using the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the state task for delivery of state services (performing works) of 29.12.2022 № 075-01508-23-00. Topic of research: “Development of Scientific Foundations for Synthesis of Novel Multifunctional Materials with a Broad Scope of Application”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

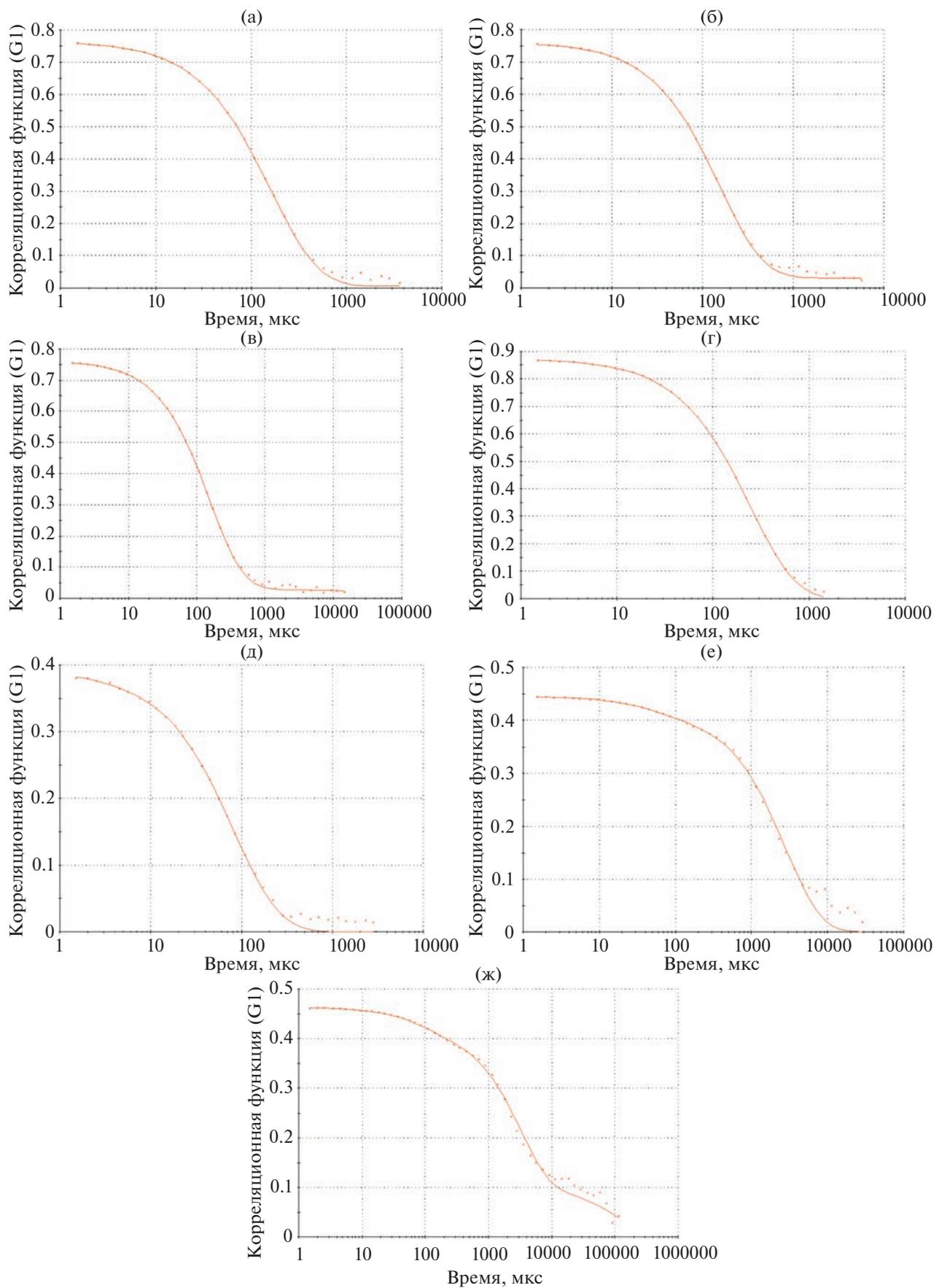


Рис. 6. (а) Корреляционная функция образца 1 АОТ/вода/ИПМ (10/10/80%). (б) Корреляционная функция образца 2 АОТ/вода/ИПМ (20/10/70%). (в) Корреляционная функция образца 3 АОТ/вода/ИПМ (30/10/60%). (г) Корреляционная функция образца 4 АОТ/вода/ИПМ (40/10/50%). (д) Корреляционная функция образца 5 АОТ/вода/ИПМ (50/10/40%). (е) Корреляционная функция образца 6 АОТ/вода/ИПМ (60/10/30%). (ж) Корреляционная функция образца 7 АОТ/вода/ИПМ (70/10/20%).

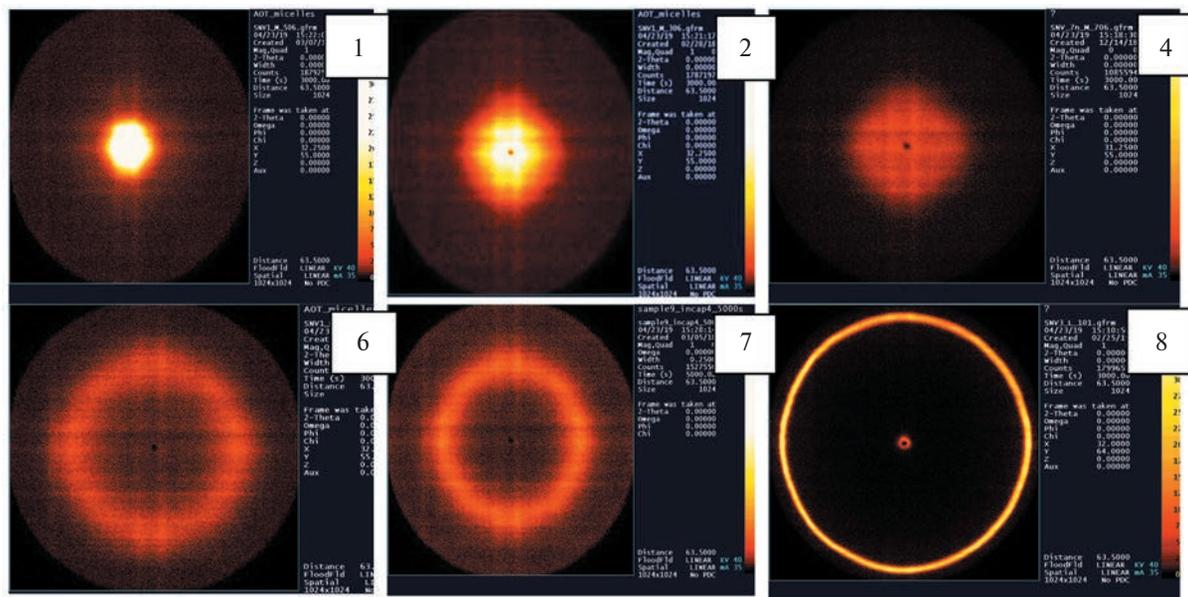


Рис. 7. Двумерные картины малоуглового рассеяния систем АОТ/вода/ИПМ (состав приведен в табл. 1).

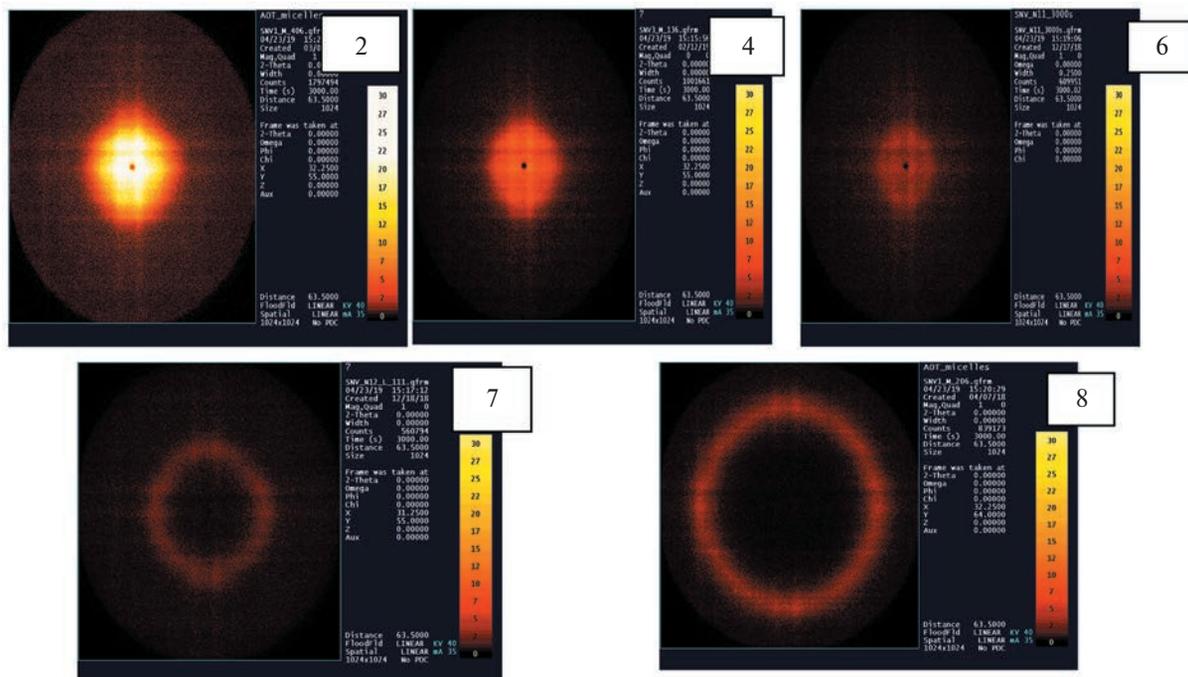


Рис. 8. Двумерные картины малоуглового рассеяния систем АОТ/вода/ИПМ/лизин (состав приведен в табл. 1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Froelich A., Osmatek T., Jadach B. et al.* Microemulsion-based media in nose-to-brain drug delivery // *Pharmaceutics*. 2021. V. 13. № 2. P. 201–238. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics13020201>
2. *Ohadi M., Shahrvan A., Dehghannoudeh N. et al.* Potential use of microbial surfactant in microemulsion drug delivery system: a systematic review // *Drug Des. Devel. Ther.* 2020. V. 14. P. 541–550. <https://doi.org/10.2147/DDDT.S232325>
3. *Grande F., Ragno G., Muzzalupo R. et al.* Gel formulation of nabumetone and a newly synthesized analog: microemulsion as a photoprotective topical delivery system // *Pharmaceutics*. 2020. V. 12. № 5. P. 423–437. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics12050423>
4. *Okur N.U., Cxag E.S., Siyfaka P.I.* Novel ocular drug delivery systems: an update on microemulsions // *J. Ocul. Pharmacol. Ther.* 2020. V. 36. № 6. P. 1–13. <https://doi.org/10.1089/jop.2019.0135>
5. *Мурашова Н.М., Полякова А.С., Юртов Е.В.* Влияние ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты на свойства микроэмульсии в системе ди-(2-этилгексил)фосфат натрия–ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота–декан–вода // *Коллоидный журнал*. Т. 80. 2018. № 5. P. 541–551. <https://doi.org/10.1134/S0023291218050105>
6. *Souto E.B., Cano M., Martines-Gomez C. et al.* Microemulsions and nanoemulsions in skin drug delivery // *Bioengineering*. 2022. V. 9. № 4. P. 158–180. <https://doi.org/10.3390/bioengineering9040158>
7. *Saleem M.A., Nazar M.F., Siddique M.Y. et al.* Soft-templated fabrication of antihypertensive nano-irbesartan: structural and dissolution evaluation // *J. Mol. Liq.* 2019. V. 292. P. 111388–111396. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111388>
8. *Kajbafyala A., Salabat A.* Microemulsion and microemulsion gel formulation for transdermal delivery of rutin: optimization, *in-vitro/ex-vivo* evaluation and SPF determination // *J. Dispers. Sci. Technol.* 2022. V. 43. № 12. P. 1848–1857. <https://doi.org/10.1080/01932691.2021.1880928>
9. *Arsene M.-L., Raut L., Calin M. et al.* Versatility of reverse micelles: from biomimetic models to nano (bio) sensor design // *Processes*. 2021. V. 9. P. 345–387. <https://doi.org/10.3390/pr9020345>
10. *Poh Y., Ng S., Ho K.* Formulation and characterisation of 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate-in-oil microemulsions as the potential vehicle for drug delivery across the skin barrier // *J. Mol. Liq.* 2019. V. 273. P. 339–345. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.034>
11. *Zheng Y., Xu G., Ni Q., Wang Y.* Microemulsion delivery system improves cellular uptake of genipin and its protective effect against A β 1-42-induced PC12 cell cytotoxicity // *Pharmaceutics*. 2022. V. 14. № 3. P. 617–638. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics14030617>
12. *Callender S.P., Mathews J.A., Kobernyk K., Wettig S.D.* Microemulsion utility in pharmaceuticals: implications for multi-drug delivery // *Int. J. Pharm.* 2017. V. 526. P. 425–442. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2017.05.005>
13. *Chountoulesi M., Pispas S., Tseti I.K. et al.* Lyotropic liquid crystalline nanostructures as drug delivery systems and vaccine platforms // *Pharmaceutics*. 2022. V. 15. P. 429–461. <https://doi.org/10.3390/ph15040429>
14. *Selivanova N.M., Galeeva A.I., Galyametdinov Yu.G.* Chitosan/lactic acid systems: liquid crystalline behavior, rheological properties, and riboflavin release *in vitro* // *Int. J. Mol. Sci.* 2022. V. 23. № 21. P. 13207–1331. <https://doi.org/10.3390/ijms232113207>
15. *Mueller-Goymannand C.C., Hamann H.-J.* Sustained release from reverse micellar solutions by phase transformations into lamellar liquid crystals // *J. Control. Release*. 1993. V. 23. P. 165–174. [https://doi.org/10.1016/0168-3659\(93\)90042-4](https://doi.org/10.1016/0168-3659(93)90042-4)
16. *Саутина Н.В., Захарова А.О., Галяметдинов Ю.Г.* Влияние межмолекулярных взаимодействий в системе лецитин–пропиленгликоль на межфазной границе вода / вазелиновое масло на характер образования самоорганизующихся структур // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2017. Т. 17. № 2. С. 35–41. <https://doi.org/10.18083/LCAppl.2017.2.35>
17. *Саутина Н.В., Губайдуллин А.Т., Галяметдинов Ю.Г.* Фазовые превращения в самоорганизующейся системе на основе лецитина // *Журнал прикладной химии*. 2017. Т. 90. № 11. С. 1482–1488.
18. *Nakamura N., Tagawa T., Kihara K. et al.* Phase transition between microemulsion and lamellar liquid crystal // *Langmuir*. 1997. V. 13. P. 2001–2006. <https://doi.org/10.1021/la960606u>
19. *Dogruel A., Arslan S.A., Tirnaksiz F.* Water/oil type microemulsion systems containing lidocaine hydrochloride: *in vitro* and *in vivo* evaluation // *J. Microencapsul.* 2014. V. 31. № 5. P. 448–460. <https://doi.org/10.3109/02652048.2013.879926>
20. *Moghimpour E., Salimi A., Karami M.* Preparation and characterization of dexamethasone microemulsion based on pseudoternary phase diagram // *Jundishapur Journal of Natural Pharmaceutical Products*. 2013. V. 8. № 3. P. 105–117. <https://doi.org/10.17795/jjnpp-9373>
21. *Mo J., Milleret G., Nagaraj M.* Liquid crystal nanoparticles for commercial drug delivery // *Liquid Crystals Reviews*. 2017. V. 5. № 2. P. 69–85. <https://doi.org/10.1080/21680396.2017.1361874>
22. *Dutta R.* Effect of sugars on the dynamics of hydrophilic fluorophores confined inside the water pool of anionic reverse micelle: a spectroscopic approach // *Journal of Molecular Liquids*. 2018. V. 252. P. 225–235. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.12.137>
23. *Simmons B., Agarwal V., Singh M. et al.* Phase transition dynamics and microstructure evolution in a crystalline surfactant mesophase using time-dependent small-angle neutron scattering // *Langmuir*. 2003. V. 19. P. 6329–6332. <https://doi.org/10.1021/la0269863>
24. *Subramanian N., Ghosal S.K., Asis A. et al.* Formulation and physicochemical characterization of microemulsion system using isopropyl myristate, medium-chain glyceride, polysorbate 80 and water // *Chem. Pharm. Bull.* 2005. V. 53. № 12. 1530–1535. <https://doi.org/10.1248/cpb.53.1530>

