

ISSN 0023-2912

Том 85, Номер 3

Май - Июнь 2023



КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ

www.sciencejourn.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 85, номер 3, 2023

О некоторых особенностях преобразования энергии капиллярных волн на поверхности жидкости при наличии динамического поверхностного натяжения <i>А. И. Григорьев, Н. Ю. Колбнева, С. О. Ширяева</i>	263
Исследование устойчивости пленок некоторых силиконовых лубрикантов в составе “скользких покрытий” <i>К. А. Емельяненко, Л. С. Феохтистова, И. В. Лунев, А. А. Галиуллин, И. А. Малышкина, В. Г. Красовский</i>	277
Оценка фактора формы агрегатов в самоассоциирующихся системах на основе металлоПАВ <i>Е. П. Жильцова, Д. Р. Исламов, Л. Я. Захарова</i>	287
Наноэмульсии полиоксиэтилен (4) лаурилового эфира с солюбилизированным основанием хлоргексидина <i>Н. М. Задымова, А. А. Малашихина</i>	296
Инерционное осаждение субмикронных аэрозолей в модельных волокнистых фильтрах из ультратонких волокон <i>В. А. Кириш</i>	307
Сравнительный анализ характеристик водных суспензий магнитных наночастиц оксидов железа различного фазового состава <i>А. С. Коваленко, О. А. Шилова, А. М. Николаев, С. В. Мякин</i>	319
Формирование структур ядро–оболочка с возможностью рН-чувствительного высвобождения инкапсулированных соединений <i>А. О. Кузнецов, Ю. Н. Власичева, Е. В. Ленгерт, А. В. Ермаков</i>	328
Натуральные электроореологические жидкости на основе частиц целлюлозы в оливковом масле: размерный эффект наполнителя <i>Н. М. Кузнецов, В. В. Ковалева, А. Ю. Вдовиченко, С. Н. Чвалун</i>	339
Характеристики двойного электрического слоя объемных нанопузырей в воде <i>Ю. К. Левин</i>	350
Динамические поверхностные свойства фибрина <i>О. Ю. Миляева, А. Р. Рафикова</i>	355
Водорастворимый интерполиэлектролитный комплекс на основе полидиаллилдиметиламмоний хлорида и полиакрилата натрия как компонент для создания устойчивых биоцидных покрытий <i>В. А. Пигарева, А. В. Большакова, В. И. Марина, А. В. Сыбачин</i>	366
Синтез монодисперсных силикатных частиц методом контролируемого дорастивания <i>Б. Н. Хлебцов, А. М. Буров</i>	376

ГИПОТЕЗЫ

Электрический взрыв аэрозолей. К 115-летию Тунгусского метеорита <i>А. А. Кириш</i>	390
Комментарии к статье А. А. Кириша “Электрический взрыв аэрозолей. К 115-летию тунгусского метеорита” <i>В. А. Загайнов</i>	394
Комментарии к статье А. А. Кириша “Электрический взрыв аэрозолей. К 115-летию тунгусского метеорита” <i>В. Б. Световой</i>	395

УДК 544.03;544.2;544.6;544.7

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ КАПИЛЛЯРНЫХ ВОЛН НА ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОСТИ ПРИ НАЛИЧИИ ДИНАМИЧЕСКОГО ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

© 2023 г. А. И. Григорьев¹, *, Н. Ю. Колбнева², С. О. Ширяева²

¹Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, просп. Вернадского, д. 101, к. 1, Москва, 119526 Россия

²Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, ул. Советская д. 14, Ярославль, 150000 Россия

*e-mail: grigorai@mail.ru

Поступила в редакцию 15.03.2023 г.

После доработки 13.04.2023 г.

Принята к публикации 13.04.2023 г.

В теоретических асимптотических расчетах первого порядка малости по безразмерной амплитуде осциллирующей заряженной капли полярной жидкости исследуется влияние эффекта динамического поверхностного натяжения на капиллярные осцилляции капли. Расчеты проводятся на модели идеальной несжимаемой электропроводной жидкости. Показано, что учет эффекта динамического поверхностного натяжения приводит к повышению порядка дисперсионного уравнения, у которого появляется еще один затухающий корень, обязанный разрушению приповерхностного двойного электрического слоя (разрушению упорядоченности молекул в приповерхностном слое). В обнаруженном затухании интересно то, что оно имеет место в идеальной жидкости, а характерное время затухания совпадает с экспериментально измеряемым. Преобразования свободной энергии происходят между механической, тепловой, электромагнитной и снова механической, и все это обязано эффекту динамического поверхностного натяжения. Показано, что на низкочастотные осцилляции капель эффект динамического поверхностного натяжения влияет слабо, а на высокочастотные осцилляции существенно, заставляя такие осцилляции быстро затухать.

Ключевые слова: осциллирующая капля, поверхностное натяжение, релаксация поверхностного натяжения

DOI: 10.31857/S0023291223600128, EDN: ZPFCCA

ВВЕДЕНИЕ

Теоретическое и экспериментальное исследование капиллярных осцилляций сферических и сфероидальных капель, заряженных собственными или индуцированными внешним электростатическим полем зарядами, незаряженных, неподвижных в разного вида подвесах или свободно падающих, начало развиваться с начала 20-го века. Тем не менее, первая строгая теоретическая работа появилась еще в конце 19-го века [1].

Капиллярные осцилляции капель и в настоящее время интенсивно исследуются, поскольку такой физический объект как капля встречается в массе академических, технических и технологических приложений [2–5].

В связи со сказанным представляет интерес посмотреть, какое влияние на осцилляции капель окажет давно известное динамическое поверхностное натяжение, всегда присутствующее в полярных жидкостях [6–9].

Суть эффекта динамического поверхностного натяжения заключается в следующем. Рассмотр-

им, к примеру, молекулу воды, которая представляет собой электрический диполь. Приповерхностные диполи воды ориентированы таким образом, что их отрицательно заряженные концы направлены наружу в окружающую среду, а положительно заряженные направлены внутрь жидкости [10]. Другими словами, поверхность раздела вода–воздух оказывает ориентирующее действие на диполи воды, и это экспериментальный факт [11, с. 46–47]. Следует отметить еще и тот факт, что в упорядочивании диполей в приповерхностном слое существенную роль играют электрические, квадрупольные взаимодействия. Согласно [11, с. 47], “взаимодействие квадрупольного момента молекулы с дипольными моментами соседних молекул может вызвать наблюдаемую параллельную ориентацию дипольных моментов”. “Взаимодействие дипольных моментов друг с другом приводило бы к антипараллельной ориентации соседних молекул”.

Электрическое поле слоя поверхностных диполей будет действовать на ионы примесей и ио-

ны воды таким образом, что отрицательно заряженные ионы будут концентрироваться у положительно заряженных концов приповерхностных диполей и, в свою очередь, вытягивать из объема воды положительно заряженные ионы. В итоге у поверхности образуется двойной электрический слой, у которого верхнюю неподвижную обкладку будут составлять отрицательно заряженные концы диполей с сильно связанными с ними положительно заряженными ионами. Нижняя подвижная (диффузная) обкладка двойного слоя сформируется из слабо связанных подвижных ионов.

Двойной электрический слой образуется самопроизвольно, поскольку при возникновении упорядоченности диполей на поверхности воды система переходит в состояние с меньшей потенциальной энергией. Этот переход осуществляется за весьма малое время, называемое временем релаксации. При этом уменьшается и коэффициент поверхностного натяжения, ибо поверхностное натяжение жидкости измеряется свободной энергией поверхности жидкости, приходящейся на единицу площади поверхности [12, с. 351]. Это будет стационарное состояние.

Предположим теперь, что на поверхность жидкости оказывается кратковременное силовое воздействие вследствие процессов столкновений капель, их дробления, коагуляции или трения о воздух и т.п. Разрушению упорядоченности способствуют и капиллярные волны большой амплитуды, которые также разрушают упорядоченность диполей, т.к. известно, что при волновом движении частицы воды движутся по окружностям. В итоге разрушится существующая в равновесном состоянии упорядоченность диполей и двойной электрический слой расплывется. Свободная энергия поверхности жидкости увеличится, а с ней и коэффициент поверхностного натяжения. Затем упорядоченность диполей восстановится, поверхностная энергия уменьшится, и коэффициент поверхностного натяжения понизится.

Таким образом, величина коэффициента поверхностного натяжения будет колебаться между равновесным значением (при упорядоченности приповерхностных диполей) и максимальным (при полной разупорядоченности диполей).

Представляется интересным и целесообразным рассмотреть на качественном уровне вопрос того, какие последствия будет иметь периодическое изменение величины коэффициента поверхностного натяжения. Интересно, в частности, посмотреть, какие взаимопереходы энергии имеют место при реализации эффекта динамического поверхностного натяжения.

Ориентироваться для конкретности будем на капли воды естественного происхождения: облачные и дождевые [13–15]. Их счетные характеристики: концентрация, функция распределения

по размерам и зарядам, скорость падения в зависимости от размеров хорошо изучены.

1. ФИЗИЧЕСКАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Пусть имеется неподвижная сферическая капля радиуса R идеальной несжимаемой электропроводной жидкости с массовой плотностью ρ_1 , несущая электрический заряд Q . Коэффициент поверхностного натяжения жидкости обозначим σ . В качестве внешней среды примем идеальную несжимаемую диэлектрическую среду с диэлектрической проницаемостью ϵ_{ex} и массовой плотностью ρ_2 .

Вследствие теплового движения молекул жидкости на поверхности капли создается капиллярное волновое движение весьма малой амплитуды, не превышающей 1 \AA . Однако из-за внешних силовых воздействий (коагуляция, дробление, столкновение, трение о воздух и т.д.) амплитуда может быть порядка десятков процентов от радиуса капли [16].

Рассмотрение задачи естественно провести в сферической системе координат (r, θ, φ) с началом в центре масс сферы. Чтобы упростить следующие ниже математические выкладки, примем осевую симметрию задачи, т.е. зависимостью всех физических величин от азимутального угла φ будем пренебрегать и будем решать упрощенную задачу в пренебрежении аксиально асимметричными модами.

Движение жидкости в капле и движение внешней среды будем считать потенциальными, выражая поле скоростей $\mathbf{V}_j(r, \theta, t)$ через градиент гидродинамических потенциалов $\psi_j(r, \theta, t)$ [17]:

$$\mathbf{V}_j(r, \theta, t) = \nabla \psi_j(r, \theta, t); \quad (j = 1, 2). \quad (1)$$

Здесь величины с индексом $j = 1$ характеризуют каплю, а с $j = 2$ – среду.

Искажение равновесной сферической формы $\xi(\theta, t)$, вызванное капиллярным тепловым движением, будем считать малым вместе с величинами $\mathbf{V}_j(r, \theta, t)$, $\psi_j(r, \theta, t)$.

Уравнение границы раздела сред в любой момент времени t запишем в виде:

$$r(\theta, t) = R + \xi(\theta, t),$$

где амплитуда волнового движения поверхности капли много меньше ее равновесного радиуса: $\max |\xi| / R \ll 1$.

Моделируя каплю проводником, получим, что скорость перераспределения поверхностного заряда превосходит гидродинамические скорости течений жидкости в капле (в реальности вода в капле является электролитом). Тогда электрическое поле в окрестности капли, создаваемое ее равномерно распределенным зарядом, будем полагать квазистационарным, описываемым электрическим по-

тенциалом $\Phi(r, \theta, t)$, связанным с напряженностью поля $\mathbf{E}(r, \theta, t)$ соотношением:

$$\mathbf{E}(r, \theta, t) = -\nabla\Phi(r, \theta, t). \quad (2)$$

Потенциал вдоль возмущенной поверхности обозначим Φ_s .

2. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Математическая формулировка задачи о капиллярных осцилляциях заряженной капли состоит из уравнений движения внутренней и внешней сред капли (уравнения Эйлера):

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{V}_j(r, \theta, t)}{\partial t} + (\mathbf{V}_j(r, \theta, t) \nabla) \mathbf{V}_j(r, \theta, t) = \\ = -\frac{1}{\rho_j} \nabla P_j(r, \theta, t); \quad (j = 1, 2); \end{aligned} \quad (3)$$

уравнения непрерывности:

$$\operatorname{div} \mathbf{V}_j(r, \theta, t) = 0; \quad j = 1, 2; \quad (4)$$

и уравнений Максвелла:

$$\operatorname{rot} \mathbf{E}(r, \theta, t) = 0; \quad \operatorname{div} \mathbf{E}(r, \theta, t) = 0. \quad (5)$$

Использование уравнения (1) позволяет привести равенство (4) к уравнениям Лапласа для гидродинамических потенциалов $\psi_j(r, \theta, t)$:

$$\Delta \psi_j(r, \theta, t) = 0; \quad (j = 1, 2); \quad (6)$$

Подставляя (2) в (5), находим, что первое из уравнений системы (5) удовлетворяется тождественно, а второе уравнение сводится к уравнению Лапласа для потенциала электростатического поля $\Phi(r, \theta, t)$:

$$\Delta \Phi(r, \theta, t) = 0. \quad (7)$$

Из уравнений (3) с учетом (1) получим соотношения для давлений в капле $P_1(r, \theta, t)$ и во внешней среде $P_2(r, \theta, t)$:

$$\begin{aligned} P_j(r, \theta, t) = P_{0j} - \rho_j \frac{\partial \psi_j(r, \theta, t)}{\partial t} - \\ - \frac{1}{2} \rho_j (\nabla \psi_j)^2; \quad (j = 1, 2), \end{aligned}$$

где P_{0j} – постоянные давления внутри ($j = 1$) и вне капли ($j = 2$).