25. Engelbrecht T.N., Demé B., Dobner B. et al. Study of the influence of the penetration enhancer isopropyl myristate on the nanostructure of stratum corneum lipid model membranes using neutron diffraction and deuterium labelling // *Skin Pharmacol. Phys.* 2012. V. 25. № 4. P. 200–207.
<https://doi.org/10.1159/000338538>
26. Арутюнян Л.Г. Влияние аминокислот на критическую концентрацию мицеллообразования поверхностно-активных веществ различной природы // *Коллоидный журнал.* 2008. Т. 70. № 5. С. 715–717.
27. Adachi M., Harada M., Shioi A. et al. Extraction of amino acids to microemulsion // *J. Phys. Chem.* 1991. V. 95. P. 7925–7931.
<https://doi.org/10.1021/j100173a068>
28. Sunaina S.K., Mehta A.K., Ganguli S.V. Small-angle X-ray scattering as an effective tool to understand the structure and rigidity of the reverse micelles with the variation of surfactant // *J. Mol. Liq.* 2021. V. 326. P. 115302–115310.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115302>
29. Carvalho A.L.M., da Silva J.A., Lira A.A.M. et al. Evaluation of microemulsion and lamellar liquid crystalline systems for transdermal zidovudine delivery // *J. Pharm. Sci.* 2016. V. 105. P. 2188–2193.
<https://doi.org/10.1016/j.xphs.2016.04.013>
30. Alami E., Levi H., Zana R. Alkanediyl-*a,o*-bis(dimethylalkylammonium bromide) surfactants. 2. Structure of the lyotropic mesophases in the presence of water // *Langmuir.* 1993. V. 9. P. 940–944.
<https://doi.org/10.1021/la00028a011>
31. Mol L., Bergenstahl B., Claesson P.M. Forces in dimethyldodecylamine oxide- and dimethyldodecylphosphine oxide–water systems measured with an osmotic stress technique // *Langmuir.* 1993. V. 9. P. 2926–2932.
<https://doi.org/10.1021/la00035a033>
32. Murashova N.M., Levchishin S.Yu., Yurtov E.V. Effect of bis-(2-ethylhexyl) phosphoric acid on sodium bis-(2-ethylhexyl) phosphate microemulsion for selective extraction of non-ferrous metals // *J. Surfact. Deterg.* 2014. V. 17. P. 1249–1258.
<https://doi.org/10.1007/s11743-014-1598-x>
33. Nave S., Eastoe J., Heenan R.K., Steytler D., Grillo I. What is so special about Aerosol-OT? 2. Microemulsion systems // *Langmuir.* 2000. V. 16. № 23. P. 8741–8748.
<https://doi.org/10.1021/la000342i>
34. Nazário, L.M.M., Hatton T.A., Crespo J.P.S.G. Nonionic cosurfactants in AOT reversed micelles: effect on percolation, size, and solubilization site // *Langmuir.* 1996. V. 12. № 26. P. 6326–6335.
<https://doi.org/10.1021/la960687u>
35. Kaler E.W., Bennett K.E., Davis T. et al. Toward understanding microemulsion microstructure: a small-angle X-ray scattering study // *J. Chem. Phys.* 1983. V. 79. № 11. P. 5673–5684.
<https://doi.org/10.1063/1.445688>
36. Konarev P.V., Volkov V.V., Sokolova A.V. et al. PRIMUS: a windows PC-based system for small-angle scattering data analysis // *J. Appl. Crystallogr.* 2003. V. 36. P. 1277–1282.
<https://doi.org/10.1107/S0021889803012779>
37. Castelletto V., Ansari I.A., Hamley I.W. Influence of added clay particles on the structure and rheology of a hexagonal phase formed by an amphiphilic block copolymer in aqueous solution // *Macromolecules.* 2003. V. 36. № 5. P. 1694–1700.
<https://doi.org/10.1021/ma021396x>
38. Goodby J.W., Collings P.J., Kato T. et al. Handbook of Liquid Crystals. New York: John Wiley & Sons, 2014. V. 1. 945 p.
39. Саутина Н.В., Рыбакова А.И., Галяметдинов Ю.Г. и др. Влияние межмолекулярных взаимодействий в системе вода/АОТ/изопропилмириститат на высвобождение биологически активных веществ // *Журнал физической химии.* 2021. Т. 95. № 11. С. 1763–1770.

ПЕРЕРАБОТКА СТАБИЛИЗИРОВАННОЙ НАНОЧАСТИЦАМИ ЭМУЛЬСИОННОЙ НАНОЖИДКОСТНОЙ МЕМБРАНЫ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ДИКЛОФЕНАКА: ОЦЕНКА СТАБИЛЬНОСТИ И ЭФФЕКТИВНОСТИ

© 2023 г. Anshul Sharma¹, Himanshu P. Kohli², *, Mousumi Chakraborty¹, **

¹Факультет химической технологии, Национальный технологический институт имени Сардара Валлабхаи, Сурат, Гажарат, 395007 Индия

²Факультет химической технологии, Технологический институт имени Р.Н.Дж. Патела, Бардоли, Гажарат, 394620 Индия

*e-mail: himanshukohli07@gmail.com, hpkohli@rngpit.ac.in

**e-mail: mousumichakra1995@gmail.com, mch@ched.svnit.ac.in

Поступила в редакцию 06.11.2022 г.

После доработки 25.02.2023 г.

Принята к публикации 27.02.2023 г.

Нестабильность эмульсии является основной проблемой для промышленного использования жидкоэмульсионных мембранных процессов. Настоящая работа направлена на исследование процесса извлечения диклофенака из водного раствора с помощью эмульсионных наножидкостных мембран, стабилизированных многостенными углеродными нанотрубками или наночастицами Fe₂O₃ и SiO₂. В исследовании также делается упор на переработку наночастиц и оценивается стабильность и производительность системы эмульсионных наножидкостных мембран. Оптимизация таких параметров, как кратность объема, время эмульгирования и скорость перемешивания, выполнялась с применением метода Бокса–Бенкена, а графики взаимодействия использовались для понимания взаимозависимости между параметрами и их совокупного влияния на степень экстракции диклофенака. Оптимальные значения для максимального извлечения диклофенака наблюдались в следующих областях значений оптимизируемых параметров: скорость перемешивания – 400–500 об./мин, время эмульгирования – 2.5–5 мин, кратность объема – 10–14. Эмульсионные наножидкостные мембраны были охарактеризованы с помощью инфракрасной Фурье-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения, динамического светорассеяния, микрофотографий и турбидиметрических измерений по технологии Turbiscan. Также была проведена рециркуляция эмульсии для повторного использования наночастиц и мембранной фазы. Анализ переработанных эмульсионных наножидкостных мембран по технологии Turbiscan проводился для проверки стабильности эмульсий после каждого цикла.

DOI: 10.31857/S0023291223700064, EDN: UVSWLY

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время фармацевтические препараты и средства личной гигиены привлекают возрастающее внимание как новый тип органических загрязнителей в ряду классов загрязнителей воды, вызывающих наибольшую озабоченность [1]. Среди нескольких классов препаратов, доступных для лечения заболеваний человека, таких как антигиперчувствительные, анальгезирующие, жаропонижающие, успокаивающие средства, антибиотики и нестероидные противовоспалительные препараты [2], одним из наиболее часто используемых нестероидных противовоспалительных препаратов является диклофенак. К 2020 году его общее среднегодовое потребление достигло около 1443 т в год [3]. Его часто обнаруживают в сточных водах из-за его потребления людьми в больших количествах. В силу низкой биоразлагаемости и высокой стойкости на очистных сооружениях он накапли-

вается в воде, отложениях и илах [1]. О присутствии диклофенака в различных поверхностных водоемах и грунтовых водах сообщалось в различных странах, включая Китай, Тайвань, Португалию, Сингапур, Сербию, Грецию, Францию, Кипр, Иорданию, Южную Африку, Вьетнам и др. [2].

Удаление диклофенака из воды представляет собой очень сложную задачу из-за его высокой растворимости и полярности. При таких характеристиках невозможно добиться абсолютного удаления диклофенака на очистных сооружениях [4]. В литературе описаны различные методы, применяемые для извлечения диклофенака, некоторые из них перечислены в табл. 1.

Технология эмульсионной жидкой мембраны основана на применении дисперсионной системы, в которой разделяющая (внутренняя) фаза диспергирована во внешней (мембранной) фазе.