Кроме того, необходимо, чтобы искомые потенциалы $\psi_j(r, \theta, t)$, $\Phi(r, \theta, t)$ удовлетворяли условиям ограниченности (естественным граничным условиям) в начале координат и на бесконечном удалении от капли:

$$r \rightarrow 0: \quad \psi_j(r, \theta, t) \rightarrow 0; \quad (8)$$

$$r \rightarrow \infty: \quad \psi_2(r, \theta, t) \rightarrow 0; \quad \Phi(r, \theta, t) \rightarrow 0. \quad (9)$$

На границе раздела сред $r = R + \xi(\theta, t)$ должны выполняться гидродинамические и электростатические граничные условия: равенства нормальных компонент скоростей движения внутренней и внешней сред:

$$\begin{aligned} \mathbf{n}_1 \nabla \psi_1(r, \theta, t) = \mathbf{n}_2 \nabla \psi_2(r, \theta, t) \equiv \\ \equiv \mathbf{n} \nabla \psi_j(r, \theta, t); \quad \mathbf{n} = \mathbf{n}_1 = -\mathbf{n}_2; \end{aligned} \quad (10)$$

кинематическое:

$$\frac{\partial \xi(\theta, t)}{\partial t} = \mathbf{n}(\theta, t) \nabla \psi_j(r, \theta, t); \quad (11)$$

динамическое условие для нормальной компоненты тензора напряжений:

$$\begin{aligned} P_1(r, \theta, t) - P_2(r, \theta, t) + P_q(r, \theta, t) - P_\sigma(r, \theta, t) = 0; \\ P_q(r, \theta, t) = \frac{\epsilon_{\text{ex}}}{8\pi} (\nabla \Phi(r, \theta, t))^2; \\ P_\sigma(r, \theta, t) = \sigma \operatorname{div} \mathbf{n}(\theta, t); \end{aligned} \quad (12)$$

и условие постоянства электрического потенциала поверхности капли:

$$\Phi(r, \theta, t) = \Phi_s. \quad (13)$$

Зададим дополнительные интегральные условия сохранения объема капли, отсутствия движения ее центра масс:

$$\begin{aligned} \int_V r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi = \frac{4}{3} \pi R^3; \quad \int_V \mathbf{r} r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi = 0; \\ V = [0 \leq r \leq R + \xi(\theta, t), 0 \leq \theta \leq \pi, 0 \leq \varphi \leq 2\pi]; \end{aligned} \quad (14)$$

и постоянства полного заряда капли:

$$-\frac{\epsilon_{\text{ex}}}{4\pi} \int_S \mathbf{n}(\theta, t) \nabla \Phi(r, \theta, t) dS = Q; \quad (15)$$

$$S = [r = R + \xi(\theta, t), 0 \leq \theta \leq \pi, 0 \leq \varphi \leq 2\pi].$$

В выписанных выражениях $\mathbf{n}_1(\theta, t)$ – внешний орт нормали по отношению к капле, $\mathbf{n}_2(\theta, t)$ – внешний орт нормали по отношению к внешней среде, $P_q(r, \theta, t)$ – давление электрических сил, $P_\sigma(r, \theta, t)$ – давление сил поверхностного натяжения.

Решение сформулированной задачи (6)–(11) будем искать классическими методами теории возмущений [18] в линейном приближении по малому параметру ϵ , в качестве которого выберем отношение амплитуды капиллярных осцилляций капли к ее радиусу $\epsilon \equiv |\xi(\theta, t)|/R \ll 1$. В рамках метода прямого разложения возмущение равновесной формы $\xi(\theta, t)$, потенциалы $\psi_j(r, \theta, t)$, $\Phi(r, \theta, t)$ и давления $P_j(r, \theta, t)$, $P_q(r, \theta, t)$, $P_\sigma(r, \theta, t)$ представим в виде асимптотических разложений:

$$\begin{aligned} \xi(\theta, t) &= \xi^{(1)}(\theta, t) + O(\varepsilon^2); \\ \psi_j(r, \theta, t) &= \psi_j^{(1)}(r, \theta, t) + O(\varepsilon^2); \quad (j = 1, 2); \\ \Phi(r, \theta, t) &= \Phi^{(0)}(r, \theta) + \Phi^{(1)}(r, \theta, t) + O(\varepsilon^2); \\ P_j(r, \theta, t) &= P_j^{(0)}(r, \theta, t) + P_j^{(1)}(r, \theta, t) + O(\varepsilon^2); \\ P_q(r, \theta, t) &= P_q^{(0)}(r, \theta) + P_q^{(1)}(r, \theta, t) + O(\varepsilon^2); \\ P_\sigma(r, \theta, t) &= P_\sigma^{(0)}(r, \theta) + P_\sigma^{(1)}(r, \theta, t) + O(\varepsilon^2), \end{aligned} \quad (16)$$

где верхний индекс обозначает порядок малости по ε соответствующих компонент.

3. ПРОЦЕДУРА ОТЫСКАНИЯ РЕШЕНИЯ. ВЫВОД ДИСПЕРСИОННОГО УРАВНЕНИЯ БЕЗ УЧЕТА РЕЛАКСАЦИИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

Используя данные разложения, исходную систему уравнений (6), (7), (8), (9), (10) разделим по порядкам малости по ε .

В нулевом приближении по ε имеем задачу для расчета равновесного состояния системы:

$$\Delta\Phi^{(0)}(r, \theta) = 0; \quad (17)$$

$$r \rightarrow \infty: \Phi^{(0)}(r, \theta) \rightarrow 0; \quad (18)$$

$$r = R: P_1^{(0)}(r, \theta) - P_2^{(0)}(r, \theta) + P_q^{(0)}(r, \theta) - P_\sigma^{(0)}(r, \theta) = 0; \quad (19)$$

$$P_1^{(0)} = P_{01}; \quad P_2^{(0)} = P_{02}; \quad P_q^{(0)} = \frac{\varepsilon_{\text{ex}} (\nabla\Phi^{(0)})^2}{8\pi}; \quad (20)$$

$$P_\sigma^{(0)} = \sigma \text{div} \mathbf{n}_0(\theta); \quad \mathbf{n}_0(\theta) = \mathbf{e}_r; \quad \Phi^{(0)}(r, \theta) = \Phi_s^{(0)};$$

$$\int_V r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi = \frac{4}{3} \pi R^3; \quad \int_V \mathbf{r} r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi = 0; \quad (21)$$

$$V = [0 \leq r \leq R, 0 \leq \theta \leq \pi, 0 \leq \varphi \leq 2\pi];$$

$$-\frac{\varepsilon_{\text{ex}}}{4\pi} \oint_S \mathbf{n}_0(\theta) \nabla\Phi^{(0)}(r, \theta) dS = Q; \quad (22)$$

$$S = [r = R, 0 \leq \theta \leq \pi, 0 \leq \varphi \leq 2\pi],$$

где $\mathbf{n}_0(\theta)$ – единичный вектор нормали к невозмущенной поверхности капли.

В результате решения уравнения Лапласа (17) при удовлетворении граничным и дополнительным условиям (18), (20), (22) получим электрический потенциал в окрестности равновесной сферы:

$$\Phi^{(0)} = \frac{Q}{\varepsilon_{\text{ex}} r}. \quad (23)$$

Используя (23), из баланса давлений на границе раздела сред $r = R$ найдем перепад постоянных давлений ΔP в капле и во внешней среде:

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{R} - \frac{Q^2}{8\pi\varepsilon_{\text{ex}} R^4}.$$

Сформулируем отдельно электрогидродинамическую задачу первого порядка малости по ε :

$$\Delta\psi_j(r, \theta, t) = 0; \quad (j = 1, 2); \quad \Delta\Phi^{(1)}(r, \theta, t) = 0; \quad (24)$$

$$r \rightarrow 0: \psi_1(r, \theta, t) \rightarrow 0; \quad (25)$$

$$r \rightarrow \infty: \psi_2(r, \theta, t) \rightarrow 0; \quad \Phi^{(1)}(r, \theta, t) \rightarrow 0; \quad (26)$$

$$r = R: \frac{\partial\xi(\theta, t)}{\partial t} = \frac{\partial\psi_j(r, \theta, t)}{\partial r}; \quad (j = 1, 2); \quad (27)$$

$$P_1^{(1)}(r, \theta, t) - P_2^{(1)}(r, \theta, t) + P_q^{(1)}(r, \theta) - P_\sigma^{(1)}(r, \theta, t) = 0; \quad (28)$$

$$\Phi^{(1)}(r, \theta, t) - \frac{Q}{\varepsilon_{\text{ex}} R^2} \xi(\theta, t) = \Phi_s^{(1)}; \quad (29)$$

$$3R^2 \int_0^\pi \xi(\theta, t) \sin\theta d\theta = 0; \quad (30)$$

$$4R^3 \int_0^\pi \xi(\theta, t) \cos\theta \sin\theta d\theta = 0;$$

$$\int_0^\pi \frac{\partial\Phi^{(1)}(r, \theta, t)}{\partial r} \sin\theta d\theta = 0. \quad (31)$$

Возмущение сферической формы капли $\xi(\theta, t)$, связанное с капиллярным волновым движением в ней, запишем в виде ряда по осесимметричным полиномам Лежандра, принимая следующую зависимость от времени амплитудных коэффициентов $M_n(t) \sim \exp(i\omega_n t)$:

$$\xi(r, \theta, t) = \sum_{n=2}^{\infty} M_n \exp(i\omega_n t) P_n(\mu); \quad \mu \equiv \cos\theta. \quad (32)$$

Здесь суммирование начинается с индекса $n = 2$, так как условия неизменности объема капли и отсутствия движения ее центра масс (30) накладывают запрет на возбуждение в первом порядке по ε центрально-симметричной моды $n = 0$, связанной с радиальными пульсациями капли, и трансляционной моды $n = 1$, отвечающей за поступательное движение капли [17].

Из (32) следует, что осесимметричные капиллярные осцилляции капли n -ой колебательной моды аналитически описываются полиномами Лежандра $P_n(\mu)$ n -ого порядка.

В силу осевой симметрии решения уравнений Лапласа (24) для потенциалов скоростей $\psi_j(r, \theta, t)$ при выполнении условий ограниченности (25), (26) представим в виде разложений с учетом гармонической временной зависимости амплитуд $A_n(t), B_n(t) \sim \exp(i\omega_n t)$:

$$\begin{aligned} \psi_1(r, \theta, t) &= \sum_{n=2}^{\infty} A_n \exp(i\omega_n t) r^n P_n(\mu); \\ \psi_2(r, \theta, t) &= \sum_{n=2}^{\infty} B_n \exp(i\omega_n t) r^{-(n+1)} P_n(\mu); \end{aligned}$$

При помощи кинематического граничного условия (27) свяжем постоянные коэффициенты A_n, B_n с амплитудами капиллярных осцилляций M_n соотношениями:

$$A_n = R^{-n+1} \frac{i\omega_n}{n} M_n; \quad B_n = -R^{n+2} \frac{i\omega_n}{n+1} M_n; \quad n \geq 2.$$

Используя эти выражения, выпишем окончательный вид гидродинамических потенциалов:

$$\psi_1(r, \theta, t) = R \sum_{n=2}^{\infty} \left(\frac{r}{R}\right)^n \frac{i\omega_n}{n} M_n \exp(i\omega_n t) P_n(\mu); \quad (33)$$

$$\psi_2(r, \theta, t) = -R \sum_{n=2}^{\infty} \left(\frac{r}{R}\right)^{n+1} \frac{i\omega_n}{(n+1)} M_n \exp(i\omega_n t) P_n(\mu). \quad (34)$$

Чтобы воспользоваться динамическим граничным условием (28), необходимо найти в явном виде добавки к давлениям $P_j^{(1)}(r, \theta, t), P_q^{(1)}(r, \theta, t), P_\sigma^{(1)}(r, \theta, t)$, связанные с искажением равновесной сферы.

В первом порядке малости давления внутренней и внешней сред капли $P_j^{(1)}(r, \theta, t)$ определяются выражениями:

$$r = R: \quad P_j^{(1)}(r, \theta, t) = -\rho_j \frac{\partial \psi_j(r, \theta, t)}{\partial t}; \quad (j = 1, 2).$$

После подстановки в них решений (33), (34) найдем:

$$P_1^{(1)} = \rho_1 R \sum_{n=2}^{\infty} \frac{\omega_n^2}{n} M_n \exp(i\omega_n t) P_n(\mu); \quad (35)$$

$$P_2^{(1)} = -\rho_2 R \sum_{n=2}^{\infty} \frac{\omega_n^2}{(n+1)} M_n \exp(i\omega_n t) P_n(\mu). \quad (36)$$

Для нахождения поправки к давлению сил поверхностного натяжения $P_\sigma^{(1)}(r, \theta, t)$ выпишем с учетом осевой симметрии задачи орт нормали $\mathbf{n}(\theta, t)$ к свободной поверхности капли $F(r, \theta, t) = r - R - r(\theta, t) = 0$, вычисляемый в первом порядке малости по общей формуле $\mathbf{n}(\theta, t) = \nabla F / |\nabla F|$, в виде:

$$\mathbf{n}(\theta, t) = \mathbf{e}_r(\theta) - \frac{1}{R + \xi(\theta, t)} \frac{\partial \xi(\theta, t)}{\partial \theta} \mathbf{e}_\theta(\theta),$$

где $\mathbf{e}_r, \mathbf{e}_\theta$ – орты сферической системы координат.