Таблица 1. Методы, применяемые для извлечения диклофенака

№ п/п	Метод	Используемые реагенты/оборудование	Результат	Год опубликования	Ссылка
1	Зеленые наноэмульсии	Вода, транскутол, этиленгликоль, каприол-90	Эффективность экстракции 94.5%	2014	[5]
2	Адсорбция	Гибридный адсорбент гранулированные многостенные углеродные нанотрубки/оксид алюминия	Максимальная сорбционная емкость гибридного адсорбента по диклофенаку 106 мкмоль/г	2020	[6]
		Катионные ПАВ: монтмориллонит натрия, бензилдиметилтетрадециламмонийдесадecilтриметиламмоний	Максимальная сорбционная емкость по диклофенаку 160 мкмоль/г при pH 11	2017	[7]
		Иллит, монтмориллонит, бромид цетилтриметиламмония	Адсорбционная емкость по диклофенаку 50, 28 и 18 мкмоль/г на иллите, 1000, 450 и 330 мкмоль/г на монтмориллоните, модифицированных до емкости катионного обмена 2, 1 и 0.5, соответственно	2017	[8]
		Диклофенак натрия, HCl, NaOH, HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , шелуха стручков какао	Активированный уголь из шелухи стручков какао извлекает диклофенак с адсорбционной емкостью 5.53 мг/г	2017	[9]
		Диклофенак натрия, CuSO ₄ · 5H ₂ O, образцы почв	Низкая адсорбция диклофенака	2016	[10]
		Диклофенак натрия, 2-(4-хлорфенокси)-2-метилпропионовая кислота, магнитная ионообменная смола MIEХ® (адсорбент)	Смола MIEХ® показала максимальную адсорбционную емкость 320 мг/г	2016	[11]
		Активированный уголь, полученный из оливок косточек, H ₂ SO ₄	Максимальная адсорбционная емкость при равновесии составила 8.8 мг/г	2016	[12]
	Активированный уголь из цикламена персидского, HCl, тиосульфат натрия, иод, NaOH, фосфорная кислота, ZnCl ₂ , КОН	81% извлечения диклофенака при начальной концентрации 70 мг/л	2016	[13]	

Таблица 1. Продолжение

№ п/п	Метод	Используемые реагенты/оборудование	Результат	Год опубликования	Ссылка
		Поверхностно-активные вещества, такие как модифицированный филлипситом хлорид цетилпиридиния или бромид гексадецилтриметиламмония, образец неаполитанского желтого туфа, состоящий в основном из филлипсита	Бромид гексадецилтриметиламмония показал максимальную адсорбционную способность 50 мг/г	2016	[14]
		Оксид графена	При ультразвуковой обработке извлечение диклофенака достигало 75%	2015	[15]
		Гибридные материалы, алюминий-алкилдиметилбензиламмонийхлорид-серицит (I) и алюминий-гексадецилтриметиламмонийбромид-серицит (II)	Адсорбционная емкость 0.561 и 1.056 мг/г для I и II соответственно	2015	[16]
		Активированный микроволновым излучением уголь из шелухи стручков какао, $ZnCl_2$, $FeCl_3$	Адсорбционная емкость 63.47 мг/г	2015	[17]
		Многоостенные углеродные нанотрубки, HNO_3 , $NaOH$, HCl	Эффективность извлечения 94.6%	2015	[18]
		Хитозан, модифицированный ацетилацетоном, 1,2-этилендиамин	Максимальная адсорбционная емкость 9.13 мг/г	2014	[19]
		Природный цеолит, хлорид цетилпиридиния	Эффективность извлечения 85%	2013	[20]
		Природный цеолит, бромид гексадецилтриметиламмония	Эффективность извлечения до 85%	2013	[21]
		Активированный уголь	Адсорбционная емкость 63.7 мг/г	2012	[22]
		Жом винограда Изабель	Эффективность извлечения от 16.4 до 22.8%	2012	[23]
		Проницаемые для жидкости аноды, электроды с покрытием из смешанного оксида	Показана перспективность предложенного подхода	2017	[24]
3	Электрохимический усовершенствованный процесс окисления	Безэлектролитный электрохимический реактор с окисляемыми кобальто-никелевыми электродами	Показана эффективность разложения диклофенака	2013	[25]

Таблица 1. Окончание

№ п/п	Метод	Используемые реагенты/оборудование	Результат	Год опубликования	Ссылка
4	Почвенный водоносный слой	Биотическое нитрирование диклофенака в почвенном водоносном слое	Микробно-опосредованная реакция нитрирования диклофенака в почве в бескислородных условиях	2016	[26]
5	Усовершенствованный процесс окисления с использованием фотокализаторов	Синтез нанокомпозитов Ce@TiO ₂ из нитрата церия и изопропоксида титана, этанола, боргидрида натрия	Деструкция диклофенака в течение 80 мин воздействия ультрафиолетового излучения	2018	[27]
6	Усовершенствованный процесс окисления-восстановления	2,6-Дихлоранилин, каталаза (бычья печень), метанол, 2-пропанол, уксусная кислота	Абсолютные константы скорости бимолекулярной реакции гидроксильного радикала и сольватированного электрона с диклофенаком составили соответственно 9.3×10^9 и $1.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$	2013	[28]
7	Химическое окисление (гетерогенный катализ с использованием пириита) – реакция Фентона	2,6-Дихлорфенол, 2-хлоранилин, 2-хлорфенол, гетатригидрат сульфата железа, перекись водорода, сульфат титана, трет-бутанол, хлороформ, этанол, HNO ₃	С ростом концентрации пириита и перекиси водорода скорость разложения диклофенака увеличивается	2013	[29]
8	Озонирование, фотокализ и нетермическая плазма	Плазменный реактор, фотокалитический реактор, стеклянный реактор, соль диклофенака	Разложение диклофенака при прямом озонировании, выход продуктов разложения 28 г/кВтч	2017	[30]
9	Электрохимическое сжигание	2,5-Дигидроксибензилуксусная кислота, 2,6-дихлоргидрохинон, 2,6-дихлоранилин	Полное сжигание диклофенака при низких концентрациях препарата возможно путем анодного окисления в нейтральной буферной среде с pH 6.5 и легированным бором алмазным анодом	2010	[31]
10	Сорбция	Цеолит, бромид цетилтриметиламмония	Сорбция диклофенака до 140 ммоль/кг	2017	[32]
		Природный цеолит, хлорид цетилпиридина	Сорбционная емкость до 160 ммоль/кг	2011	[33]

Мембранная фаза состоит из экстрагента (носителя) и органического разбавителя (растворителя), который ведет себя как полупроницаемая мембрана между внутренней и внешней фазами. Подходящее поверхностно-активное вещество, присутствующее в мембранной фазе, способствует образованию капель эмульсий типа вода-в-масле (в/м) или масло-в-воде (м/в). Растворенное вещество экстрагируется (из носителя в мембранную фазу) и десорбируется (из мембраны во внутреннюю фазу) за одну стадию [34]. У этого метода есть несколько преимуществ, некоторые из которых перечислены ниже: простой рабочий процесс, высокая эффективность удаления и извлечения, одноэтапное экстрагирование и разделение, меньшее энергопотребление, меньшие эксплуатационные и капитальные затраты [34]. Принципы, механизмы, приложения и ограничения эмульсионных жидких мембран подробно обсуждались в работе [35].

Шакиль с соавт. [5] продемонстрировали выделение диклофенака из сточных вод используя “зеленые” наноземлюсии вода/транскутол/этиленгликоль/Каприол 90. Наивысший достигнутый процент удаления составил 94.5%. Сейфоллахи и Рахбар-Келишами достигли 99.65% экстракции диклофенака с помощью метода эмульсионных жидких мембран, используя бромид тетрабутиламмония (экстрагент), Span 80 (эмульгатор), ди-хлорметан (разбавитель) и раствор NaOH (разделяющая фаза) [36]. Гупта и др. [34] исследовали удаление диклофенака из его водного раствора методом эмульсионных жидких мембран. Максимальная достигнутая эффективность экстракции составила <95% при оптимизированных условиях с использованием 20 г/л ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (носитель), скорости гомогенизатора 9500 об./мин, 0.001 М HNO₃ (разделяющий агент) и 20 г/л смешанного поверхностно-активного вещества с коэффициентом гидрофильно-липофильного баланса, равным 6.

Нестабильность эмульсии является основной проблемой при крупномасштабном промышленном разделении, поскольку разрушение мембраны снижает эффективность экстракции. Исследователи использовали различные наночастицы, такие как диоксид кремния [37], диоксид кремния, покрытый оксидом алюминия [38], магнитный α -Fe₂O₃ [39], многостенные углеродные нанотрубки (MWCNT) [40], магнитные наночастицы (Fe₃O₄) [41] для стабилизации эмульсий против расщепления и коалесценции. Эффект гидратации зависит от шероховатости поверхности и межфазной энергии на наноуровне. На границе раздела масло-вода наночастицы будут адсорбироваться, что создает стерические затруднения и противодействует коалесценции капель [38].

В нашем предыдущем исследовании были оптимизированы такие параметры процесса, как концентрация носителя, скорость гомогенизатора

и концентрация реагента для десорбции [34]. В данной работе предпринята попытка оптимизировать другие важные параметры процесса, такие как кратность обработки (отношение объемов мембранной фазы и фазы сырья), время эмульгирования для приготовления эмульсии, скорость перемешивания. Для достижения максимального извлечения диклофенака использовался метод Бокса-Бенкена с построением графиков взаимодействия параметров. Стабильные эмульсионные наножидкостные мембраны были приготовлены путем добавления наночастиц MWCNT, Fe₂O₃ и SiO₂ с использованием ди-2-этилгексилфосфорной кислоты в качестве носителя, азотной кислоты (HNO₃) в качестве отделяющей фазы, Span 80 в качестве поверхностно-активного вещества и *n*-гептана в качестве разбавителя. Характеризация эмульсий была проведена с помощью спектроскопии нарушенного полного отражения с преобразованием Фурье, динамического рассеяния света, микрофотографий и турбидиметрических измерений по технологии Turbiscan. Возможности повторного использования наночастиц и мембранной фазы также были проверены путем рециркуляции эмульсии. Анализ переработанных эмульсионных жидких мембран измерений по технологии Turbiscan проводился для проверки стабильности эмульсий после каждого цикла. К рециркулированной после использования эмульсии добавляли некоторое количество свежей эмульсии и повторно использовали для извлечения диклофенака.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Химические вещества

Натриевую соль диклофенака (чистота >99%, Sigma-Aldrich) использовали для приготовления исходной водной фазы. Азотную кислоту (концентрация 68–70%, Sigma-Aldrich) использовали в качестве реэкстрагента, а *n*-гептан (Finar Limited, Ахмадабад, Индия) с чистотой 99% использовали в качестве разбавителя. В качестве носителя использовали ди-2-этилгексилфосфорную кислоту (D2ЕНРА, чистота ≥98%, Nationalchemicals, Вадодара, Индия). Моноолеат сорбитана (Span 80), использованный как ПАВ, получали от S.D. Fine-Chem Limited (Мумбаи, Индия). Многостенные углеродные нанотрубки (MWCNT) с чистотой >99% (средний диаметр 10–15 нм, длина 5 мкм), наночастицы Fe₂O₃ с чистотой ~99% (средний размер ~30–50 нм), наночастицы SiO₂ с чистотой ~99% (средний размер частиц ~30–50 нм) были получены от Ad-Nano Technologies Private Ltd (Шимога, Индия).

2.2. Эксперименты с эмульсионной наножидкостной мембраной

Органическую фазу готовили путем растворения 20 г/л Span 80 и 20 г/л D2ЕНРА в 30 мл *n*-гептана. Наночастицы (MWCNT, Fe₂O₃ и SiO₂) с кон-

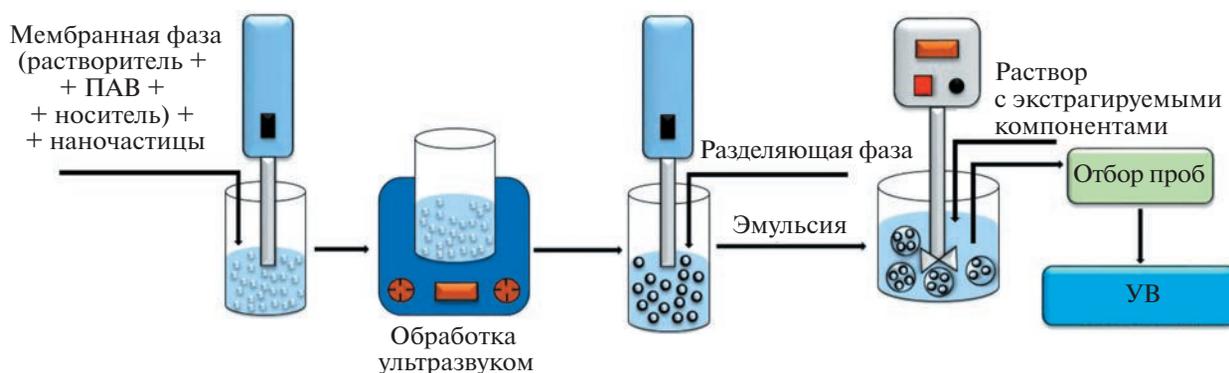


Рис. 1. Схематическое представление работы эмульсионной наножидкостной мембранной системы.

центрацией 100 мг/л диспергировали в органической фазе с помощью гомогенизатора (Ultra-Turax® T25 basic, IKA® – Werke, Германия) при 9500 об/мин в течение 5 мин и обрабатывали ультразвуком в ультразвуковой ванне (Elma® Trans-sonic TI-H-5, Германия) на частоте 45 кГц при мощности 100 Вт в течение 45 мин. Затем к приготовленной, как описано выше, дисперсии добавляли 0.001 М раствор HNO_3 . Формирование эмульсии вода-в-масле происходило при равных пропорциях воды и масла путем гомогенизации раствора при 9500 об/мин в течение 5 мин. Затем исходный раствор, содержащий 25 мг/л диклофенака, контактировал с приготовленной эмульсией в/м для экстракции с помощью эмульсионной наножидкостной мембраны в течение 30 мин (рис. 1). Для количественного определения концентрации диклофенака образцы отбирали через разные промежутки времени и анализировали при длине волны 275 нм с помощью УФ-видимого спектрофотометра (DR 6000 HACH, Германия).

2.3. Характеризация эмульсии

Идентификацию функциональных групп, присутствующих в эмульсии, проводили с помощью спектрометра (Shimadzu, 8400S, Япония) с использованием нарушенного полного внутреннего отражения ATR-FTIR. Изображения капель и распределение эмульсии по размерам получали с применением микроскопа (Nikon Eclipse TS100, Япония) и анализатора размера частиц (Malvern Zetasizer Nano-ZS 90, Великобритания) соответственно. Анализ стабильности эмульсий проводили с помощью Turbiscan Classic MA 2000 (Formulation, Франция).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Анализ взаимного влияния различных факторов, характеризующих экспериментальную систему

На рис. 2 показаны зависимости, отражающие взаимное влияние различных факторов при извлечении диклофенака. Методология Тагучи сопоставляет такие факторы, как кратность объе-

мов эмульсионной наножидкостной мембраны и раствора диклофенака (А), время эмульгирования (В) и скорость перемешивания (С), с эффективностью извлечения диклофенака при использовании определенного набора ортогональных массивов, которые учитывают большое количество переменных. Результат, получаемый с помощью этого метода, опирается на использование статистического показателя, известного как отношение сигнал–шум (S/N), который переводит экспериментальную информацию в одно значение, показывающее наличие несоответствия [42]. Рис. 2 позволяет увидеть взаимозависимость между факторами и их совокупное влияние на процент извлечения диклофенака. Параллельные линии на графиках рис. 2 указывают на отсутствие взаимодействия, а непараллельные линии означают, что существует взаимодействие между факторами [43, 44].

Из рис. 2 видно, что при изменении кратности объемов с 1 : 6 до 1 : 14 эффективность извлечения диклофенака снизилась из-за снижения способности эмульсионной фазы проникать и отделять диклофенак. С увеличением количества исходной фазы происходит набухание эмульсии из-за большой разницы осмотических давлений внутреннего и внешнего растворов, что приводит к увеличению внутреннего диаметра капель, снижая общую эффективность экстракции. Аналогичные результаты были получены в работе Сейфоллахи и Рахбар-Келишами [37].

При увеличении скорости перемешивания с 200 до 400 об./мин эффективность извлечения диклофенака повышается, поскольку при более интенсивном перемешивании обеспечивается большая площадь поверхности для контакта внешней фазы с фазой эмульсии, что, в свою очередь, приводит к увеличению коэффициента массообмена. Однако увеличение скорости перемешивания с 400 до 600 об./мин приводит к небольшому снижению эффективности экстракции. Как отмечается в литературе [45], это связано с дроблением капель эмульсии при высоких скоростях перемешивания, что снижает общую степень извлечения.

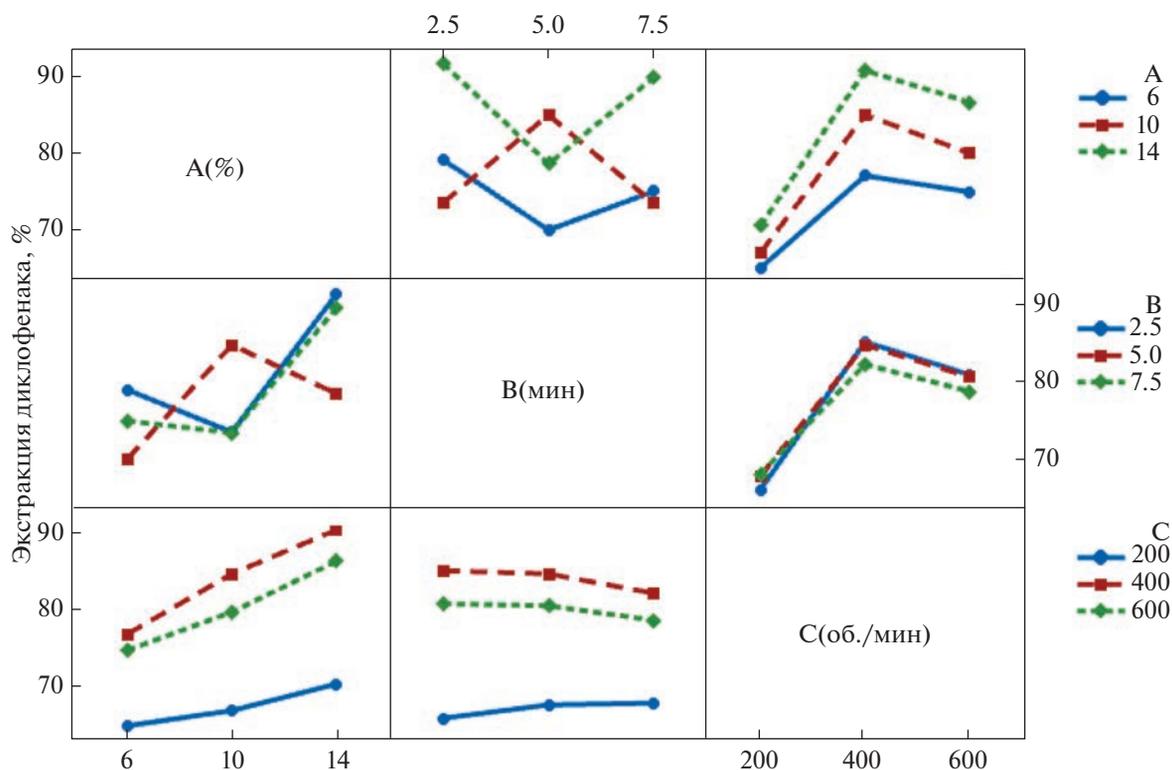


Рис. 2. Взаимное влияние различных факторов, характеризующих экспериментальную систему.

Также эксперименты проводились с различным временем эмульгирования: 2.5, 5, 7.5 и 10 мин. Время эмульгирования определяет размер капель эмульсии, которое напрямую зависит от стабильности эмульсии и влияет на эффективность экстракции. В процессе эмульгирования около 0.1% энергии эмульгирования используется для образования капель эмульсии, а остальные 99.9% безвозвратно теряются в виде тепла [46]. Ахмад и др. [47] наблюдали ту же тенденцию при удалении ацетаминофена с помощью жидкой мембраны. Стабильная эмульсия образуется при достаточно длительном эмульгировании (5–7.5 мин), и тогда эмульсия становится более гомогенной с более мелкими внутренними каплями и большим количеством капель внутренней фазы, захваченных мембранной фазой, что обеспечивает большую площадь поверхности для массообмена и повышения эффективности экстракции. Дальнейшее увеличение времени эмульгирования (>7.5 мин) приводит к нестабильности эмульсии, связанной с возникающими сдвиговыми напряжениями в жидкости от воздействия крыльчатки. При длительном воздействии происходит разрушение эмульсии [47].

3.2. Метод Бокса–Бенкена

Разработка плана экспериментов для системы включает в себя определенный набор экспериментов, произведенных при различных диапазонах из-

менения изучаемых переменных, и испытания должны проводиться соответствующим образом, чтобы найти возможные корреляции в исследуемой системе [48]. Недавно подход Бокса–Бенкена был использован в работе Умригар с соавт. [49] для оптимизации параметров реакции, используемой для этерификации олеиновой кислоты метанолом. Трехмерные зависимости для оценки экстракции диклофенака представлены на рис. 3 и показывают взаимное влияние между временем эмульгирования, скоростью перемешивания и степенью обработки. Оптимальные значения параметров системы для максимальной экстракции находятся в следующих диапазонах: скорость перемешивания: 400–500 об./мин, время эмульгирования: 2.5–5 мин и кратность объемов эмульсионной наножидкостной мембраны и раствора диклофенака 10–14.

3.3. Характеризация эмульсионной наножидкостной мембраны

Эмульсии, синтезированные с использованием MWCNT, наночастиц Fe_2O_3 и SiO_2 , были охарактеризованы с помощью ИК-Фурье спектроскопии нарушенного полного отражения, динамического рассеяния света и микрофотографий.

3.3.1. ИК-Фурье спектроскопия нарушенного полного отражения

Спектроскопические исследования проводились для подтверждения связывания и наличия

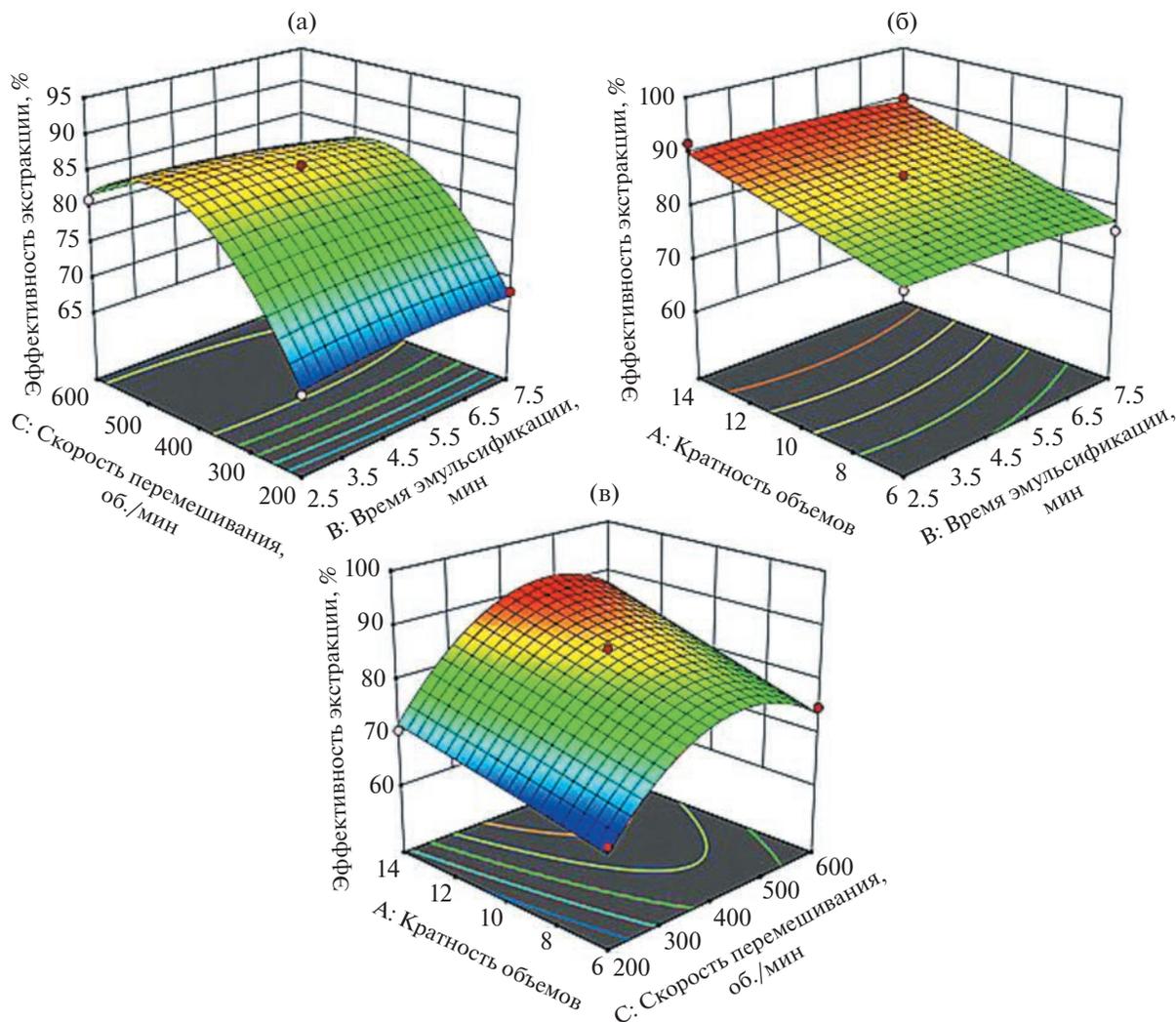


Рис. 3. Трехмерные графики поверхности отклика для эффективности экстракции (%) диклофенака в зависимости от (а) времени эмульгирования и скорости перемешивания; (б) времени эмульгирования и кратности объемов; (в) скорости перемешивания и кратности объемов.

функциональных групп до и после процесса экстракции. На рис. 4а показаны ИК-спектры эмульсии, приготовленной с использованием наночастиц MWCNT при контакте с исходной фазой. Для чистого *n*-гептана наличие С–Н связей подтверждается валентным колебанием С–Н при 2924 см⁻¹, и *sp*³ деформационными колебаниями С–Н при 1460 и 1380 см⁻¹. Существование Span 80 в мембранной фазе подтверждается валентным колебанием С–Н с частотами 2926 и 2856 см⁻¹, колебаниями изгиба С–Н при 1465 и 1379 см⁻¹ и колебаниями растяжения С–О при 1047 и 1174 см⁻¹ [50]. На присутствие ди-2-этилгексилфосфорной кислоты в мембранной фазе указывает группа Р–О–С, имеющая характеристическую частоту при 104 см⁻¹ [51]. Наличие MWCNT в образце мембранной фазы подтверждается волновыми числами при 1379 и 1047 см⁻¹ [52].