Тогда в первом же порядке малости давление $P_\sigma^{(1)}(r, \theta, t)$ определится выражением:

$$\begin{aligned} r = R: \quad P_\sigma^{(1)} &= \frac{\sigma}{R} \left[-(2 + \hat{L}) \frac{\xi(\theta, t)}{R} \right]; \\ \hat{L} &\equiv \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right); \end{aligned}$$

подставляя в которое разложение (32), несложно получить:

$$P_\sigma^{(1)} = \frac{\sigma}{R^2} \sum_{n=2}^{\infty} (n-1)(n+2) M_n \exp(i\omega_n t) P_n(\mu). \quad (37)$$

Пользуясь асимптотическим разложением (16) электрического потенциала, будем искать поправку к давлению сил электрического поля $P_q^{(1)}(r, \theta, t)$, выписанную в первом порядке по амплитуде ε , в виде:

$$\begin{aligned} r = R: \quad P_q^{(1)} &= \\ &= \frac{\varepsilon_{\text{ex}}}{8\pi} \left(\frac{\partial}{\partial r} (\nabla \Phi^{(0)})^2 \xi(\theta, t) + 2 \nabla \Phi^{(0)} \nabla \Phi^{(1)} \right)^2, \end{aligned} \quad (38)$$

где $\Phi^{(0)}$ выражается (37).

Для отыскания явного вида давления (38) необходимо найти компоненту потенциала $\Phi^{(1)}$, связанную с возмущением капли $\xi(\theta, t)$, из решения электрической задачи (24), (26), (29), (31).

Решение уравнения (24), удовлетворяющее условию убывания потенциала $\Phi^{(1)}$ на бесконечности ($r \rightarrow \infty$), может быть представлено в виде:

$$\Phi^{(1)}(r, \theta) = \sum_{n=0}^{\infty} F_n r^{-(n+1)} P_n(\mu),$$

где численные коэффициенты $C_n^{(1)}$ находятся из интегрального условия (31):

$$F_n = 0; \quad F_n = R^{n-1} \frac{Q}{\varepsilon_{\text{ex}}} M_n \exp(i\omega_n t); \quad (n \geq 1).$$

При этом поправка к поверхностному потенциалу равна $\Phi_s^{(1)} = 0$.

Для возмущенного электрического потенциала несложно записать:

$$\Phi^{(1)}(r, \theta) = \frac{Q}{\varepsilon_{\text{ex}} R^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{R}{r}\right)^{n+1} M_n \exp(i\omega_n t) P_n(\mu). \quad (39)$$

В итоге, пользуясь решениями (37), (32), (39), равенство (38) преобразуем к виду:

$$P_q^{(1)} = \frac{Q^2}{4\pi \varepsilon_{\text{ex}} R^5} \sum_{n=2}^{\infty} (n-1) M_n \exp(i\omega_n t) P_n(\mu). \quad (40)$$

Подставляя в баланс давлений (28) линейные по ε поправки к давлениям (35), (36), (37), (40) и используя ортогональность полиномов Лежандра, придем к дисперсионному уравнению, определяющему связь

частоты капиллярных осцилляций ω_n заряженной капли с номером колебательной моды n :

$$\omega_n^2 = \frac{\sigma}{R^3} \frac{n(n-1)(n+1)(n+2)}{(\rho_1(n+1) + \rho_2 n)} \left[1 - \frac{W}{(n+2)} \right]; \quad (41)$$

$$(n \geq 2); \quad W = \frac{Q^2}{4\pi\epsilon_{\text{ex}}\sigma R^3}.$$

Из уравнения (41) можно видеть, что для положительных значений выражения в квадратных скобках поверхность капли устойчива по отношению к величине ее нескомпенсированного заряда: $W < (n+2)$ [1].

4. УЧЕТ РЕЛАКСАЦИИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

Экспериментально обнаружено, что характерное время релаксации τ_r поверхностного натяжения различных жидкостей, включая воду, составляет 10^{-5} – 10^{-3} с [6–8], а максимальное значение динамического поверхностного натяжения σ_∞ на 25% выше его равновесного значения σ_0 [9]. В связи с этим для численных оценок водяных капель (при $\sigma_0 = 73$ дин/см) приняты средние характеристики: $\tau_r = 1 \times 10^{-4}$ с, $\sigma_\infty = 91$ дин/см, $\sigma_* = \sigma_\infty - \sigma_0 = 18$ дин/см.

Принимая во внимание, что в результате разрушения двойного электрического слоя коэффициент поверхностного натяжения изменяется от максимального до равновесного значений, динамический коэффициент $\sigma(t)$ естественно представить в виде суперпозиции коэффициента поверхностного натяжения равновесной структуры капли и добавки, связанной с разрушением упорядоченности полярных молекул в приповерхностном слое жидкости:

$$\sigma(t) = \sigma_0 + \sigma_* \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right). \quad (42)$$

Здесь временная экспоненциальная зависимость (с характерным временем релаксации τ_r) показывает, что в момент времени $t = 0$ при полной упорядоченности приповерхностных диполей максимальное значение коэффициента поверхностного натяжения составляет $\sigma_\infty = \sigma_0 + \sigma_*$. Однако с течением времени упорядоченное расположение диполей восстанавливается и поверхностное натяжение снижается.

Следует отметить, что в общем случае релаксация поверхностного натяжения характеризуется отклонением структуры мгновенно деформированной поверхности от ее равновесной структуры. Известно, что лапласовское давление определяет связь между изменением давления под искривленным капиллярным волновым движением поверхности капли (что аналогично нормальному напряжению) с кривизной поверхности. Иначе говоря, эффект релаксации приповерхностной структуры капли можно связать с положением вязкоупругости, при котором нормальное напряжение зависит от истории деформации. В этом случае имеет место соотношение (аналогичное принципу суперпозиции Больцмана), выражающее мгновенное изменение давления на поверхности капли $\Delta P_1(t)$ через историю изменения кривизны ее поверхности $u(t)$ [20, 21]:

$$\Delta P_1(t) = \int_{-\infty}^t \sigma(t-\tau) \frac{du(\tau)}{d\tau} d\tau. \quad (43)$$

Аналогично тому, как в случае твердотельного поведения жидкости его напряжение связывается с деформацией, согласно принципу суперпозиции Больцмана определим мгновенное изменение давления на поверхности капли $\Delta P_1(t)$ через историю изменения кривизны ее поверхности $u(t)$ [20, 21].

Подстановка (42) в (43) и применение прямого преобразования Фурье к (43) позволяет перейти от временной зависимости величины σ к частотной. В результате комплексный коэффициент поверхностного натяжения σ запишем в соответствии с известной формулой Максвелла [20]:

$$\sigma = \sigma_\infty - \frac{\sigma_*}{1 - i\omega_n \tau_r} = \sigma_0 - \frac{i\omega_n \sigma_* \tau_r}{1 - i\omega_n \tau_r}; \quad (44)$$

$$\sigma_* = \sigma_\infty - \sigma_0.$$

В (42), (44) введены обозначения: i – мнимая единица, τ_r – характерное время релаксации (время, за которое мгновенно деформированный приповерхностный слой жидкой капли возвращается в равновесное состояние), σ_0 – значение коэффициента поверхностного натяжения равновесной структуры капли (для нулевой частоты), σ_∞ – максимальное значение коэффициента поверхностного натяжения капли для весьма высоких частот (при разрушенной упорядоченной структуре двойного электрического слоя), отвечающих неравенству $\omega_n \tau_r \gg 1$, σ_* – поправка к величине σ_0 , связанная с отклонением приповерх-

ностного слоя капли от равновесного состояния в результате эффекта релаксации.

Подставляя (44) в (41), легко выпишем окончательное дисперсионное уравнение для капиллярных осцилляций заряженной капли, порождаемых релаксацией поверхностного натяжения:

$$\begin{aligned} \omega_n^3 + i \frac{\omega_n^2}{\tau_r} - \omega_n \left(\omega_{n0}^2 + \frac{\sigma_*}{\sigma_0} \omega_{n0}'^2 \right) - i \frac{\omega_{n0}^2}{\tau_r} &= 0; \quad (n \geq 2); \\ \omega_{n0}'^2 &= \frac{\sigma_0}{R^3} \frac{n(n-1)(n+1)(n+2)}{(\rho_1(n+1) + \rho_2 n)}; \\ \omega_{n0}^2 &= \frac{\sigma_0}{R^3} \frac{n(n-1)(n+1)(n+2)}{(\rho_1(n+1) + \rho_2 n)} \left[1 - \frac{W_0}{(n+2)} \right]; \\ W_0 &= \frac{Q^2}{4\pi\sigma_0 R^3}, \end{aligned} \quad (45)$$

где величины, отмеченные нижним индексом 0, относятся к равновесному состоянию поверхности капли.

Несложно видеть, что второй и четвертый коэффициенты дисперсионного уравнения являются мнимыми, и что включение механизма релаксации сказывается на увеличении порядка дисперсионного уравнения по сравнению с уравнением (41), выписанным без учета релаксации. Это происходит за счет появления затухания капиллярных осцилляций капли, связанных с релаксацией поверхностной энергии (коэффициента поверхностного натяжения) к их равновесным значениям в процессе восстановления двойного электрического слоя.

Решениями дисперсионного кубического уравнения (формула (45)), имеющего комплексные коэффициенты, являются три комплексных корня: первый корень содержит только мнимую часть, а два других имеют одинаковую комплексную часть и отличающуюся знаком реальную часть. При этом положительная вещественная компонента комплексной частоты интерпретируется как собственная частота осцилляций капли, а отрицательная вещественная часть не имеет физического смысла.

Решения уравнения (45), полученные в пакете аналитических вычислений MATHEMATICA, с использованием средних по облаку характеристик водяной капли и внешней среды (воздуха), принимают окончательный вид трех комплексных решений: одно – чисто мнимое и два других – с одинаковой мнимой частью и противоположной по знаку реальной частью:

$$\begin{aligned} \omega_n^{(1)} &= -i \left(\frac{l_1}{3} + \alpha_0 + \alpha_1 \right); \\ \omega_n^{(2)} &= -\frac{\sqrt{3}}{2} \alpha_0 + \frac{\sqrt{3}}{2} \alpha_1 - i \left(\frac{l_1}{3} + \frac{\alpha_0}{2} + \frac{\alpha_1}{2} \right); \\ \omega_n^{(3)} &= \frac{\sqrt{3}}{2} \alpha_0' - \frac{\sqrt{3}}{2} \alpha_1' - i \left(\frac{l_1}{3} + \frac{\alpha_0}{2} + \frac{\alpha_1}{2} \right). \end{aligned} \quad (46)$$

$$\begin{aligned} \text{Im} \omega_n^{(2)} = \eta_n^{(2)} &= - \left(\frac{l_1}{3} + \frac{\alpha_0'}{2} + \frac{\alpha_1'}{2} \right); \quad \alpha_0 = \frac{\sqrt[3]{2\beta_0}}{3(\beta_1 + \beta_3)^{\frac{1}{3}}}; \\ \alpha_1 &\equiv \frac{(\beta_1 + \beta_2)^{\frac{1}{3}}}{3\sqrt[3]{2}}; \quad l_1 = \frac{1}{\tau_r}; \quad l_2 = \omega_{n0}^2 + \frac{\sigma_*}{\sigma_0} \omega_{n0}'^2; \\ l_3 &= \frac{\omega_{n0}^2}{\tau_r}; \quad \beta_0 = l_1^2 - 3l_2; \quad \beta_1 = 2l_1^3 - 9l_1 l_2 + 27l_3; \\ \beta_2 &= 3\sqrt{3} \left[l_1^2 l_2^2 - 4l_2^3 - 4l_1^3 l_3 + 18l_1 l_2 l_3 - 27l_3^2 \right]. \end{aligned}$$

Аналитические выражения (46) являются окончательным решением дисперсионного уравнения (45). При этом вещественная часть $\text{Re} \omega_n^{(j)}$ комплексной величины $\omega_n^{(j)}$ определяет собственную частоту осцилляций капли, а мнимая – декремент затухания $\eta_n^{(j)} \equiv \text{Im} \omega_n^{(j)}$, связанный с релаксацией поверхностного натяжения, ω_n – частота осцилляций n -ой моды, ω_{n0} , ω_{n0}' – частоты осцилляций n -ой моды заряженной и незаряженной каплей, имеющих равновесную структуру приповерхностного слоя жидкости.

Согласно данным натурных измерений [15], характерные размеры внутриоблачных капель, составляющих кучево-дождевые облака, приходятся на диапазон от 3 до 30 мкм с максимальной концентрацией при $R = 3-7$ мкм. На стадии развития конвективных облаков в результате коагуляции облачных капель образуются мелкие дождевые капли радиусами $0.01 \leq R \leq 0.025$ см, называемые морсью, и укрупненные дождевые капли с типичными размерами $0.025 \leq R \leq 0.35$ см. Более крупные капли радиусами от 0.35 см разбиваются при падении в воздухе из-за аэродинамического сопротивления [13].

Появление нескомпенсированных зарядов на отдельных осциллирующих каплях вызывается процессами электризации при захвате каплями воздушных ионов, перераспределения зарядов из-за разрушения, слияния с другими каплями [14]. В соответствии со справочными данными [15], при характерных средних зарядах рассматриваемых капель величина параметра Релея, определяющая электрогидродинамическую устойчивость капли по отношению к ее собственному заряду, много меньше критического значения $W_{кр}/4 = 1$ [1], при котором наблюдается распад капли.

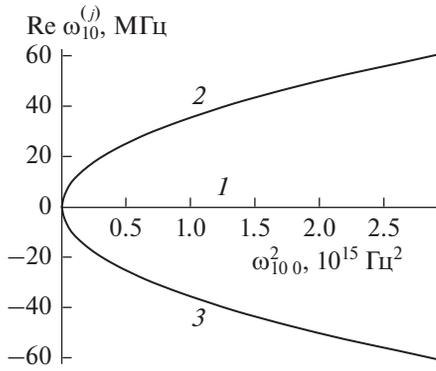


Рис. 1. Зависимость вещественной компоненты $\text{Re}\omega_{10}^{(j)}$ комплексных частот осцилляций заряженной облачной капли от величины квадрата частоты $\omega_{10,0}^2$ для равновесной структуры капли (при изменении радиуса от $R = 3$ мкм до $R = 30$ мкм), рассчитанная при $n = 10$, $\epsilon_{\text{ex}} = 1$, $Q = 2 \times 10^{-5}$ СГСЭ, $\rho_1 = 1$ г/м³, $\rho_2 = 1.3 \times 10^{-3}$ г/м³, $\sigma_0 = 73$ дин/см, $\sigma_{\infty} = 91$ дин/см, $\sigma_* = 18$ дин/см, $\tau_r = 1 \times 10^{-4}$ с. Кривая 1 соответствует $\text{Re}\omega_{10}^{(1)}$, кривая 2 – $\text{Re}\omega_{10}^{(2)}$, кривая 3 – $\text{Re}\omega_{10}^{(3)}$.

Расчеты показывают, что эффект релаксации поверхностного натяжения слабо влияет на параметры низкочастотных осцилляций капли (на основной моде и на соседних модах), он существенно проявляется, когда период осцилляций становится примерно равным характерному времени релаксации поверхностного натяжения. Для капли воды это происходит, когда номер моды осцилляций примерно на порядок величины превышает номер основной моды, поэтому ниже следующие вычисления проведем для $n = 10$.

Для отыскания численных решений примем, что осцилляции каплей связаны с модой $n = 10$. Примем средние характеристики водяных каплей: $\sigma_0 = 73$ дин/см, $\rho_1 = 1$ г/м³, $Q = 2 \times 10^{-5}$ СГСЭ ($\sim 0.04Q_{\text{кр}}$ при $R = 3$ мкм и $\sim 0.001Q_{\text{кр}}$ при $R = 30$ мкм), где $Q_{\text{кр}}$ – критическое для реализации электростатической неустойчивости значение заряда. Кроме того, примем $\epsilon_{\text{ex}} = 1$, $\sigma_{\infty} = 91$ дин/см, $\sigma_* = 18$ дин/см, $\rho_2 = 1.3 \times 10^{-3}$ г/м³, $\tau_r = 1 \times 10^{-4}$ с.

Анализируя численные решения, получаем, что первый корень $\omega_{10}^{(1)}$ определяет чисто апериодическое затухание, а второй и третий корни $\omega_{10}^{(2)}$, $\omega_{10}^{(3)}$ соответствуют медленно затухающим осцилляциям облачных каплей (в этом случае декремент затухания на четыре порядка ниже частоты собственных осцилляций) и весьма быстрым затухающим осцилляциям мелких дождевых каплей ($\eta_{10}^{(j)}$ на

один-два порядка меньше $\text{Re}\omega_{10}^{(j)}$). Одновременно с этим увеличение размера капли приводит к увеличению отношения $|\eta_{10}^{(j)}|/\text{Re}\omega_{10}^{(j)}$ так, что осцилляции крупных дождевых каплей имеют апериодический характер. Из полученных численных решений выясняется, что при снижении размеров каплей включение эффекта динамического поверхностного натяжения приводит к возрастанию собственных частот осцилляций по сравнению с частотами, определяемыми уравнением (41) без учета релаксации [13]. Отсюда можно сделать вывод, что вызванные релаксацией поверхностного натяжения затухающие осцилляции облачных каплей соответствуют высоким частотам $\text{Re}\omega_{10}\tau_r \gg 1$.

Для того чтобы иметь возможность проиллюстрировать зависимости характеристик затухающих осцилляций капли, выделим в аналитических выражениях (46) вещественную $\text{Re}\omega_n^{(j)}$ и мнимую $\text{Im}\omega_n^{(j)}$ компоненты:

$$\begin{aligned} \text{Re}\omega_n^{(1)} &= 0; \quad \text{Re}\omega_n^{(2)} = -\frac{\sqrt{3}}{2}\alpha'_0 + \frac{\sqrt{3}}{2}\alpha'_1; \\ \text{Re}\omega_n^{(3)} &= \frac{\sqrt{3}}{2}\alpha'_0 - \frac{\sqrt{3}}{2}\alpha'_1; \quad \text{Im}\omega_n^{(1)} = \\ &= -\left(\frac{l_1}{3} + \alpha'_0 + \alpha'_1\right); \quad \text{Im}\omega_n^{(2)} = \text{Im}\omega_n^{(3)} = \\ &= -\left(\frac{l_1}{3} + \frac{\alpha'_0}{2} + \frac{\alpha'_1}{2}\right). \end{aligned} \quad (47)$$

На рис. 1 представлены зависимости вещественной части комплексных частот $\text{Re}\omega_{10}^{(j)}$, описываемых соотношениями (4.9), от величины квадрата частоты $\omega_{10,0}^2$ для равновесной структуры капли. В анализируемом случае радиус внутриоблачной капли R меняется от 3 до 30 мкм, поэтому $\omega_{10,0}^2$ изменяется в диапазоне от 2.9×10^{12} рад до 2.9×10^{15} рад²/с². Кривая 1 соответствует $\text{Re}\omega_{10}^{(1)} = 0$, кривая 2 построена для положительной частоты $\text{Re}\omega_{10}^{(2)}$, кривая 3 определяет отрицательную $\text{Re}\omega_{10}^{(3)}$. Как показывают графики, с ростом параметра $\omega_{10,0}^2$ частоты $\text{Re}\omega_{10}^{(j)}$, связанные с релаксационным процессом, быстро увеличиваются по абсолютной величине.

На рис. 2 и 3 приведены зависимости положительной вещественной компоненты комплексной частоты $\text{Re}\omega_{10}^{(2)}$ от размеров R и зарядов Q (вплоть до критических значений $Q_{\text{кр}}$ для указанного R) внутриоблачных и дождевых каплей.

Из рис. 2а, 2б несложно видеть, что с ростом размера исследуемых каплей собственная частота осцилляций снижается по примерно гиперболи-

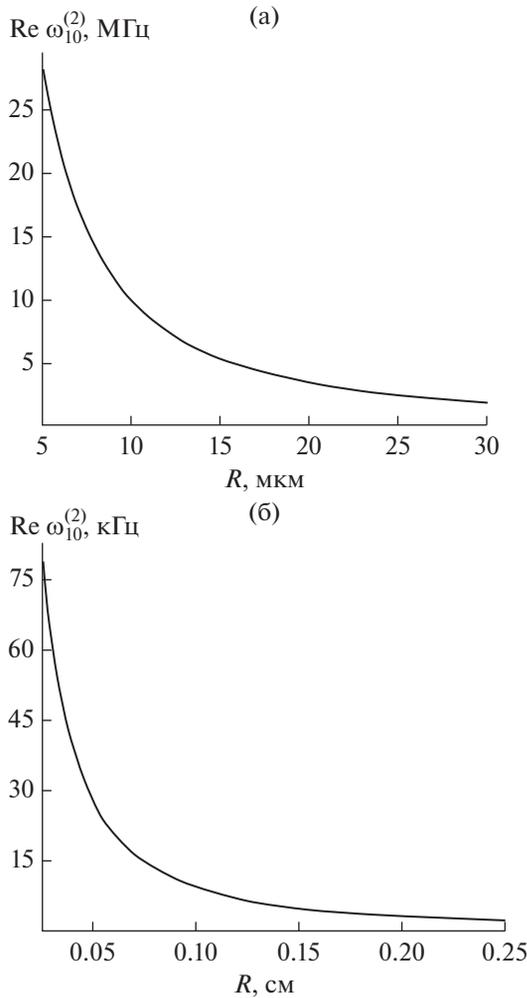


Рис. 2. Зависимость положительной вещественной компоненты $\text{Re}\omega_{10}^{(2)}$ комплексной частоты осцилляций заряженной капли от ее радиуса R , построенная при тех же значениях физических величин, что на рис. 1: а – внутриоблачная капля, имеющая заряд $Q = 2 \times 10^{-5}$ СГСЭ ($\sim 0.02Q_{\text{кр}}$ при $R = 5$ мкм и $\sim 0.001Q_{\text{кр}}$ при $R = 30$ мкм), б – дождевая капля, имеющая заряд $Q = 7 \times 10^{-4}$ СГСЭ ($\sim 2 \times 10^{-3}Q_{\text{кр}}$ при $R = 0.025$ см и $\sim 5 \times 10^{-5}Q_{\text{кр}}$ при $R = 0.25$ см).

ческому закону: при увеличении радиуса R в три раза, частота $\text{Re}\omega_{10}^{(2)}$ возрастает в пять раз.

Согласно рис. 3а и 3б возрастание величины собственного заряда капли Q приводит к уменьшению частоты $\text{Re}\omega_{10}^{(2)}$. Такая зависимость наиболее заметно сказывается при приближении Q к критическому значению $Q_{\text{кр}}$.

Следует отметить, что затухающие капиллярные осцилляции капли, вызванные эффектом релаксации поверхностного натяжения, приводят к

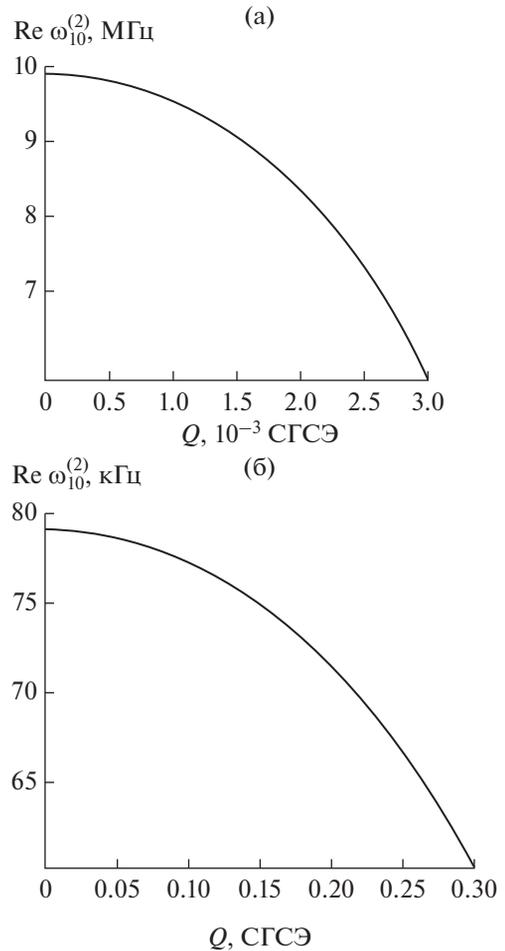


Рис. 3. Зависимость положительной вещественной компоненты $\text{Re}\omega_{10}^{(2)}$ комплексной частоты осцилляций заряженной капли от величины ее собственного заряда Q , построенная при тех же значениях физических величин, что на рис. 1: а – внутриоблачная капля радиусом $R = 10$ мкм, б – дождевая капля радиусом $R = 250$ см.

тому, что периодически изменяющаяся амплитуда возмущения $\xi(\theta, t)$ сферической формы поверхности капли экспоненциально убывает со временем:

$$M_{10}(t) = \varepsilon R \cos(\text{Re}\omega_{10}^{(2)}t + \varphi) \exp(-|\eta_{10}^{(2)}|t),$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sqrt{1 + \left(\frac{|\eta_{10}^{(2)}|}{\text{Re}\omega_{10}^{(2)}}\right)^2}; \quad \varphi = \arctg\left(-\frac{|\eta_{10}^{(2)}|}{\text{Re}\omega_{10}^{(2)}}\right), \quad (48)$$

где безразмерная амплитуда осцилляций $\varepsilon_0 = 0.1$.