На рис. 4б представлены максимумы полос для эмульсионной наножидкостной мембраны с наночастицами Fe₂O₃ в ней и для исходной фазы, содержащей диклофенак. Появление двух полос с максимумами при 549 и 605 см⁻¹ в образце мембранной фазы с наночастицами (Fe₂O₃) связано с присутствием железо-кислородной связи (Fe–O), что подтверждает наличие Fe₂O₃ [53]. На рис. 4в показаны максимумы полос для эмульсии с наночастицами SiO₂, находящиеся при 1047, 775 и 455 см⁻¹ и относящиеся к симметричным и асимметричным валентным связям Si–O–Si, что подтверждает присутствие SiO₂ [54]. Отметим, что ди-2-этилгексилфосфорная кислота образует комплекс с диклофенаком, который затем диффундирует через мембрану к разделяющей мембрану границе раздела фаз. При диссоциации комплекса диклофенак захватывается внутренней фазой [42]. При-

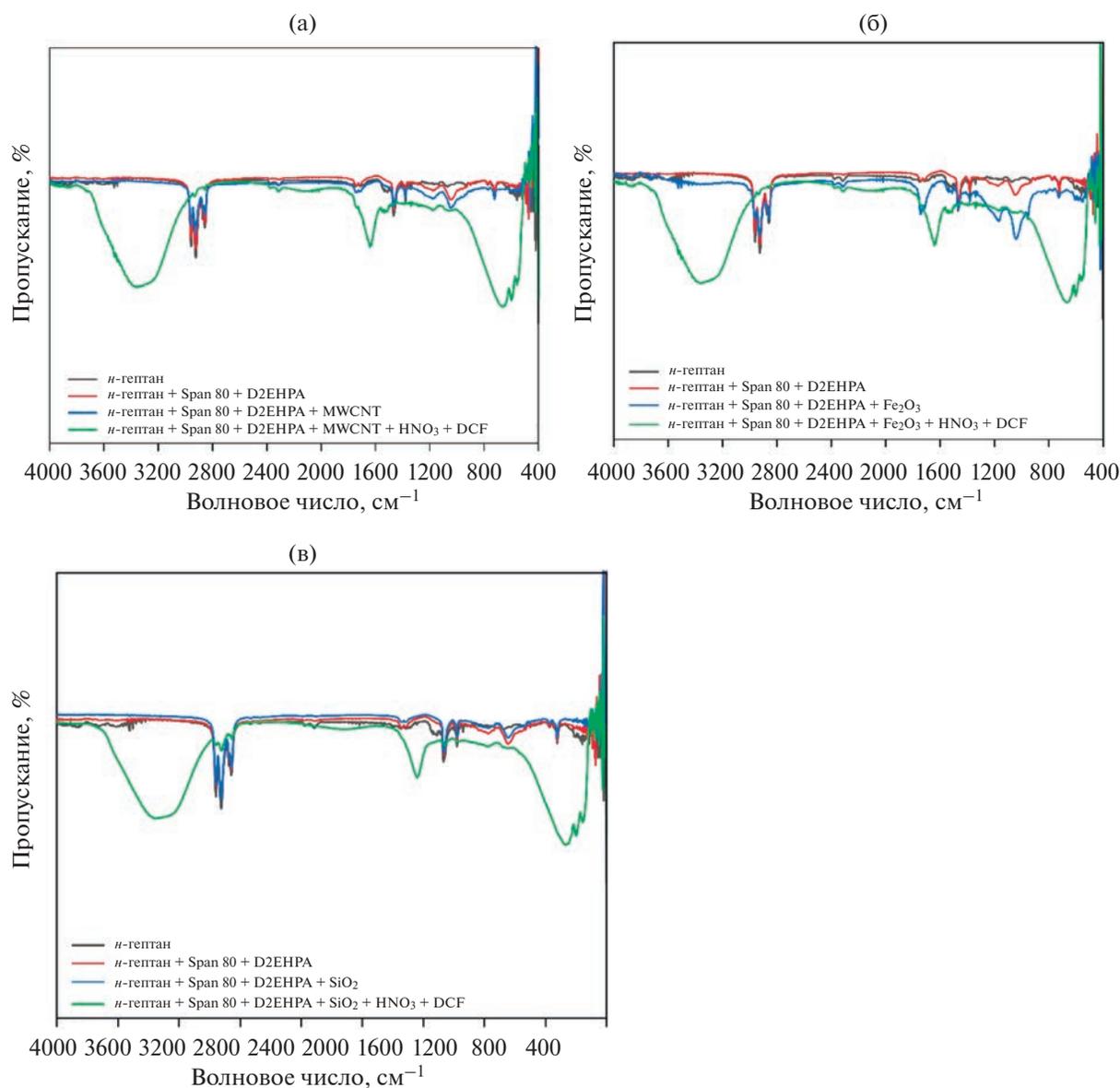


Рис. 4. ИК-спектры нарушенного полного отражения мембранной фазы до и после экстракции: (а) MWCNT; (б) Fe₂O₃; (в) SiO₂.

сутствие комплекса D2EHPA—диклофенак подтверждается валентными колебаниями C—H при 3365 см⁻¹, C=N при 1641 см⁻¹ и деформационным колебанием *sp*² C—H связи при 663 см⁻¹.

3.3.2. Анализ динамического рассеяния света

Анализ эмульсии, содержащей наночастицы, был проведен с применением метода динамического светорассеяния для изучения распределения частиц по размерам. На рис. 5а сравнивается распределение размеров капель эмульсионной нанофлюидной мембраны, полученных путем диспергирования различных наночастиц в мембранной фазе, тогда как на рис. 5б показано распределение размеров наночастиц. Установлено, что

гидродинамические диаметры капель эмульсионной нанофлюидной мембраны, стабилизированных Fe₂O₃, MWCNT и SiO₂, составляют 180, 190 и 280 нм соответственно. Эти эмульсии термодинамически нестабильны. Капли эмульсии сталкиваются друг с другом из-за броуновского движения, что вызывает нестабильность эмульсии. В каплях эмульсионной нанофлюидной мембраны наночастицы будут адсорбироваться на головной группе молекул ПАВ. Капли эмульсии будут окружены слоем наночастиц, который стерически препятствует сближению капель эмульсии, что обеспечивает лучшую стабильность эмульсии. Микрофотографии наночастиц, инкорпорированных в эмульсионную нанофлюидную мембрану, представлены на рис. 6.

3.3.3. Микрофотография эмульсионной нанофлюидной мембраны

На рис. 6 представлены микрофотографии эмульсий с захваченными частицами MWCNT, Fe₂O₃ и SiO₂. Кругляков и Нуштаева в своей работе [55] отмечали, что для получения устойчивых эмульсий размер твердых частиц должен быть значительно меньше размера капель. Кроме того, концентрация частиц должна быть достаточной для образования плотноупакованного слоя на поверхности капель эмульсии.

Как видно на рис. 6, четко визуализируются капли эмульсии, содержащие наночастицы, и наблюдается равномерное распределение капель. Микроскопические изображения указывают на сферическую форму дисперсных капель. Наночастицы адсорбируются на границе раздела масла и воды и уменьшают коалесценцию, обеспечивая стерическое отталкивание между каплями. Высокая активность наночастиц на границе раздела фаз обеспечивает лучшую стабильность эмульсии. Таким образом, дисперсные капли, помимо вязкоупругой стабилизации пленки, образованной эмульгатором, имеют еще и механический защитный слой за счет присутствия наночастиц.

3.4. Извлечение диклофенака с использованием нескольких циклов контакта с эмульсионной нанофлюидной мембраной

Эффективность извлечения диклофенака (25 мг/л) исследовали с применением эмульсионных наножидкостных мембран, приготовленных введением наночастиц MWCNT, Fe₂O₃ и SiO₂ (100 мг/л) в эмульсии, состоящие из Span 80 (ПАВ), *n*-гептана (разбавитель) и 0.001 М азотной кислоты (внутренняя фаза). Время эмульгирования составляло 5 мин, скорость перемешивания поддерживали на уровне 400–500 об./мин. Кратность объемов составляла 1 : 10.

Из рис. 7а видно, что для эмульсионной наножидкостной мембраны с диспергированными MWCNT, максимальное извлечение (95.07%) было достигнуто на 10-й мин в 1-м цикле и 58% и 56% экстракции во 2-м и 3-м циклах соответственно. Для эмульсионной наножидкостной мембраны с диспергированными Fe₂O₃ (рис. 7б) извлечение составляло 95.16% на 10-й мин первого цикла, а затем извлечение снизилось до 51% к концу третьего цикла. Для эмульсионной наножидкостной мембраны с включением наночастиц SiO₂ на 5-й мин первого цикла было достигнуто извлечение 92.83% (рис. 7в). После 5 мин диспергирования эмульсия дестабилизировалась и полностью смешалась с исходным раствором, что привело к снижению эффективности экстракции. Поэтому для извлечения диклофенака эту систему в дальнейшем не использовали.

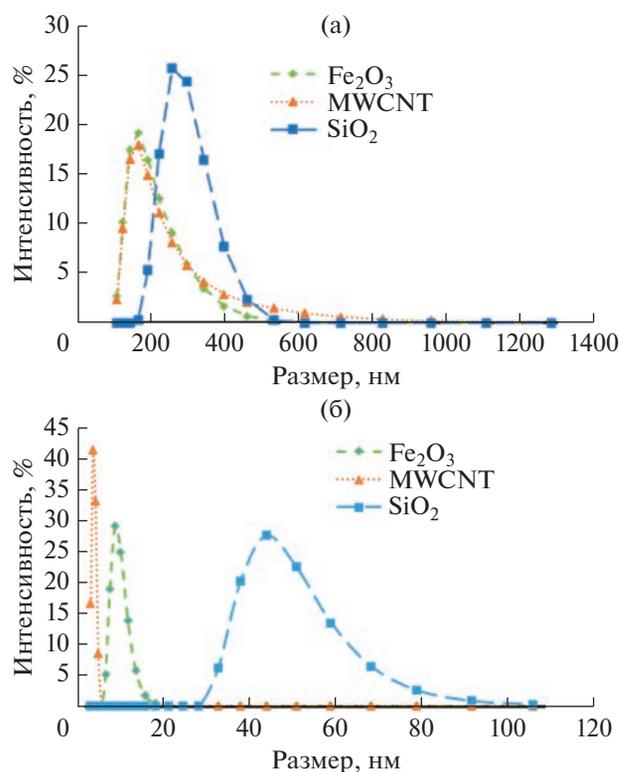


Рис. 5. Полученные методом динамического рассеяния света распределения по размерам (а) капель эмульсий в жидких мембранах; (б) наночастиц, использованных для стабилизации эмульсий.

3.5. Анализ стабильности эмульсионной наножидкостной мембраны

С применением прибора Turbiscan был выполнен анализ стабильности эмульсионной наножидкостной мембраны. Флакон с эмульсионной наножидкостной мембраной сканировали от нижнего конца к верхнему и определяли степень мутности жидкости в различных частях флакона. Стабильность эмульсии определяется количеством света, рассеянного системой в обратном направлении [56]. Было замечено, что профили обратного рассеяния эмульсионной наножидкостной мембраны с включенными MWCNT и Fe₂O₃ накладывались друг на друга при различных временах сканирования (рис. 8 и 9). Это указывает на тот факт, что структура и средний размер капель эмульсии не изменятся с течением времени и может быть объяснено стабилизирующим действием поверхностно-активных веществ и слоя наночастиц на структуру эмульсии. Коли и др. [57] отмечали, что неустойчивость эмульсии соответствовала ситуации, когда линии обратного рассеяния, получаемые при различных временах сканирования, не накладывались друг на друга.

Для количественного анализа было проведено сравнение доли обратного рассеяния света (в %) для трех разных образцов (рис. 8г и 9г). Было обнаружено, что величина обратного рассеяния не-

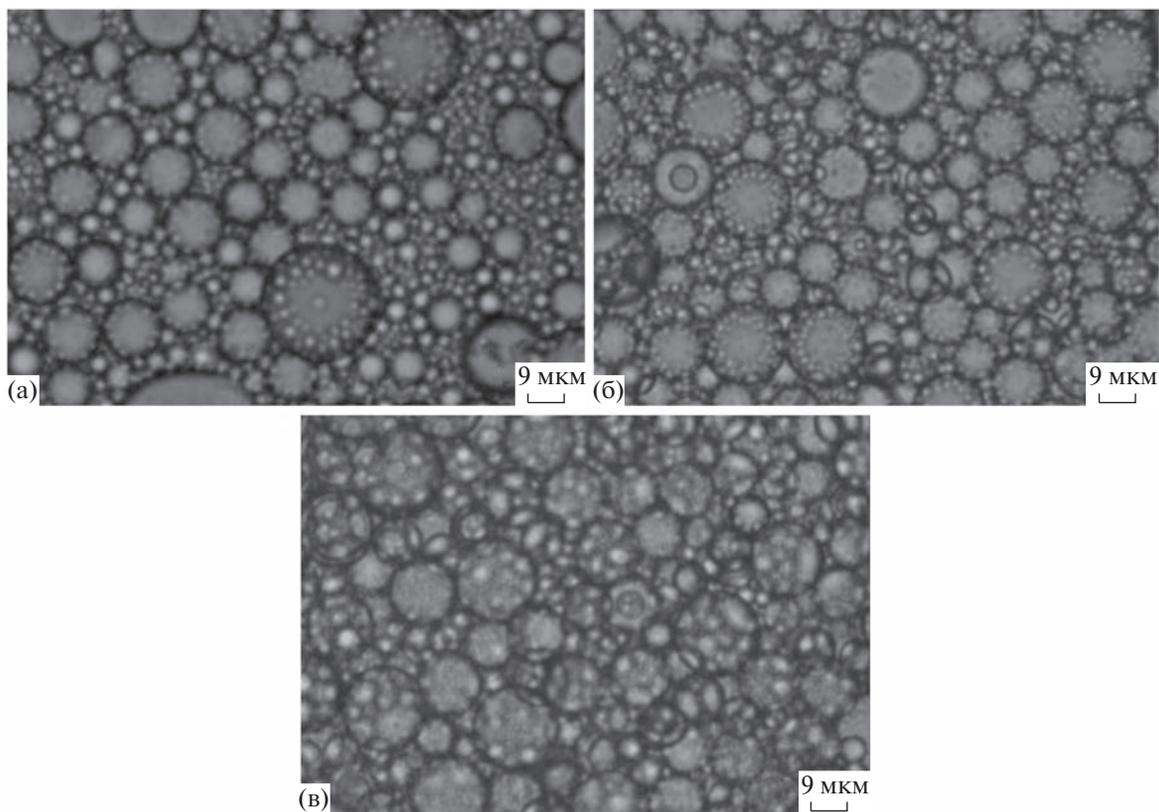


Рис. 6. Микрофотографии эмульсий с увеличением 40×, содержащих наночастицы: (а) MWCNT; (б) Fe₂O₃; (в) SiO₂.