На рис. 4 изображены рассчитанные по (48) графики зависимости от времени t амплитуды $M_{10}(t)$ возмущения равновесной формы капли. Рис. 4а, 4б иллюстрируют весьма медленно затухающие капиллярные осцилляции облачных капель, периоды которых $T = 0.1$ мкс при $R = 3$ мкм и $T = 3.3$ мкс

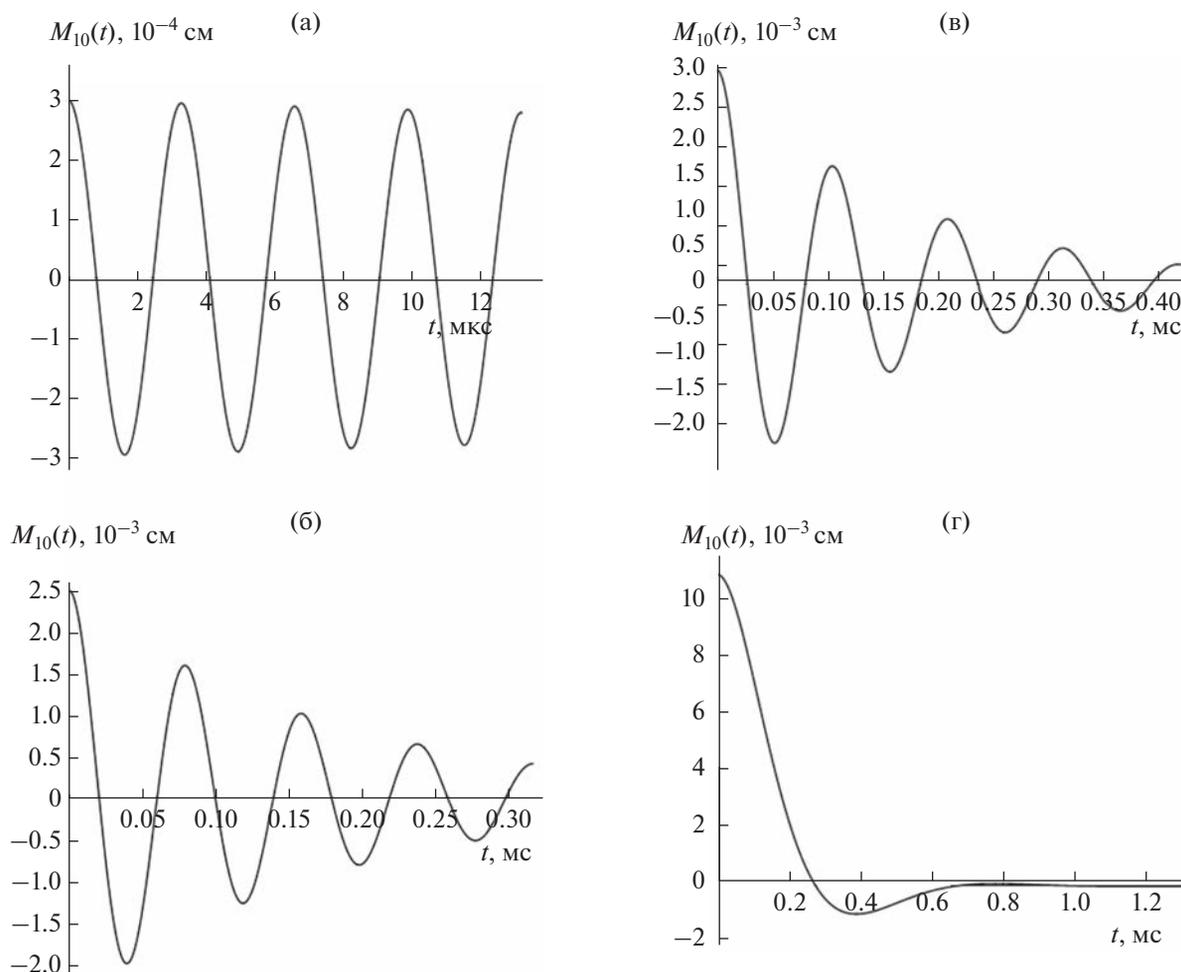


Рис. 4. Зависимость от времени t амплитуды $M_{10}(t)$ возмущения равновесной формы заряженной капли, совершающей затухающие капиллярные осцилляции. Расчеты проведены при тех же физических величинах, что на рис. 1: а – внутриоблачная капля радиуса $R = 30$ мкм с зарядом $Q = 2 \times 10^{-5}$ СГСЭ ($\sim 0.001 Q_{кр}$), б – дождевая капля радиуса $R = 0.025$ см с зарядом $Q = 7 \times 10^{-4}$ СГСЭ ($\sim 2 \times 10^{-3} Q_{кр}$), в – дождевая капля радиуса $R = 0.05$ см с зарядом $Q = 7 \times 10^{-4}$ СГСЭ ($\sim 6 \times 10^{-4} Q_{кр}$); г – дождевая капля радиуса $R = 0.11$ см с зарядом $Q = 7 \times 10^{-4}$ СГСЭ ($\sim 2 \times 10^{-4} Q_{кр}$).

при $R = 30$ мкм приблизительно совпадают с периодами собственных осцилляций. В этом случае в силу малости величины $|\eta_{10}^{(2)}| / \text{Re}\omega_{10}^{(2)} \ll 1$ амплитуда $M_{10}(t)$ будет иметь экспоненциально затухающий характер только при рассмотрении весьма больших времен. Из рис. 4 в можно видеть, что период затухающих осцилляций наименьшей дождевой капли $R = 250$ мкм составляет $T = 79.6$ мкс. На рис. 4г показаны затухающие капиллярные осцилляции дождевой капли размером $R = 0.05$ см с периодом $T = 0.23$ мс. Выясняется, что с увеличением размера капли возрастает период затухающих осцилляций, так как увеличивается величина отношения $|\eta_{10}^{(2)}| / \text{Re}\omega_{10}^{(2)}$ и, как следствие, снижается частота затухающих осцилляций.

Из рис. 4г видно, что быстрое затухание осцилляций имеет место, когда период осцилляций сравним с характерным временем релаксации поверхностного натяжения.

Интересно сравнить между собой графики затухающих волн на поверхности капель, различающихся лишь номерами мод возбужденных волн на одном и том же временном интервале, при прочих равных условиях. На рис. 5а, 5б приведены графики, аналогичные изображенному на рис. 4а, но рассчитанные для разных мод на большем временном интервале: для основной моды при $n = 2$ и для $n = 10$. Несложно видеть, что, несмотря на внешние различия, качественно графики выглядят одинаково, различаясь лишь периодами осцилляций. Удивление вызывает то обстоятельство, что к концу использованного при расчетах к

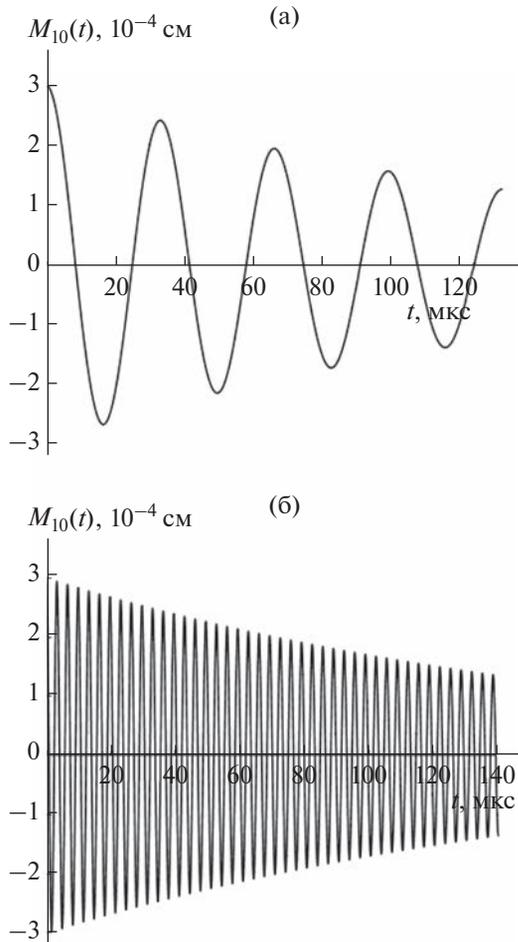


Рис. 5. Зависимость от времени t амплитуд различных мод возмущения равновесной формы заряженной капли радиуса $R = 30$ мкм и зарядом $Q = 2 \times 10^{-5}$ СГСЭ ($\sim 2 \times 10^{-3} Q_{кр}$). Расчеты проведены при: $\epsilon = 0.1$, $\epsilon_{ex} = 1$, $\rho_1 = 1$ г/м³, $\rho_2 = 1.3 \times 10^{-3}$ г/м³, $\sigma_0 = 73$ дин/см, $\sigma_\infty = 91$ дин/см, $\sigma^* = 18$ дин/см, $\tau_r = 1 \times 10^{-4}$ с: (а) $n = 2$; (б) $n = 10$.

рис. 5а и 5б периода времени амплитуды и второй, и десятой мод визуально одинаковы. В этой связи рассчитаны по (46) графики зависимости декремента затухания от номера моды. Они приведены на рис. 6а, 6б. Оказалось, что искомая зависимость весьма слаба.

На рис. 7 приведена зависимость инкремента затухания от характерного времени релаксации поверхностного натяжения τ_r , рассчитанная по (46). Видно, что декремент затухания тем больше, чем меньше величина τ_r по примерно гиперболическому закону.

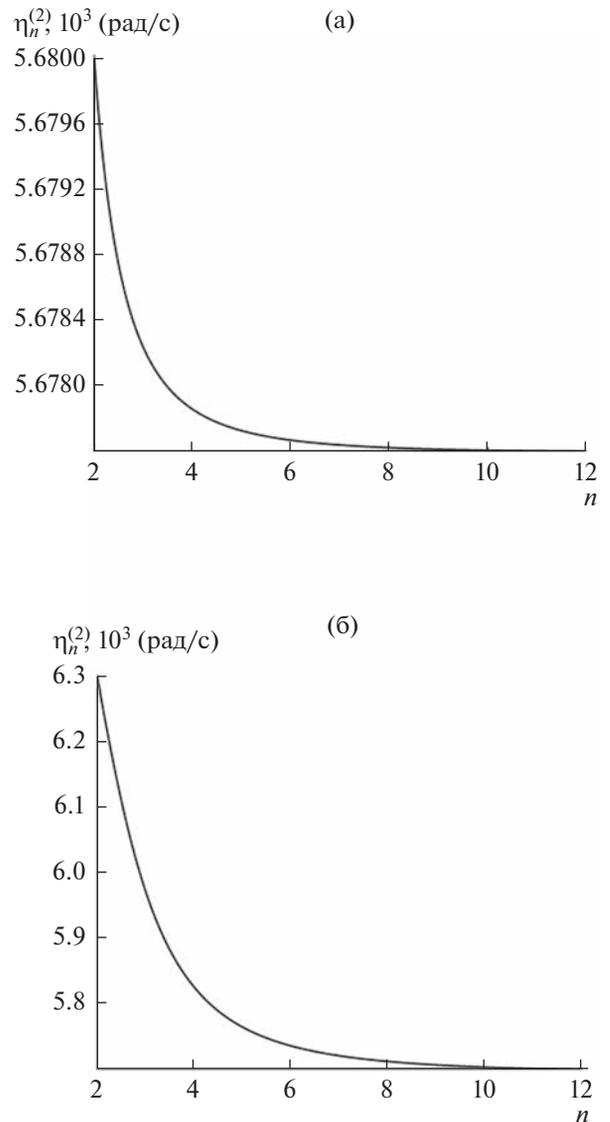


Рис. 6. Зависимость от номера моды n декремента затухания $\eta_{10}^{(2)}$ капиллярных осцилляций капли. Расчеты проведены при $\epsilon_{ex} = 1$, $\rho_1 = 1$ г/м³, $\rho_2 = 1.3 \times 10^{-3}$ г/м³, $\sigma_0 = 73$ дин/см, $\sigma_\infty = 91$ дин/см, $\sigma^* = 18$ дин/см, $\tau_r = 1 \times 10^{-4}$ с: (а) внутриоблачной капли радиуса $R = 30$ мкм и зарядом $Q = 2 \times 10^{-5}$ СГСЭ; (б) дождевой капли с радиусом $R = 0.025$ см и зарядом $Q = 7 \times 10^{-4}$ СГСЭ.

5. ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Естественно задаться вопросом, к каким последствиям приведет описанная выше картина быстрого затухания осцилляций (рис. 4г) при $|\eta_{10}^{(2)}| / \text{Re } \omega_{10}^{(2)} \sim 1$.

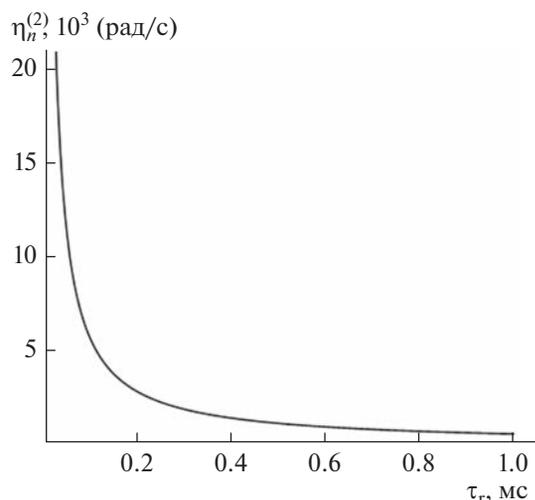


Рис. 7. Зависимость декремента затухания $\eta_{10}^{(2)}$ капиллярных осцилляций капли радиуса $R = 10$ мкм с зарядом $Q = 2 \times 10^{-5}$ СГСЭ ($\sim 6 \times 10^{-3} Q_{кр}$) от характерного времени релаксации τ_r , построенная при тех же значениях физических величин, что и на рис. 1.

Очевидно, что картина затухания волны в течение одного периода объясняется ростом декремента затухания. Согласно (45) декремент затухания $\eta \equiv \omega_n'$ увеличивается с ростом номера моды осцилляций n примерно пропорционально n и убывает с увеличением радиуса капли R пропорционально $R^{3/2}$.

Примем, что на поверхности капли существует высокочастотная капиллярная волна большой (нетепловой) амплитуды, возникающая из-за столкновения с другой каплей, которая может разрушить упорядоченность приповерхностных диполей. За характерное время релаксации поверхностного натяжения упорядоченность восстановится. Пройдет время, много большее, чем время релаксации, когда амплитуда новой капиллярной волны вырастет до необходимой величины, чтобы разрушить упорядоченность диполей (или произойдет новое столкновение с другой каплей). При этом поверхностная энергия жидкости возрастет, а потом снова упорядоченность восстановится и т.д. Таким образом, образуется серия в общем случае нерегулярных снижений и повышений величины коэффициента поверхностного натяжения, иными словами, включается эффективный источник затухания амплитуд капиллярных осцилляций, связанный с разрушением упорядоченности полярных молекул жидкости в приповерхностном слое.

Как отмечалось во введении, упорядочение диполей приповерхностных молекул происходит из-за взаимодействий молекулярных квадруполь-

лей с диполями молекул. При разупорядочивании диполей за время порядка характерного времени межмолекулярных взаимодействий исчезает энергия электрического взаимодействия квадруполей с диполями, фактически в результате перемешивания молекул исчезает квадрупольный момент капли. Значит, электромагнитное излучение, связанное с разрушением упорядоченности, будет квадрупольным, которое существенно ниже дипольного [23, 24].

Интересно, что любое столкновение выделенной капли с другой или появление высокочастотной волны значительной амплитуды сразу же вызовет разрушение упорядоченности диполей на поверхности капли и появление электромагнитного импульса. Для появления еще одного подобного события нужно следующее столкновение или появление высокочастотной волны значительной амплитуды, причем эта волна должна иметь период T , удовлетворяющий условию $T \leq \tau_r$, тогда упорядоченность будет гарантированно разрушена (рис. 4г).

А теперь можно ответить на вопрос, сформулированный в заголовке этой работы: как происходит превращение энергии при наличии динамического поверхностного натяжения. Начнем с соударения капель, в котором механическая энергия соударения переходит в механическую энергию капиллярной волны на поверхности капли, разрушающую, в свою очередь, упорядоченное расположение молекулярных диполей на поверхности капли. При этом механическая энергия волны и энергия вандерваальсова взаимодействия соседних молекул воды идут на создание электромагнитного импульса (за счет электрической энергии взаимодействия квадруполей с диполями, высвобождающейся при разрушении электрического квадрупольного поля капли) и на выработку тепла (за счет вязкости жидкости, не учитываемой в проведенном рассмотрении). Затем за малое время, порядка характерного времени межмолекулярного взаимодействия, упорядоченность молекулярных диполей самопроизвольно восстанавливается, поскольку этот процесс сопровождается переходом системы в положение с меньшей потенциальной энергией, в котором капля остается до следующего столкновения с другой каплей или частицей.

Встает простой, но закономерный вопрос: а почему капиллярное движение на поверхности капли идеальной жидкости вообще затухает? Если взять коэффициент поверхностного натяжения не динамическим, а обычным, то затухания (в использованной модели идеальной жидкости) не будет. Напрашивается вывод, что проблема в том, что мы выбрали коэффициент поверхностного натяжения в виде (42), где выражение (42) учитывает возможность перестройки приповерх-

ностного слоя жидкости, которая сопровождается преобразованием энергии.

Возникает еще один вопрос: будет ли выполняться постоянство электрического потенциала при осцилляциях капли?

Сравним между собой характерное время электрической релаксации и характерное время гидродинамической релаксации.

Характерное время электрической релаксации τ_χ — время, за которое амплитудное значение флуктуации электрического потенциала или заряда уменьшится за счет электропроводности в e раз, имеет вид [25, с. 27]:

$$\tau_\chi \equiv \varepsilon/\chi, \quad (49)$$

где ε — диэлектрическая проницаемость жидкости, χ — удельная электропроводность жидкости.

Оценим τ_χ для дождевой воды количественно. Для оценки диэлектрическую проницаемость воды примем $\varepsilon = 81$, а удельную электропроводность согласно данным Интернета $\chi \sim 100\text{--}1300$ мкСм/см. Впрочем, верхний предел электропроводности воды в зависимости от ее минерализации может быть еще на порядок больше. Это согласуется с [25, с. 531]. В связи со сказанным, примем для оценки $\chi \sim 10^3$ мкСм/см или $\chi = 9 \times 10^9$ с⁻¹ и получим по (49) $\tau_\chi \sim 10^{-8}$ с.

Характерное время выравнивания давления в капле τ_g (характерное время гидродинамической релаксации) оценим как отношение радиуса капли R к скорости звука в воде. Принимая $R \sim 1$ мм, а скорость звука в воде $c \sim 1000$ м/с получим $\tau_g \sim 10^{-7}$ с.

Таким образом, потенциал поверхности капли будет успевать выравниваться при ее осцилляциях и его можно принимать постоянным.

Если взять удельную электропроводность на порядок больше: $\chi \sim 10^4$ мкСм/см, то получим $\tau_\chi \sim 10^{-9}$ с.

Следовательно, можно снизить радиус капли, у которой электрический потенциал выравнивается быстрее гидродинамического давления, до $R \sim 30$ мкм.

Из проведенных оценок вытекает, что предлагаемый в работе механизм разрушения и восстановления упорядоченности диполей в приповерхностном слое работает тем лучше, чем больше размер капли. Для дождевых капель он будет работать.

Следует отметить, что особенности релаксационного затухания осцилляций мелких капель с $R \leq 1$ мкм требуют отдельного рассмотрения, поскольку для капель столь малых размеров включается “масштабный” эффект [22]. Безразмерная вязкость (если уйти от идеальной жидкости) капли зависит не только от величины коэффициента кинематической вязкости, но и от ее

размера, величины коэффициента поверхностного натяжения и массовой плотности в безразмерных переменных, в которых $\rho = \sigma = R = 1$. Осцилляции имеют место, когда безразмерная комбинация:

$\mu \equiv v \sqrt{\frac{\rho}{\sigma R}}$ (безразмерный коэффициент кинематической вязкости) удовлетворяет неравенству $\mu \ll 1$, а сами осцилляции подавляются вязкостью уже при $\mu \sim 1$ [22].

В заключение скажем несколько слов о принятой при расчетах модели идеальной жидкости. Такую модель мы приняли, чтобы выделить вклад в затухание капиллярных волн именно перестройки приповерхностного двойного электрического слоя, чтобы он не затухал затуханием из-за вязкости в объеме вязкой жидкости. Идея такого подхода была высказана в [26], где впервые была оценена интенсивность электромагнитного излучения от осциллирующей заряженной капли: декремент затухания осцилляций капли идеальной жидкости целиком определялся ее энергопотерями на излучение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для заряженной проводящей капли учет механизма релаксации поверхностного натяжения приводит к появлению затухающих капиллярных осцилляций так, что с увеличением размера капли возрастает декремент затухания. Затухание связано с непериодическим изменением упорядоченности полярных молекул в приповерхностном слое жидкости, причем характерное время затухания по порядку величины совпадает с экспериментально измеряемым [9]. Эффект динамического поверхностного натяжения оказывает заметное влияние на спектр капиллярных осцилляций облачных капель. Высокочастотные высокоэнергичные капиллярные волны большой амплитуды гасятся динамическим поверхностным натяжением, точнее их энергия превращается в другие виды энергии: тепловую, энергию электромагнитного излучения и т.п. Таким образом, динамическое поверхностное натяжение обеспечивает превращение механической энергии капиллярных волн в другие ее формы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-19-00598 “Гидродинамика и энергетика капли и капельных струй: формирование, движение, распад, взаимодействие с контактной поверхностью”, <https://rscf.ru/project/19-19-00598/>).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rayleigh Lord*. On the equilibrium of liquid conducting masses charged with electricity // *Phil. Mag.* 1882. V. 14. № 87. P. 184–186.
<https://doi.org/10.1080/14786448208628425>
2. *Kim O.V., Dunn P.F.* Controlled production of droplets by in-flight electrospraying // *Langmuir*. 2010. V. 26. P. 15807–15813.
<https://doi.org/10.1021/la102793j>
3. *Karyappa R.B., Deshmukh S.D., Thakkar R.M.* Breakup of a conducting drop in a uniform electric field // *J. Fluid Mech.* 2014. V. 754. P. 550–589.
<https://doi.org/10.1017/jfm.2014.402>
4. *Кустович А.В., Чашечкин Ю.Д.* Поверхностные колебания свободно падающей капли идеальной жидкости // *Известия РАН. ФАО*. 2018. Т. 54. № 2. С. 1–7.
<https://doi.org/10.7868/S0003351518020095>
5. *Григорьев А.И., Колбнева Н.Ю., Ширяева С.О.* Нелинейные монополярное и дипольное акустические излучения слабо заряженной капли, осциллирующей в однородном электростатическом поле // *ПММ*. 2022. № 6. С. 936–955.
<https://doi.org/10.31857/S003282352260066>
6. *Owens D.K.* The dynamic surface tension of sodium dodecyl sulfate solutions // *J. Colloid Interface Sci.* 1969. V. 29. № 3. P. 496–501.
7. *Kochurova N.N., Rusanov A.I.* Dynamic surface properties of water: Surface tension and surface potential // *J. Colloid Interface Sci.* 1981. V. 81. № 2. P. 297–303.
8. *Кочурова Н.Н., Русанов А.И.* Релаксация поверхностных свойств водных растворов поверхностно-активных веществ и механизм адсорбции // *Успехи химии*. 1993. Т. 62. № 12. С. 1150–1163.
9. *Hauner I.M., Deblais A., Beattie J.K., Kellay H., Bonn D.* The dynamic surface tension of water // *Phys. Chem. Lett.* 2017. V. 8. P. 1599–1603.
10. *Гирс С.П.* Влияние границы раздела вода-воздух на зарядение облачных капель // *Сб. Поверхностные явления в жидкостях и жидких растворах*. Л.: Изд. ЛГУ, 1972. С. 181–183.
11. *Френкель Я.И.* Теория явлений атмосферного электричества. Л.-М.: ГОСТЕХТЕОРИЗДАТ, 1949.
12. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975.
13. *Тверской П.Н.* Курс метеорологии. Физика атмосфер. Л.: Гидрометеиздат, 1962.
14. *Мазин И.П., Шметер С.М.* Облака. Строение и физика образования. Л.: Гидрометеиздат, 1983.
15. *Мазин И.П., Хргиан А.Х., Имянитов И.М.* Облака и облачная атмосфера. Справочник. Л.: Гидрометеиздат, 1989.
16. *Стерлядкин В.В.* Натурные измерения колебаний капель осадков // *Изв. АН СССР. Сер. ФАО*. 1988. Т. 24. № 6. С. 613–621.
17. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Гидродинамика. М.: Наука, 1986.
18. *Найфе А.Х.* Методы возмущений. М.: Мир, 1976.
19. *Абрамовиц М., Стиган И.* Справочник по специальным функциям. М.: Наука, 1979.
20. *Быковский Ю.А., Маныкин Э.А., Нахутин И.Е., Полуэктов П.П., Рубежный Ю.Г.* Спектр поверхностных колебаний жидкости с учетом релаксационных эффектов // *ЖТФ*. 1976. Т. 46. № 10. С. 2211–2216.
21. *Кристенсен Р.* Введение в теорию вязкоупругости. М.: Мир, 1974.
22. *Григорьев А.И.* О некоторых закономерностях реализации неустойчивости сильно заряженной вязкой капли // *ЖТФ*. 2001. Т. 71. № 10. С. 1–7.
23. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. 2. Теория поля. М.: Наука, 1973.
24. *Григорьев А.И., Колбнева Н.Ю., Ширяева С.О.* Квадрупольное электромагнитное излучение заряженной капли, осциллирующей в суперпозиции коллинеарных гравитационного и электростатического полей // *Изв. РАН. МЖГ*. 2019. № 5. С. 70–82.
25. *Стреттон Дж. А.* Теория электромагнетизма. ОГИЗ-Гостехиздат, 1948.
26. *Калечиц В.И., Нахутин И.Е., Полуэктов П.П.* О возможном механизме радиоизлучения конвективных облаков // *ДАН СССР*. 1982. Т. 262. № 6. С. 1344–1347.

УДК 544.77.032.1

ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ПЛЕНОК НЕКОТОРЫХ СИЛИКОНОВЫХ ЛУБРИКАНТОВ В СОСТАВЕ “СКОЛЬЗКИХ ПОКРЫТИЙ”

© 2023 г. К. А. Емельяненко¹ *, Л. С. Феоктистова¹, И. В. Лунев²,
А. А. Галиуллин², И. А. Малышкина³, В. Г. Красовский⁴

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук, Ленинский просп., 31 корп. 4, Москва, 119991 Россия

²Казанский федеральный университет, Институт физики,
ул. Кремлевская, 18, Казань, 420008 Россия

³Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Московский
государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

⁴Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук,
Ленинский просп., 47, Москва, 119991 Россия

*e-mail: emelyanenko.kirill@gmail.com

Поступила в редакцию 02.05.2023 г.

После доработки 04.05.2023 г.

Принята к публикации 04.05.2023 г.