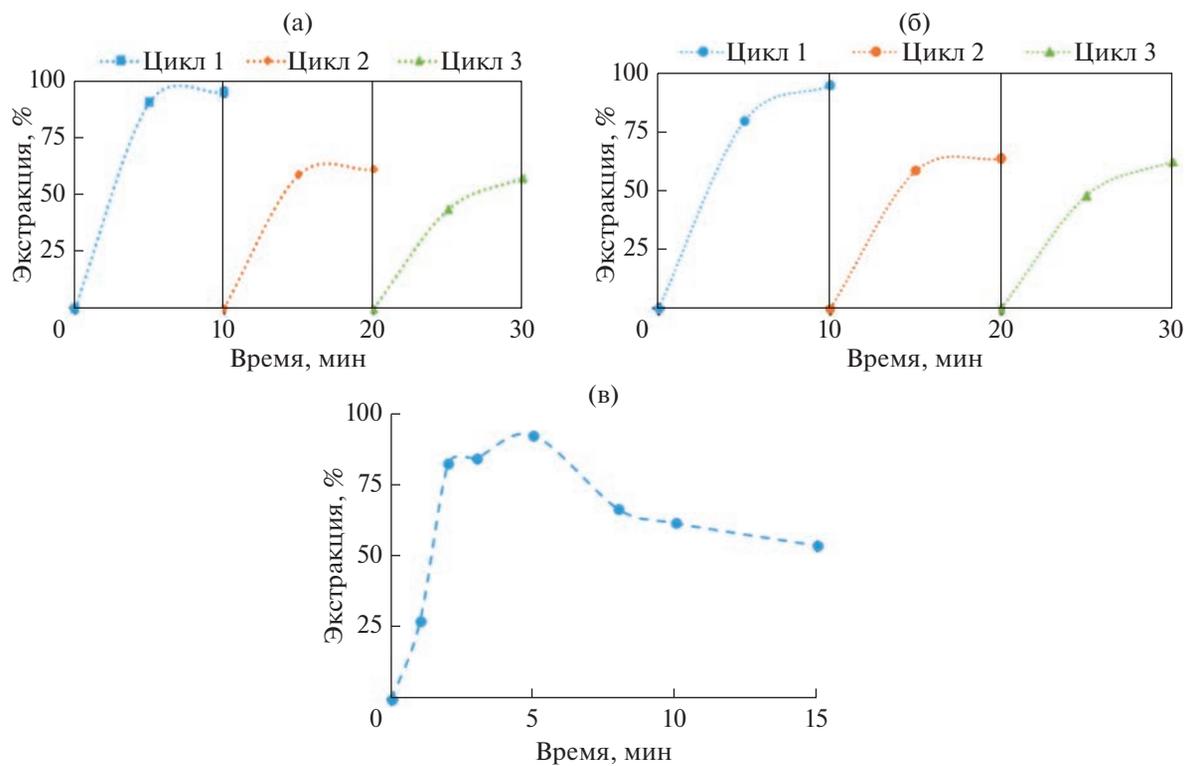


Рис. 7. Доля экстрагированного диклофенака при использовании эмульсионных наножидкостных мембран с наночастицами: (а) MWCNT; (б) Fe₂O₃; (в) SiO₂.

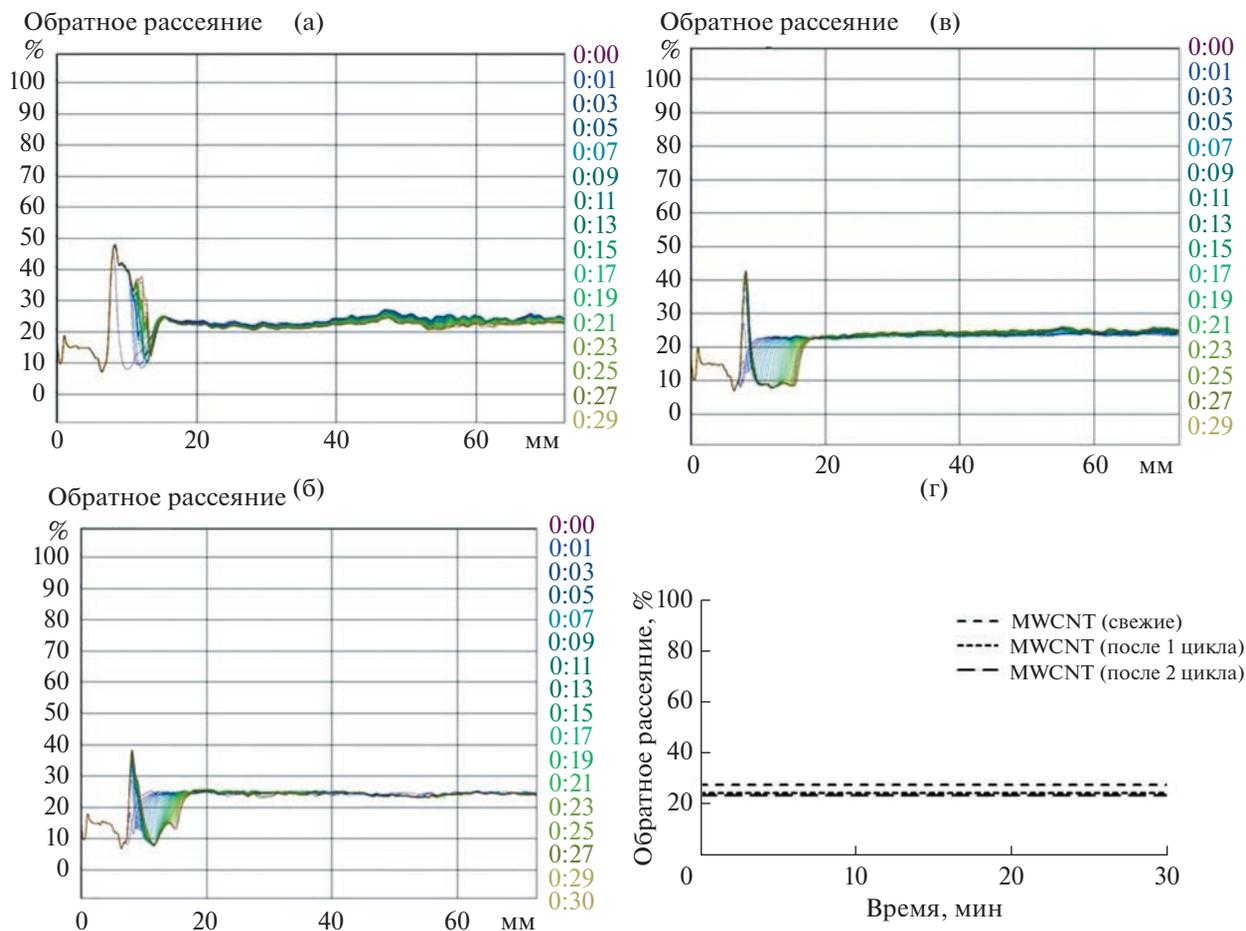


Рис. 8. Профили обратного рассеяния эмульсии, содержащей MWCNT: (а) цикл 1; (б) цикл 2; (в) цикл 3; (г) средние профили обратного рассеяния эмульсий, содержащих MWCNT.

много уменьшалась от цикла 1 к циклу 2 и циклу 3 (MWCNT: 28, 25 и 24% и Fe₂O₃: 55, 51 и 50% соответственно) по мере агрегации капель эмульсии с образованием более крупных капель, что приводило к снижению плотности распределенных капель эмульсии. Действительно, в циклах 2 и 3 (повторно используемая эмульсия) частота столкновений капель эмульсии увеличивалась, что, по-видимому, было связано с ослаблением стерического защитного эффекта, создаваемого молекулами ПАВ и наночастицами.

На рис. 10 показаны профили обратного рассеяния света эмульсиями с частицами SiO₂, включенными в эмульсионную наножидкостную мембрану. Эти данные показывают, что в разные промежутки времени профили не накладывались друг на друга, что можно интерпретировать, как неустойчивость исследуемых эмульсий. Стабилизация твердыми частицами зависит от их способности мигрировать в межфазную область с образованием барьера, препятствующего слипанию капель. Гидрофобность поверхности влияет на межфазные процессы и стабильность эмульсии. Фу и Чжан обнаружили, что MWCNT были супергидрофобны

(углы смачивания водой были около 150°) [58]. Благодаря супергидрофобности наночастиц MWCNT обеспечивается лучшая стабильность капель эмульсии. С увеличением гидрофильности поверхности наночастиц стабильность эмульсионных наножидкостных мембран снижалась.

Анализ устойчивости эмульсии, содержащей частицы SiO₂, и ее эволюции во времени, выполнялся на основе микрофотографий, сделанных через разные промежутки времени, и примеры таких микрофотографий показаны на рис. 11. Гидрофильные наночастицы SiO₂ способствуют переносу воды из внешней водной фазы во внутреннюю водную фазу и, таким образом, приводят к набуханию капель эмульсии. Это, в конечном итоге, вызывает разрушение эмульсии. Наблюдалось постепенное увеличение среднего размера эмульсии (указано красной стрелкой), сопровождающееся подъемом капель на поверхность и осаждением наночастиц SiO₂ внутри более плотной водной фазы. Бинкс и Уитби [37] изучили стабильность эмульсий масло-в-воде, стабилизированных наночастицами диоксида кремния, и обнаружили, что стабильность этих эмульсий можно улучшить

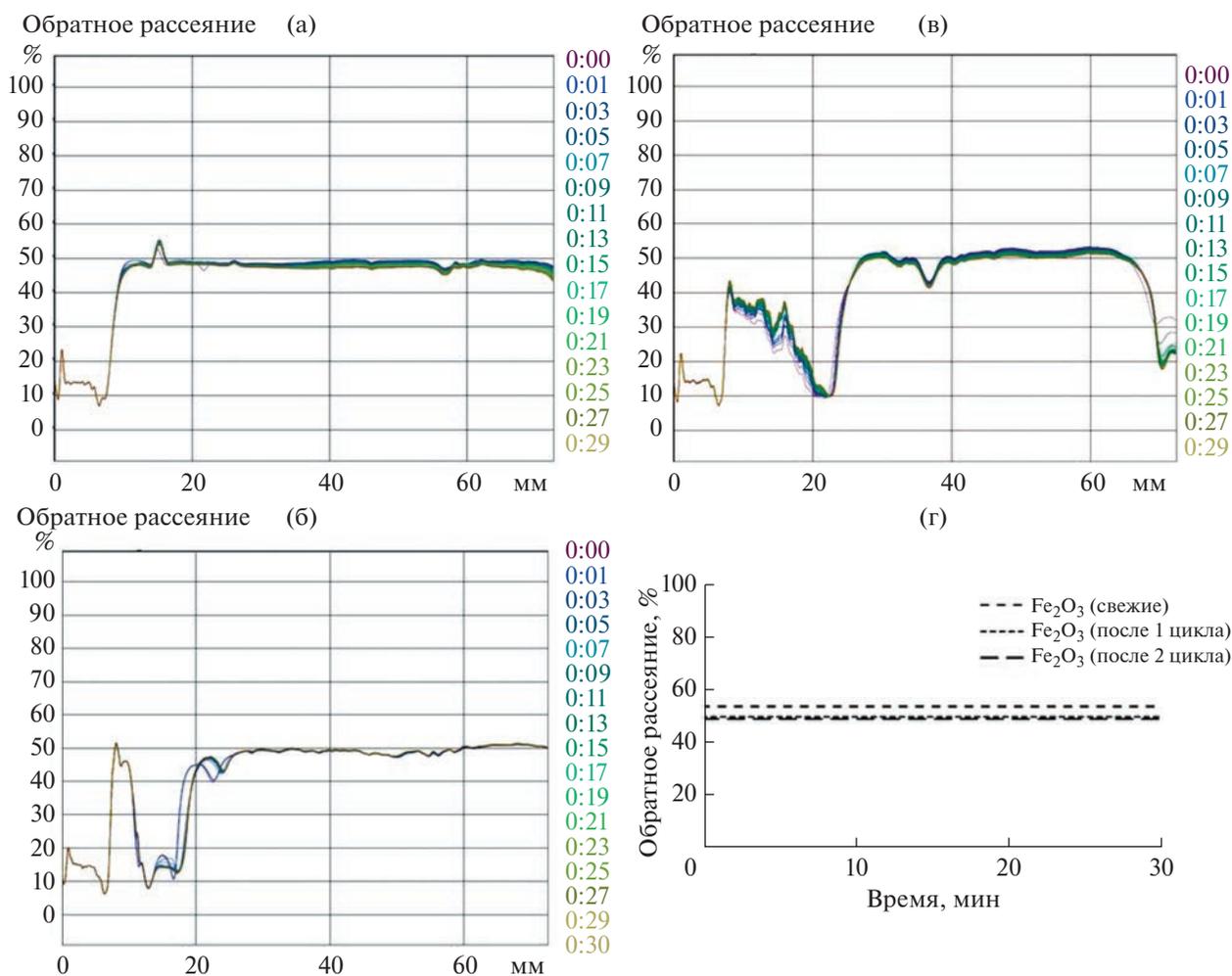


Рис. 9. Профили обратного рассеяния света эмульсией, содержащей Fe_2O_3 : (а) цикл 1; (б) цикл 2; (в) цикл 3; (г) средние профили обратного рассеяния света эмульсий, содержащих Fe_2O_3 .

путем изменения заряда частиц, флокуляции путем контроля рН и добавления двухвалентного электролита в присутствии катионного ПАВ.

3.6 Повторное использование эмульсионной наножидкостной мембраны для извлечения диклофенака после добавления свежих порций эмульсионной наножидкостной мембраны

Для коммерциализации предлагаемого подхода, прежде чем его можно будет широко использовать в качестве ключевой технологии промышленного выделения диклофенака, необходимо преодолеть несколько барьеров, таких как повышение стабильности эмульсии, решение проблемы деэмульгирования после экстракции, нахождения возможности повторного использования мембранной фазы. Лин и др. [59] использовали жидкую мембрану на основе эмульсии Пикеринга, стабилизированной наночастицами Fe_3O_4 , покрытыми олеиновой кислотой, для извлечения фенольного соединения из сточных вод. Они об-

наружили, что эту эмульсию Пикеринга можно легко деэмульгировать после экстракции в магнитном поле, что может значительно улучшить повторное использование масляной фазы и снизить потребление энергии при работе эмульсионной наножидкостной мембраны [59]. Процесс деэмульгирования осуществляется в присутствии высоковольтного электрического поля. Более крупные капли эмульсии образуются за счет коалесценции с последующим разделением фаз. Мембранная фаза может быть извлечена и повторно использована с помощью метода деэмульгирования. Но свойства эмульсии чувствительны к изменениям состава. Фазовый состав эмульгатора и мембраны, а также свойства наночастиц могут изменяться в процессе деэмульгирования. В нашем исследовании вместо деэмульгирования, в эмульсионную наножидкостную мембрану с использованной эмульсией добавляли 5, 10, 15 и 20% свежих дисперсий наночастиц MWCNT и Fe_2O_3 и повторно использовали для извлечения диклофенака.

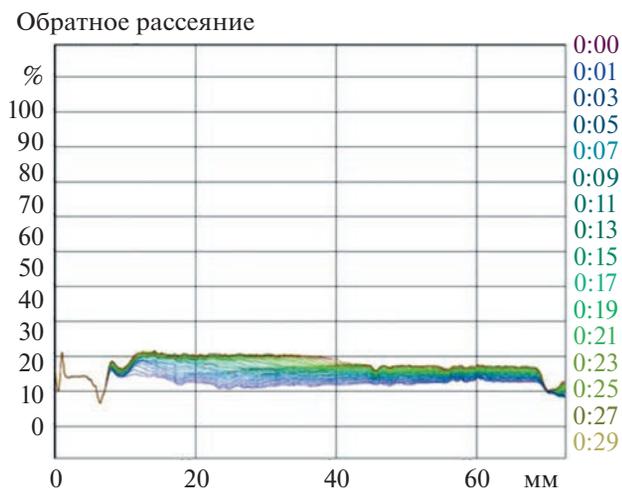


Рис. 10. Профили обратного рассеяния света эмульсией, содержащей SiO₂.

Из данных, представленных на рис. 12а и 12б, следует, что эффективность экстракции будет постепенно увеличиваться во 2-м и 3-м циклах. Максимальная эффективность экстракции составляет 94% на эмульсионной наножидкостной мембране, обогащенной MWCNT и 93% на эмульсионной наножидкостной мембране, содержащей наночастицы Fe₂O₃. Такие эффективности были достигнуты на 2-м цикле экстракции при добавле-

нии 15% свежей эмульсии с MWCNT и на 3-м цикле после добавления 20% свежей эмульсии, содержащей Fe₂O₃. Здесь следует напомнить, что в переработанной эмульсии внутренний объем капель оказывается уже насыщенным экстрагируемым веществом. При этом, растворенное/экстрагируемое вещество, в нашем случае — диклофенак, образует продукты реакции между диклофенаком и кислотой, которые иммобилизованы и неспособны к обратной диффузии. Свежая эмульсия содержит несвязанный носитель экстрагируемого вещества и внутренний реагент, что увеличивает скорость извлечения диклофенака во 2-м и 3-м циклах.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе представлены результаты исследования удаления диклофенака из водного раствора с применением эмульсионной наножидкостной мембраны, стабилизированной наночастицами, с одновременным рассмотрением стабильности эмульсии. Особое внимание было уделено анализу повторного использования эмульсионной наножидкостной мембраны. Стабильные эмульсионные наножидкостные мембраны были получены введением либо многостенных углеродных нанотрубок, либо наночастиц Fe₂O₃ с использованием ди-2-этилгексилфосфорной кислоты, как носителя, HNO₃ в качестве внутренней фазы, Span 80 в качестве ПАВ и н-

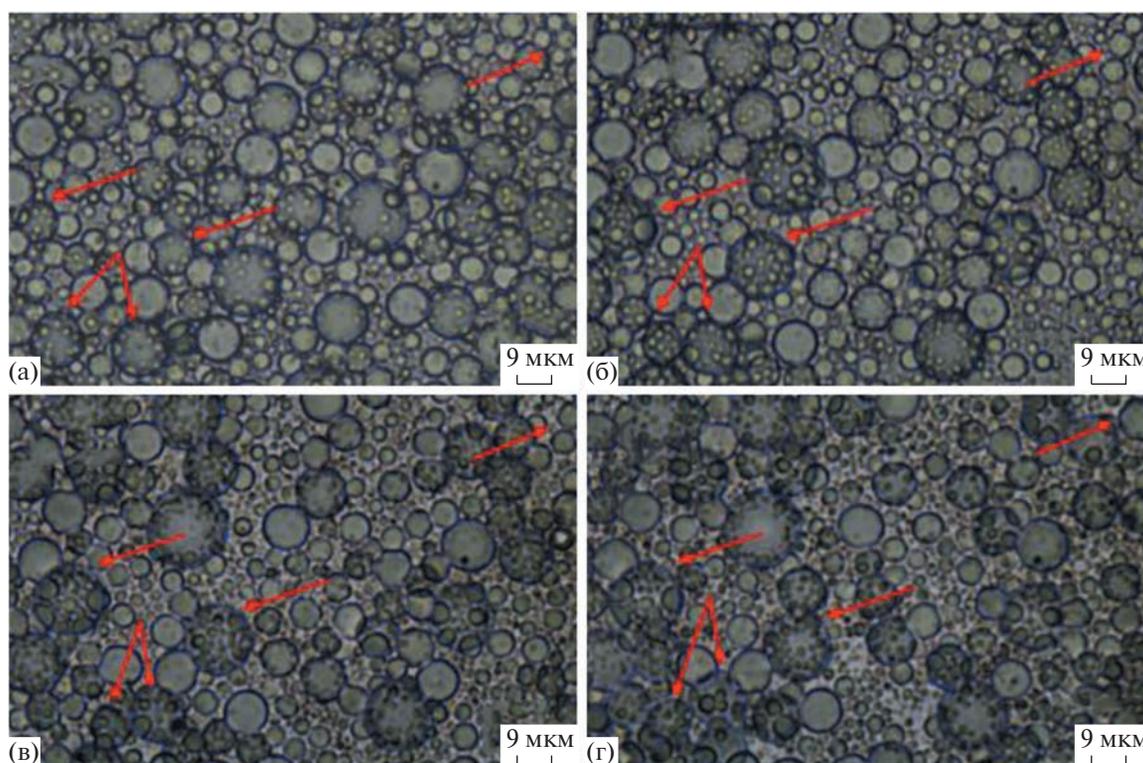


Рис. 11. Микрофотографии эмульсии SiO₂ при 40-кратном увеличении через разные промежутки времени: (а) 0; (б) 10; (в) 20; (г) 30 мин.

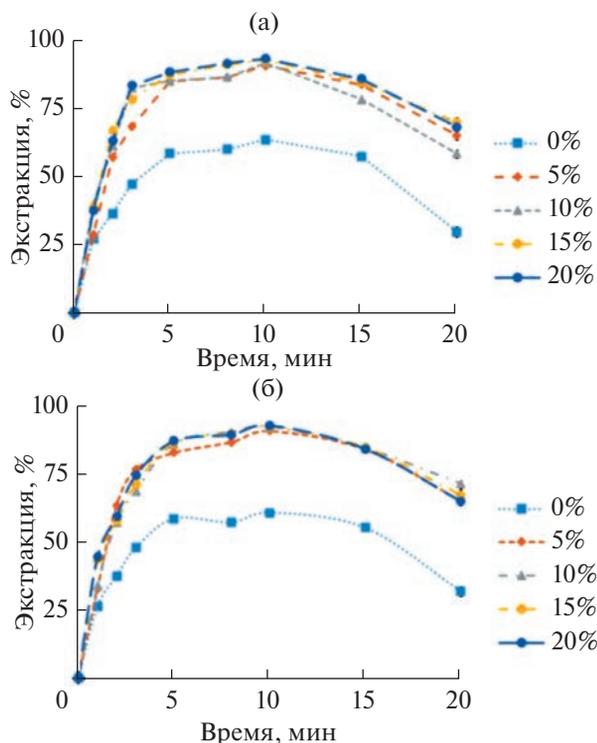


Рис. 12. Влияние наночастиц на степень извлечения диклофенака при использовании комбинации использованной и свежей эмульсий: (а) MWCNT; (б) Fe₂O₃.

гептана, как разбавителя. Для оптимизации параметров процесса, приводящих к достижению максимального удаления диклофенака, применялся метод Бокса–Бенкена. Было обнаружено, что оптимальными значениями являются: скорость перемешивания 400–500 об./мин, время эмульгирования 2.5–5 мин и кратность объемов раствора с экстрагируемым веществом и эмульсионной наножидкостной мембраны – 10–14. Было использовано несколько циклов применения эмульсионной наножидкостной мембраны, и было замечено, что эмульсии, содержащие MWCNT и частицы Fe₂O₃, могут использоваться для удаления диклофенака на протяжении трех циклов применения одной и той же эмульсии. Эффективное использование наночастиц и мембран посредством вторичной переработки, в конечном итоге, приводит к экономии химикатов и энергии. Наночастицы, будучи межфазно-активными, обеспечивают повышенную стабильность эмульсии. Напротив, эмульсионные наножидкостные мембраны с включенными наночастицами SiO₂ оказываются нестабильными, поскольку гидрофильные наночастицы SiO₂ способствуют переносу воды из внешней водной фазы во внутреннюю водную фазу и к набуханию капель эмульсии. Это, в свою очередь, приводит к разрушению эмульсии и снижению эффективности экстракции. Комбинация поверхностно-активного вещества и наночастиц придает эмуль-

сии стабильность и открывает возможности для внедрения системы, содержащей комбинацию эмульсионной наножидкостной мембраны с наночастицами, на промышленном уровне.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Авторы благодарят за поддержку Министерство Развития Человеческих Ресурсов Правительства Индии.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Angosto J.M., Roca M.J., Fernandez-Lopez J.A. Removal of diclofenac in wastewater using biosorption and advanced oxidation techniques: comparative results // Water. 2020. V. 12. № 12. P. 3567. <https://doi.org/doi:10.3390/w12123567>
2. Patel M., Kumar R., Kishor K. et al. Pharmaceuticals of emerging concern in aquatic systems: chemistry, occurrence, effects, and removal methods // Chem Rev. 2019. V. 119. № 6. P. 3510–3673. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00299>
3. Lara-Perez C., Levy E., Zeremeno B. et al. Photocatalytic degradation of diclofenac sodium salt: adsorption and reaction kinetic studies // Environ. Earth Sci. 2020. V. 79. P. 1–13. <https://doi.org/10.1007/s12665-020-09017-z>
4. Ye X., Li Y., Lin H. et al. Lignin-based magnetic nanoparticle adsorbent for diclofenac sodium removal: adsorption, behavior and mechanisms // J. Polym. Environ. 2021. V. 29. P. 3401–3411. <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02127-0>
5. Shakeel F., Haq N., Ahmed M.A. et al. Removal of diclofenac sodium from aqueous solution using water/Transcutol/ethylene glycol/Capryol-90 green nanoemulsions // J. Mol. Liq. 2014. V. 199. P. 102–107. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2014.08.030>
6. Wei H., Deng S., Huang Q. et al. Regenerable granular carbon nanotubes/alumina hybrid adsorbents for diclofenac sodium and carbamazepine removal from aqueous solution // Water Res. 2013. V. 47. № 12. P. 4139–4147. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.11.062>
7. Oliveira T.D., Guégan R., Thiebault T. et al. Adsorption of diclofenac onto organoclays: effects of surfactant and environmental (pH and temperature) conditions // J. Hazard. Mater. 2017. V. 323. P. 558–566. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.05.001>
8. Sun K., Shi Y., Chen H., et al. Extending surfactant-modified 2:1 clay minerals for the uptake and removal of diclofenac from water // J. Hazard. Mater. 2017. V. 323. P. 567–574. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.05.038>
9. De Luna M.G., Murniati, Budianta W. et al. Removal of sodium diclofenac from aqueous solution by adsorbents derived from cocoa pod husks // J. Environ. Chem. Eng. 2017. V. 5. № 2. P. 1465–1474. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.02.018>
10. Graouer-Bacart M., Sayen S., Guillon E. Adsorption and co-adsorption of diclofenac and Cu(II) on calcare-