Создание скользких покрытий на основе пористых гидрофобных или гидрофильных материалов, заполненных низколетучими вязкими жидкостями (лубрикантами) является одним из наиболее активно развиваемых направлений материаловедения полифункциональных покрытий. В этой работе мы исследовали возможность использования двух кремнийорганических жидкостей различной полярности, бис(трифторметилсульфонил)имидной дикатионной ионной жидкости и силиконового масла, в качестве лубрикантов для создания скользких покрытий, снижающих адгезию твердых и жидких водных осадков на подложках из оксида алюминия. Для проведения расчетов устойчивости пленок таких лубрикантов на основе теории вандерваальсовых сил нами были исследованы дисперсии показателей преломления и диэлектрические свойства жидкостей в области микроволновой релаксации. На основе полученных экспериментальных данных были рассчитаны спектры диэлектрических проницаемостей лубрикантов в функции мнимой частоты для всего спектрального интервала и вклад вандерваальсовых сил в устойчивость изотерм расклинивающего давления пленок лубрикантов на гидрофобных и гидрофильных подложках оксида алюминия. Полученные в данной работе изотермы расклинивающего давления позволяют рассматривать при создании скользких покрытий использование исследованной ионной жидкости в качестве более долговечного лубриканта, чем силиконовое масло, поскольку пленки ионных жидкостей при замене паровой фазы на водную среду не теряют устойчивость для более широкого интервала толщин.

DOI: 10.31857/S0023291223600335, EDN: ZQTASY

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы одним из наиболее активно развиваемых направлений материаловедения полифункциональных покрытий является создание скользких покрытий (SLIPS/LIS) на основе пористых гидрофобных или гидрофильных материалов, заполненных низколетучими вязкими жидкостями [1–3]. Такие жидкости (лубриканты), заполняя поры подложки, обеспечивают эффект гидродинамической или граничной смазки при контакте поверхности покрытия с различными телами, существенно упрощая разрушение такого контакта. Применение скользких покрытий показало высокую перспективность в таких областях техноло-

гии, как способность материалов уменьшать количество снега и льда, накапливаемых на поверхности в холодное время года при выпадении атмосферных осадков, снижение биообращения поверхностей, понижение бактериальной загрязненности при контакте с бактериальными средами [1]. В то же время, более детальное исследование самого последнего времени указывают на тот факт, что скользкость такого покрытия зависит от его толщины и устойчивости пленки лубриканта на шероховатой поверхности [4–6]. Поэтому требуется тщательный подбор компонентов системы, включающий выбор материала пористой подложки и химических свойств лубриканта, обеспечиваю-

щий долговременную устойчивость пленок лубриканта на поверхности подложки при контакте как с воздушной фазой, так и с водой. Отметим, что устойчивость пленок лубрикантов при контакте с воздухом играет основную роль при хранении таких материалов, тогда как в процессе эксплуатации в открытых атмосферных условиях такие покрытия, заполненные лубрикантом, будут контактировать либо с водой, либо с твердыми водными средами (иней, лед, снег). Универсальный вклад в устойчивость пленок лубрикантов различной химической природы вносят вандерваальсовы силы. Поэтому подбор компонентов скользких покрытий по принципу устойчивости пленок лубрикантов следует начинать с расчетов знака и величины именно сил Ван-дер-Ваальса для пленок лубрикантов, ограниченных с одной стороны материалом пористой подложки, а с другой стороны воздушной средой, водой или льдом. К сожалению, на сегодняшний день в литературе отсутствуют данные, необходимые для расчета вандерваальсовых сил для большинства жидкостей, которые можно рассматривать как потенциально привлекательные лубриканты. Кроме того, даже если такие данные в литературе и представлены для отдельных температур, например, для силиконового масла ПМС-100, отсутствуют систематические исследования изменения диэлектрических проницаемостей с понижением температуры для всего спектрального интервала. Поэтому целью данной работы было получение первичных экспериментальных данных, необходимых для расчета вандерваальсовых сил. А именно, были получены данные, позволяющие рассчитать спектры диэлектрических проницаемостей для двух типов жидкостей, рассматриваемых в настоящее время в качестве перспективных кандидатов для создания противообледенительных скользких покрытий. Мы исследовали силиконовое масло ПМС-100 и бис(трифторметилсульфонил)имидную дикаатионную ионную жидкость на основе 1,2-диметилмидазола с полидиметилсилоксановым линкером, синтезированную в ИОХ РАН [7]. Полученные спектры диэлектрических проницаемостей использованы в дальнейшем для расчета изотерм расклинивающего давления пленок исследуемых жидкостей на поверхности чистого алюминия или алюминия с тонким слоем гидрофобизатора. Сравнение вида изотерм и величины поверхностных сил в каждой из изученных систем позволило нам выбрать компоненты скользкого покрытия, обеспечивающие наибольшую устойчивость пленок лубрикантов, как на воздухе, так и при контакте с водными средами.

2. РАСЧЕТ ВАНДЕРВААЛЬСОВЫХ СИЛ

Классическим методом расчета вандерваальсовых сил в тонких жидких прослойках является подход Дзялошинского—Лифшица—Питаевского.

Для расчета вандерваальсовой энергии многослойных систем, к каковым относятся и исследуемые в данной работе скользкие покрытия, получаемые с применением гидрофобизованной подложки, мы использовали метод, основанный на применении подхода Дзялошинского—Лифшица—Питаевского и разработанный в [5]:

$$G(h, a) = \frac{kT}{2\pi c^2} \sum_{n=0}^{\infty} \epsilon_3 \mu_3 \xi_n^2 \times \int_1^{\infty} p \ln \left[\left(1 - \bar{\Delta}_{123} \bar{\Delta}_{34} e^{-r_n p} \right) \left(1 - \Delta_{123} \Delta_{34} e^{-r_n p} \right) \right] dp. \quad (1)$$

Здесь

$$\bar{\Delta}_{123} = \frac{\bar{\Delta}_{12} e^{-s_2 r_n(a/h)} + \bar{\Delta}_{23}}{1 + \bar{\Delta}_{12} \bar{\Delta}_{23} e^{-s_2 r_n(a/h)}}; \quad \Delta_{123} = \frac{\Delta_{12} e^{-s_2 r_n(a/h)} + \Delta_{23}}{1 + \Delta_{12} \Delta_{23} e^{-s_2 r_n(a/h)}};$$

$$\bar{\Delta}_{ji} = \frac{s_j \epsilon_j - s_i \epsilon_i}{s_i \epsilon_j + s_j \epsilon_i}; \quad \Delta_{ji} = \frac{s_i \mu_j - s_j \mu_i}{s_i \mu_j + s_j \mu_i}, \quad i, j \in [1, 2, 3, 4];$$

$$s_x = \sqrt{(p^2 - 1 + (\epsilon_x \mu_x / \epsilon_3 \mu_3))}, \quad x \in [1, 2, 3, 4];$$

$$r_n = (2h(\epsilon_3 \mu_3)^{1/2} / c) \xi_n; \quad \xi_n = \frac{2\pi k T}{\hbar} n;$$

k , T и c , — соответственно, константа Больцмана, температура и скорость света, p , \hbar и n — переменная интегрирования, константа Планка и номер суммируемого члена ряда частот, $\epsilon_x(i\xi_n)$ и $\mu_x(i\xi_n)$ — функции мнимой частоты ($\omega = i\xi_n$), отвечающие относительным диэлектрической и магнитной проницаемостям контактирующих сред.

В соотношении (1) тот факт, что первый член суммы ($n = 0$) берется с половинным весом, отражается символом штрих при знаке суммирования.

Для анализа устойчивости жидкой прослойки рассчитывают изотерму расклинивающего давления $\Pi(h)$ для исследуемой системы в широком интервале толщин прослоек, как производную вандерваальсовой энергии взаимодействующих тел по толщине жидкой пленки лубриканта [8, 9]. Как следует из представленных уравнений, в качестве входных данных используются динамические диэлектрические проницаемости веществ всех контактирующих сред, включая жидкую прослойку и ограничивающие ее фазы.

Существует ряд методов для расчета динамической диэлектрической проницаемости $\epsilon = \epsilon(\omega)$, являющейся функцией мнимой частоты электромагнитного поля ($\omega = i\xi$, где ξ — действительное число) [10]. Один из подходов опирается на пересчет частотной зависимости диэлектрической про-

нищаемости из спектров поглощения или отражательной способности с помощью соотношений Крамерса–Кронига. Однако, точность таких данных, как правило, невысока и сильно зависит от полноты экспериментальных спектральных данных. Поскольку экспериментальное получение спектра поглощения во всем интервале от герцовых до эксагерцовых частот является нетривиальной задачей, на практике для расчета $\epsilon = \epsilon(\omega)$, как правило, используется подход, предложенный Нинхэмом и Парседжианом [11], заключающийся в аппроксимации всего диэлектрического спектра рядом осцилляторов, соответствующим основным частотам поглощения [8]. Количество осцилляторов в используемой модели, как правило, определяется количеством основных полос поглощения вещества и варьируется от 1 до 11 [11]. Для неполярных веществ ($\epsilon_{\text{non-polar}}$), как правило, используется двухосцилляторная модель, учитывающая поглощение в ИК и УФ спектре, связанное с возбуждением внутримолекулярных колебаний и электронных уровней в атомах соответственно. Для полярных жидкостей (ϵ_{polar}) используют трехосцилляторную модель, которая учитывает также значительный вклад поглощения электромагнитного излучения веществом в микроволновой области:

$$\begin{aligned} \epsilon_{\text{non-polar}}(i\xi) &= 1 + \frac{C_{\text{IR}}}{1 + (\xi/\omega_{\text{IR}})^2} + \frac{C_{\text{UV}}}{1 + (\xi/\omega_{\text{UV}})^2}, \\ \epsilon_{\text{polar}}(i\xi) &= 1 + \frac{C_{\text{MW}}}{1 + \xi/\omega_{\text{MW}}} + \\ &+ \frac{C_{\text{IR}}}{1 + (\xi/\omega_{\text{IR}})^2} + \frac{C_{\text{UV}}}{1 + (\xi/\omega_{\text{UV}})^2}, \end{aligned} \quad (2)$$

где ω_{MW} , ω_{IR} и ω_{UV} — характерные частоты, а C_{MW} , C_{IR} и C_{UV} — константы, пропорциональные силе микроволнового, инфракрасного и ультрафиолетового осцилляторов соответственно. Как отмечалось выше, не всегда в литературе можно найти данные для частот и соответствующих констант осцилляторов при различных температурах. В таких случаях экспериментально определяют эти параметры пользуясь методом, предложенным Ху и Уайтом [12] и детально изложенным в [13]. Поскольку в данной работе этот метод был использован нами для определения частотных зависимостей диэлектрических проницаемостей исследуемых жидкостей, остановимся кратко на его описании.

2.1. Определение параметров ультрафиолетового осциллятора

Для определения параметров ультрафиолетового осциллятора экспериментально определялась дисперсия видимого света в исследуемом веществе.

Так как для видимой области $\xi \gg \omega_{\text{IR}} \gg \omega_{\text{MW}}$, соотношение (2) сводится к

$$\epsilon(i\xi) = 1 + \frac{C_{\text{UV}}}{1 + (\xi/\omega_{\text{UV}})^2}. \quad (3)$$

Для веществ, прозрачных в видимой области, в этом диапазоне спектра диэлектрическая проницаемость ϵ_{vis} равна квадрату коэффициента преломления: $\epsilon_{\text{vis}}(i\xi) = n^2(\omega)$, таким образом, учитывая, что $(i\xi) \equiv (\omega)$, соотношение (2) можно записать в виде:

$$n^2(\omega) - 1 = [n^2(\omega) - 1] \left[\frac{\omega}{\omega_{\text{UV}}} \right]^2 + C_{\text{UV}},$$

откуда следует, что если отложить $n^2(\omega) - 1$ от $[n^2(\omega) - 1]\omega^2$, то полученная зависимость будет линейной с параметрами, соответствующими параметрам ультрафиолетового осциллятора. Эта процедура получила название Коши-плотов (Cauchy plot) и широко применяется в литературе [14–17].

2.2. Определение параметров микроволнового осциллятора

Для определения параметров микроволнового осцилляторов использовались графики зависимости диэлектрической проницаемости от частоты в интервале частот от 10^3 до 10^9 . Так, из соотношения (2) следует, что для частот, много меньшей и много большей, чем частота микроволнового осциллятора, $\xi_{\text{low}} \ll \omega_{\text{MW}}$ и $\omega_{\text{MW}} \ll \xi_{\text{high}} \ll \omega_{\text{IR}}$, верны следующие соотношения:

$$\epsilon(i\xi_{\text{low}}) = 1 + C_{\text{MW}} + C_{\text{IR}} + C_{\text{UV}}, \quad (4)$$

$$\epsilon(i\xi_{\text{high}}) = 1 + C_{\text{IR}} + C_{\text{UV}}. \quad (5)$$

Из сравнения соотношений (4) и (5) следует, что параметр, пропорциональный силе микроволнового осциллятора, может быть определен из значений статической диэлектрической проницаемости ϵ_0 и соответствующей диэлектрической проницаемости в области прозрачности ϵ_∞ для частот, превышающих частоты микроволнового поглощения:

$$C_{\text{MW}} = \epsilon(i\xi_{\text{low}}) - \epsilon(i\xi_{\text{high}}) = \epsilon_0 - \epsilon_\infty. \quad (6)$$

При этом характерную частоту осциллятора в микроволновой области ω_{MW} определяют, как частоту максимального поглощения в микроволновой области.