- ous soils // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2016. V. 124. P. 386–392.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.11.010>
11. *Lu X., Shao Y., Gao N. et al.* Adsorption and removal of clofibric acid and diclofenac from water with MIEX resin // *Chemosphere.* 2016. V. 161. P. 400–411.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.07.025>
 12. *Larous S., Meniai A.H.* Adsorption of Diclofenac from aqueous solution using activated carbon prepared from olive stones // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2016. V. 41. № 24. P. 10380–10390.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.01.096>
 13. *Jodeh S., Abdelwahab F., Jaradat N. et al.* Adsorption of diclofenac from aqueous solution using *Cyclamen persicum* tubers based activated carbon (CTAC) // *J. Assoc. Arab Univ. Basic Appl. Sci.* 2016. V. 20. P. 32–38.
<https://doi.org/10.1016/j.jaubas.2014.11.002>
 14. *Marković M., Daković A., Krajišnik D. et al.* Evaluation of the surfactant/phillipsite composites as carriers for diclofenac sodium // *J. Mol. Liq.* 2016. V. 222. P. 711–716.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.07.127>
 15. *Nam S.W., Jung C., Li H. et al.* Adsorption characteristics of diclofenac and sulfamethoxazole to graphene oxide in aqueous solution // *Chemosphere.* 2015. V. 136. P. 20–26.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.03.061>
 16. *Tiwari D., Lalhriatpuia C., Lee S.M.* Hybrid materials in the removal of diclofenac sodium from aqueous solutions: batch and column studies // *J. Ind. Eng. Chem.* 2015. V. 30. P. 167–173.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.05.018>
 17. *Saucier C., Adebayo M.A., Lima E.C. et al.* Microwave-assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents // *J. Hazard. Mater.* 2015. V. 289. P. 18–27.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.02.026>
 18. *Hu X., Cheng Z.* Removal of diclofenac from aqueous solution with multi-walled carbon nanotubes modified by nitric acid // *Chinese J. Chem. Eng.* 2015. V. 23. P. 1551–1556.
<https://doi.org/10.1016/j.cjche.2015.06.010>
 19. *Pereira K.A.A., Osório L.R., Silva M.P. et al.* Chemical modification of chitosan in the absence of solvent for diclofenac sodium removal: pH and kinetics studies // *Mater Res.* 2014. V. 17. P. 141–145.
<https://doi.org/10.1590/S1516-14392014005000043>
 20. *Krajišnik D., Daković A., Malenović A. et al.* An investigation of diclofenac sodium release from cetylpyridinium chloride-modified natural zeolite as a pharmaceutical excipient // *Microporous Mesoporous Mater.* 2013. V. 167. P. 94–101.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.03.033>
 21. *Krajišnik D., Daković A., Malenović A. et al.* Investigation of adsorption and release of diclofenac sodium by modified zeolites composites // *Appl. Clay Sci.* 2013. V. 83–84. P. 322–326.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.08.011>
 22. *Sotelo J.L., Rodríguez A., Álvarez S., García J.* Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column // *Chem. Eng. Res. Des.* 2012. V. 90. № 7. P. 967–974.
<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2011.10.012>
 23. *Antunes M., Esteves V.I., Guégan R. et al.* Removal of diclofenac sodium from aqueous solution by Isabel grape bagasse // *Chem. Eng. J.* 2012. V. 192. P. 114–121.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.03.062>
 24. *Faria E.R., Ribeiro F.M., Verly R.M. et al.* An environmentally friendly electrochemical reactor for the degradation of organic pollutants in the total absence of a liquid electrolyte: a case study using diclofenac as a model pollutant // *J. Environ. Chem. Eng.* 2017. V. 5. № 4. P. 3873–3881.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.07.056>
 25. *Feng L., van Hullebusch E.D., Rodrigo M.A. et al.* Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes // *Chem. Eng. J.* 2013. V. 228. P. 944–964.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.061>
 26. *Chiron S., Duwig C.* Biotic nitrosation of diclofenac in a soil aquifer system (Katari watershed, Bolivia) // *Sci. Total Environ.* 2016. V. 565. P. 473–480.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.048>
 27. *Thirupathi M., Kumar P.S., Devendran P. et al.* Ce@TiO₂ nanocomposites: an efficient, stable and affordable photocatalyst for the photodegradation of diclofenac sodium // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 735. P. 728–734.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.139>
 28. *Yu H., Nie E., Xu J. et al.* Degradation of diclofenac by advanced oxidation and reduction processes: kinetic studies, degradation pathways and toxicity assessments // *Water Res.* 2013. V. 47. № 5. P. 1909–1918.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.01.016>
 29. *Bae S., Kim D., Lee W.* Degradation of diclofenac by pyrite catalyzed Fenton oxidation // *Appl. Catal. B Environ.* 2013. V. 134–135. P. 93–102.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.12.031>
 30. *Hama Aziz K.H., Miessner H., Mueller S. et al.* Degradation of pharmaceutical diclofenac and ibuprofen in aqueous solution, a direct comparison of ozonation, photocatalysis and non-thermal plasma // *Chem. Eng. J.* 2017. V. 313. P. 1033–1041.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.137>
 31. *Brillas E., Garcia-Segura S., Skoumal M., Arias C.* Electrochemical incineration of diclofenac in neutral aqueous medium by anodic oxidation using Pt and boron-doped diamond anodes // *Chemosphere.* 2010. V. 79. № 6. P. 605–612.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.03.004>
 32. *Sun K., Shi Y., Wang X., Li Z.* Sorption and retention of diclofenac on zeolite in the presence of cationic surfactant // *J. Hazard. Mater.* 2017. V. 323. P. 584–592.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.08.026>
 33. *Krajišnik D., Daković A., Milojević M. et al.* Properties of diclofenac sodium sorption onto natural zeolite modified with cetylpyridinium chloride // *Colloids Surfaces B: Biointerfaces.* 2011. V. 83. № 1. P. 165–172.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2010.11.024>
 34. *Gupta S., Khandale P.B., Chakraborty M.* Application of emulsion liquid membrane for the extraction of diclofenac and relationship with the stability of water-in-Oil emulsions // *J. Dispers. Sci. Technol.* 2020. V. 41. № 3. P. 393–401.
<https://doi.org/10.1080/01932691.2019.1579655>
 35. *Kohli H.P., Gupta S., Chakraborty M.* Comparative studies on the separation of endocrine disrupting compounds from aquatic environment by emulsion liquid membrane and hollow fiber supported liquid membrane // *Int. J. Chem. React. Eng.* 2021. V. 19. № 7. P. 689–698.
<https://doi.org/10.1515/ijcre-2020-0153>
 36. *Seifollahi Z., Rahbar-Kelishami A.* Diclofenac extraction from aqueous solution by an emulsion liquid

- membrane: parameter study and optimization using the response surface methodology // *J. Mol. Liq.* 2017. V. 231. P. 1–10.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.01.081>
37. *Binks B.P., Whitby C.P.* Nanoparticle silica-stabilised oil-in-water emulsions: improving emulsion stability // *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.* 2005. V. 253. № 1–3. P. 105–115.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.10.116>
 38. *Binks B.P., Rodrigues J.A.* Enhanced stabilization of emulsions due to surfactant-induced nanoparticle flocculation // *Langmuir.* 2007. V. 23. P. 7436–7439.
<https://doi.org/10.1021/la700597k>
 39. *Salman H.M., Mohammed A.A.* Extraction of lead ions from aqueous solution by co-stabilization mechanisms of magnetic Fe₂O₃ particles and nonionic surfactants in emulsion liquid membrane // *Colloids Surfaces A.* 2019. V. 568. P. 301–310.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.02.018>
 40. *Kohli H.P., Gupta S., Chakraborty M.* Stability and performance study of emulsion nanofluid membrane: a combined approach of adsorption and extraction of ethylparaben // *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.* 2019. V. 579. P. 123675.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123675>
 41. *Shirokikh S.A., Klevtsova E.O., Savchenko A.G., Koroleva M.Y.* Stability of highly concentrated water-in-oil emulsions with magnetic nanoparticles and the structure of highly porous polymers formed on their basis // *Colloid J.* 2021. V. 83. № 6. P. 806–815.
<https://doi.org/10.1134/s1061933x21060120>
 42. *Kohli H.P., Gupta S., Chakraborty M.* Extraction of ethylparaben by emulsion liquid membrane: statistical analysis of operating parameters // *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.* 2018. V. 539. P. 371–381.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.12.002>
 43. *Nandwani S.K., Chakraborty M., Gupta S.* Adsorption of surface active ionic liquids on different rock types under high salinity conditions // *Sci. Rep.* 2019. V. 9. P. 147601.
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-51318-2>
 44. *Kohli H.P., Gupta S., Chakraborty M.* Statistical analysis of operating variables for pseudo-emulsion hollow fiber strip dispersion technique: ethylparaben separation from aqueous feed stream // *Chem. Pap.* 2021. V. 75. P. 629–640.
<https://doi.org/10.1007/s11696-020-01317-9>
 45. *Chakraborty M., Bhattacharya C., Datta S.* Emulsion Liquid Membranes: Definitions and Classification, Theories, Module Design, Applications, New Directions and Perspectives, Liquid Membranes: Principles and Applications in Chemical Separations and Wastewater Treatment. V.S. Kislik, 1st Ed., Amsterdam, The Netherlands: Elsevier. 2010. P. 141–199.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53218-3.00004-0>
 46. *Kumar A., Thakur A., Panesar P.S.* A review on emulsion liquid membrane (ELM) for the treatment of various industrial effluent streams // *Study Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 2019. V. 18. P. 153–182.
<https://doi.org/10.1007/s11157-019-09492-2>
 47. *Ahmad A.L., Zaulkiflee N.D., Kusumastuti A., Buddin M.M.H.S.* Removal of acetaminophen from aqueous solution by emulsion liquid membrane: emulsion stability study // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 58. P. 713–719.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b03562>
 48. *Kohli H.P., Gupta S., Chakraborty M.* Separation of diclofenac using pseudo-emulsion hollow fiber membrane: optimization by Box–Behnken response surface design // *J. Water Process Eng.* 2019. V. 32. P. 100880.
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100880>
 49. *Umrigar V.R., Chakraborty M., Parikh P.A., Kohli H.P.* Optimization of process parameters for oleic acid esterification using microwave reactor: catalytic activity, product distribution and reactor energy model // *Energy Nexus.* 2022. V. 7. P. 100127.
<https://doi.org/10.1016/j.nexus.2022.100127>
 50. *Fu X., Kong W., Zhang Y. et al.* Novel solid–solid phase change materials with biodegradable trihydroxy surfactants for thermal energy storage // *RSC Adv.* 2015. V. 5. № 84. P. 68881–68889.
<https://doi.org/10.1039/c5ra11842e>
 51. *Senthilnathan J., Mohan S., Palanivelu K.* Recovery of chromium from electroplating wastewater using di 2-(ethylhexyl) phosphoric acid // *Sep. Sci. Technol.* 2005. V. 40. P. 2125–2137.
<https://doi.org/10.1081/SS-200068492>
 52. *Chen J.J., Zhang Q., Shi Y.N. et al.* A hierarchical architecture S/MWCNT nanomicrosphere with large pores for lithium sulfur batteries // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012. V. 14. № 16. P. 5376–5382.
<https://doi.org/10.1039/c2cp40141j>
 53. *Hwang S.W., Umar A., Dar G.N. et al.* Synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles for phenyl hydrazine sensor applications // *Sens. Lett.* 2014. V. 12. № 1. P. 97–101.
<https://doi.org/10.1166/sl.2014.3224>
 54. *Saravanan S., Dubey R.S.* Synthesis of SiO₂ nanoparticles by sol-gel method and their optical and structural properties // *Rom. J. Inf. Sci. Technol.* 2020. V. 23. № 1. P. 105–112.
 55. *Kruglyakov P., Nushtayeva A.* Emulsions stabilized by solid particles: the role of capillary pressure in the emulsion films, in *Interface Sci Technol Emulsions*, Petsev D.N. (Ed.). Amsterdam: Elsevier, 2004, P. 641–676.
[https://doi.org/10.1016/S1573-4285\(04\)80018-8](https://doi.org/10.1016/S1573-4285(04)80018-8)
 56. *Shirasangi R., Kohli H.P., Gupta S., Chakraborty M.* Separation of methylparaben by emulsion liquid membrane: optimization, characterization, stability and multiple cycles studies // *Colloids Surfaces A: Physicochem Eng. Asp.* 2020. V. 597. P. 124761.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124761>
 57. *Kohli H.P., Gupta S., Chakraborty M.* Characterization and stability study of pseudo-emulsion hollow fiber membrane: separation of ethylparaben // *Colloids Surfaces A.* 2020. V. 587. P. 24308.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124308>
 58. *Fu W., Zhang W.* Measurement of the surface hydrophobicity of engineered nanoparticles using an atomic force microscope // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018. V. 20. № 37. P. 24434.
<https://doi.org/10.1039/C8CP04676J>
 59. *Lin Z., Zhang Z., Li Y., Deng Y.* Recyclable magnetic-Pickering emulsion liquid membrane for extracting phenol compounds from wastewater // *J. Mater. Sci.* 2016. V. 51. P. 6370–6378.
<https://doi.org/10.1007/s10853-016-9933-4>