2.3. Параметры инфракрасного осциллятора

Для определения параметров инфракрасного осциллятора используют полученные ранее параметры ультрафиолетового и микроволнового осцилляторов (сила последнего считается равной нулю для неполярных жидкостей, для которых отсутствуют полосы поглощения в микроволновой

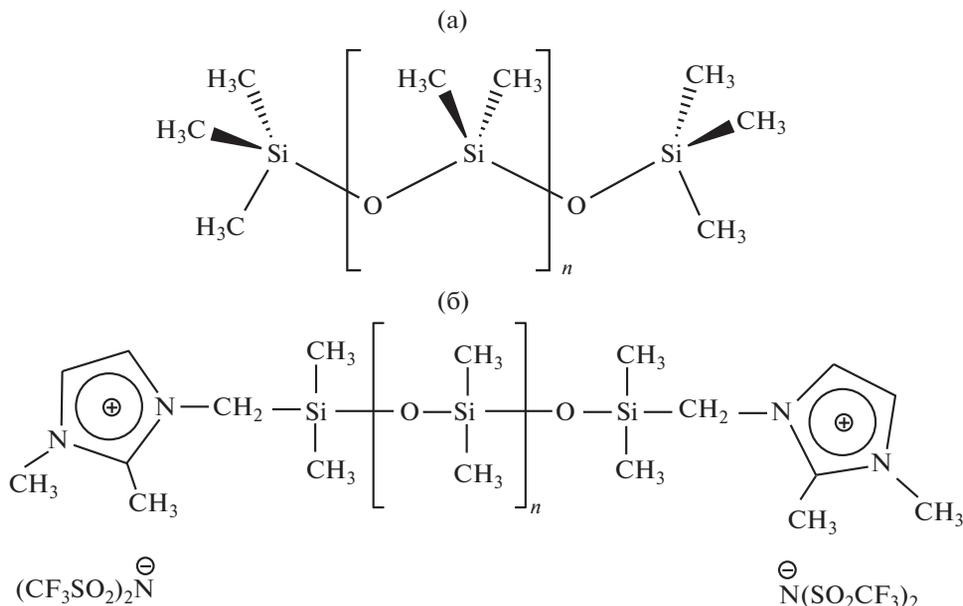


Рис. 1. Структуры полиметилсилоксановой жидкости (а) и ионной жидкости (б), используемых для исследования.

области), а также значение статической диэлектрической проницаемости ϵ_0 . Так, для соотношения (2) при нулевой частоте получаем:

$$\epsilon_0 = \epsilon(0) = 1 + C_{MW} + C_{IR} + C_{UV}, \quad (7)$$

откуда следует, что $C_{IR} = \epsilon_0 - 1 - C_{MW} - C_{UV}$, в то время как частоту ИК-осциллятора определяют, как положение максимума для самой сильной полосы поглощения в инфракрасной области спектра.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Материалы

Исследования проводили на силиконовом масле ПМС100 (ООО «Силан», Россия) и дикатионной ионной жидкости (ИЖ), синтезированной в ИОХ РАН по методике, описанной в [7]. Структура исследованных жидкостей представлена на рис. 1а, 1б. В ИЖ бис(трифторметилсульфонил)имид выполняет роль аниона, а диметилимидазольные фрагменты, соединенные полимерной силоксановой цепью, выступают в роли катиона. Представленные жидкости термостойки, низколетучи и имеют температуру стеклования значительно ниже нуля [7].

3.2. Приборы и методы

В данной работе для определения поведения диэлектрической проницаемости ионной жидкости при температурах 25 и 1°C в микроволновой области (10^3 – 10^9 Гц) использовали диэлектрический широкополосный спектрометр Novocontrol BDS Concept 80 (Novocontrol Technologies GmbH

& Co., Германия). Для измерений использовали измерительную ячейку объемом 40 мкл с плоскопараллельными электродами из нержавеющей стали. Ячейка помещалась в измерительную головку, которая в свою очередь помещалась в криостат Quatro Cryosystem (Novocontrol Technologies GmbH & Co., Германия). Точность поддержания температуры $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Диэлектрические спектры для силиконового масла ПМС-100 при температурах 25 и 1°C получали в частотном диапазоне 10^6 – 10^8 Гц на приборе Agilent E4991A (Agilent Technologies, США) и в диапазоне 2×10^8 – 6×10^{10} Гц на приборе Agilent N5247A (Agilent Technologies, США). В случае использования установки Agilent N5247A использовался термостат LOIP LT900 (АО «ЛОИП», Россия), точность поддержания температуры $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Точность определения значений комплексной диэлектрической проницаемости составляет 3%.

Измерения показателей преломления исследуемых жидкостей проводили с помощью термостатируемого цифрового рефрактометра Аббе Atago DR-M2 (Atago, Япония) с использованием спектральных интерференционных фильтров с узкой полосой пропускания (± 1 нм). Использовались фильтры с длиной пропускаемой волны 450, 480, 486, 546, 589, 644, 656 нм. Точность измерения показателя преломления составляла 10^{-4} . Для поддержания заданной температуры при измерении показателя преломления применяли термостат Mini-stat 230 (Huber, Германия), точность поддержания температуры составляла $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

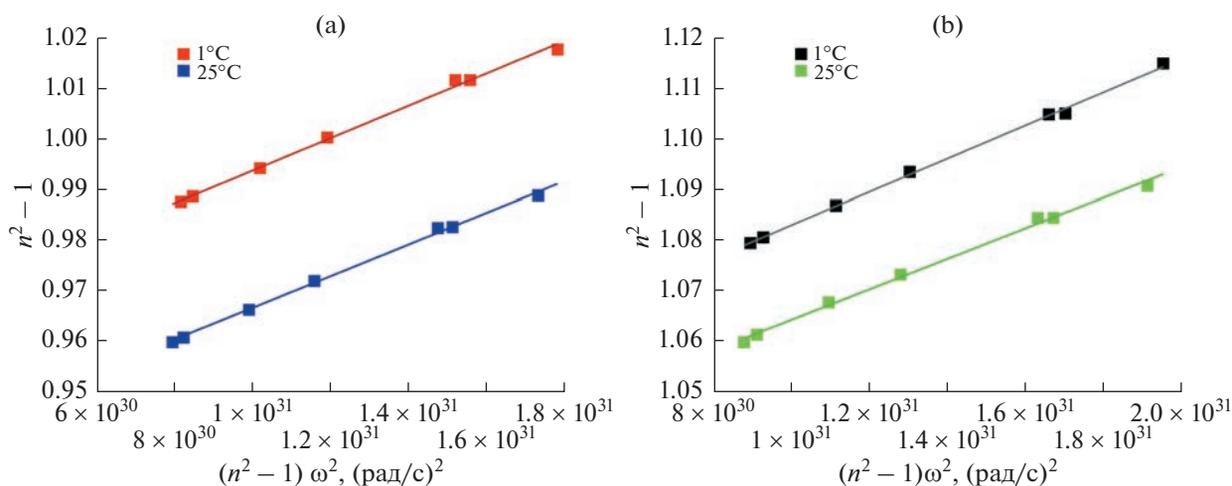


Рис. 2. Показатели преломления жидкостей при 25°C и 1°C, отложенные в координатах $n^2(\omega) - 1$ от $[n^2(\omega) - 1]\omega^2$ для ПМС-100 (а) и ионной жидкости (б).

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

4.1. Определение параметров УФ осциллятора

Экспериментальные данные по показателям преломления, полученные для температур 25 и 1°C и построенные в виде Коши-плотов для семи значений длин волн, представлены на рис. 2а для силиконового масла и рис. 2б для ионной жидкости.

Полученные данные в указанных координатах хорошо описываются линейными зависимостями. Из отсекаемых на оси ординат отрезков и наклона прямых были определены параметры УФ осцилляторов для исследованных жидкостей, значения которых представлены в табл. 1.

4.2. Определение параметров микроволнового осциллятора

Исследование спектров ПМС-100 в области частот ($10^6 - 5 \times 10^{11}$) указывает на нормальную дисперсию диэлектрической проницаемости и отсутствие поглощения в микроволновой обла-

сти. Значения экспериментально определенных статических диэлектрических проницаемостей для обеих исследованных температур представлены в табл. 2. Для бис(трифториметилсульфонил)имидной дикаатионной ионной жидкости в микроволновой области наблюдается значительное поглощение. Спектры для мнимой и действительной частей диэлектрической проницаемости, хорошо описываемые уравнением Гаврильяка–Негами [18], представлены на рис. 3. По представленным спектрам были определены и представлены в табл. 2 частоты максимума полосы диэлектрических потерь, а также статические значения ϵ_0 и значения ϵ_∞ в области прозрачности при частотах, превышающих область поглощения, для диэлектрических проницаемостей ИЖ при температурах 25 и 1°C.

По полученным данным для микроволновой области с использованием соотношения (6) были определены параметры микроволнового осциллятора, которые также представлены в табл. 2.

Таблица 1. Значения параметров осцилляторов, определенные на основе экспериментальных данных по частотным зависимостям показателей преломления

Жидкость	Температура, °C	C_{UV}	ω_{UV} , рад/с
ПМС-100	25	0.94	1.799×10^{16}
ПМС-100	1	0.96	1.771×10^{16}
ИЖ	25	1.03	1.823×10^{16}
ИЖ	1	1.05	1.749×10^{16}

Таблица 2. Значения параметров микроволновых осцилляторов

Жидкость	Температура, °C	ϵ_0	ϵ_∞	C_{MW}	ω_{MW} , рад/с
ПМС-100	25	2.6 ± 0.1	2.6 ± 0.1	0	–
ПМС-100	1	2.8 ± 0.1	2.8 ± 0.1	0	–
ИЖ	25	20.2 ± 0.6	3.2 ± 0.1	16.95	5.20×10^6
ИЖ	1	22.3 ± 0.7	3.1 ± 0.1	19.23	6.45×10^5

Таблица 3. Значения параметров инфракрасных осцилляторов

Жидкость	Температура, °C	C_{IR}	ω_{IR} , рад/с
ПМС-100	25	0.66	2.06×10^{14}
ПМС-100	1	0.83	2.06×10^{14}
ИЖ	25	1.17	2.06×10^{14}
ИЖ	1	1.05	2.06×10^{14}

4.3. Определение параметров инфракрасного осциллятора и расчет спектров диэлектрической проницаемости

Обе исследуемые нами жидкости – кремний-органической природы. Для таких жидкостей, согласно многочисленным литературным данным, наиболее сильное интегральное поглощение полосы в ИК области связано с валентными колебаниями силоксановой связи. В качестве частоты инфракрасного осциллятора для соединений с сильной силоксановой связью, как правило, выбирают частоту 2.06×10^{14} [19], принимая, что ее положение очень слабо зависит от температуры.

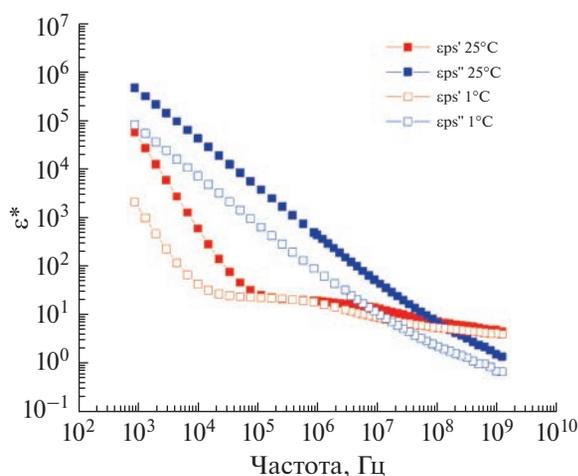


Рис. 3. Спектры действительной (красные квадраты) и мнимой (синие квадраты) частей диэлектрической проницаемости ИЖ в микроволновой области при температурах 25°C (закрашенные квадраты) и 1°C (пустые квадраты).

Используя определенные выше константы для осцилляторов в УФ и микроволновой областях, а также значения статических диэлектрических проницаемостей, были рассчитаны константы C_{IR} для обеих жидкостей при двух исследованных температурах (табл. 3).

Рассчитанные по определенным выше параметрам характеристических осцилляторов спектры диэлектрических проницаемостей в функции мнимой частоты для обеих жидкостей и обеих температур представлены на рис. 4.

Представленные данные указывают на очень слабую температурную зависимость частотной зависимости диэлектрической проницаемости силиконового масла от температуры. Напротив, для ионной жидкости, наблюдается значительное различие при температурах 25°C и 1°C, что хорошо согласуется с тем фактом, что энергии микроволновых молекулярных движений значительно ниже энергии теплового движения. Значительное различие в величине и в спектральном поведении диэлектрической проницаемостей ИЖ и ПМС позволяет ожидать разную устойчивость пленок этих двух лубрикантов при контакте с водными средами. Для оценки влияния спектральных особенностей исследованных жидкостей на долговечность смазывающих свойств далее нами будут представлены и проанализированы вандерваальсовы вклады в изотерму расклинивающего давления прослоек лубрикантов.

5. ИЗОТЕРМЫ РАСКЛИНИВАЮЩЕГО ДАВЛЕНИЯ ПЛЕНОК ЛУБРИКАНТОВ

В литературе применение лубрикантов в виде скользких покрытий, в значительной степени, нацелено на улучшение свойств металлических материалов, контактирующих с атмосферными осадка-

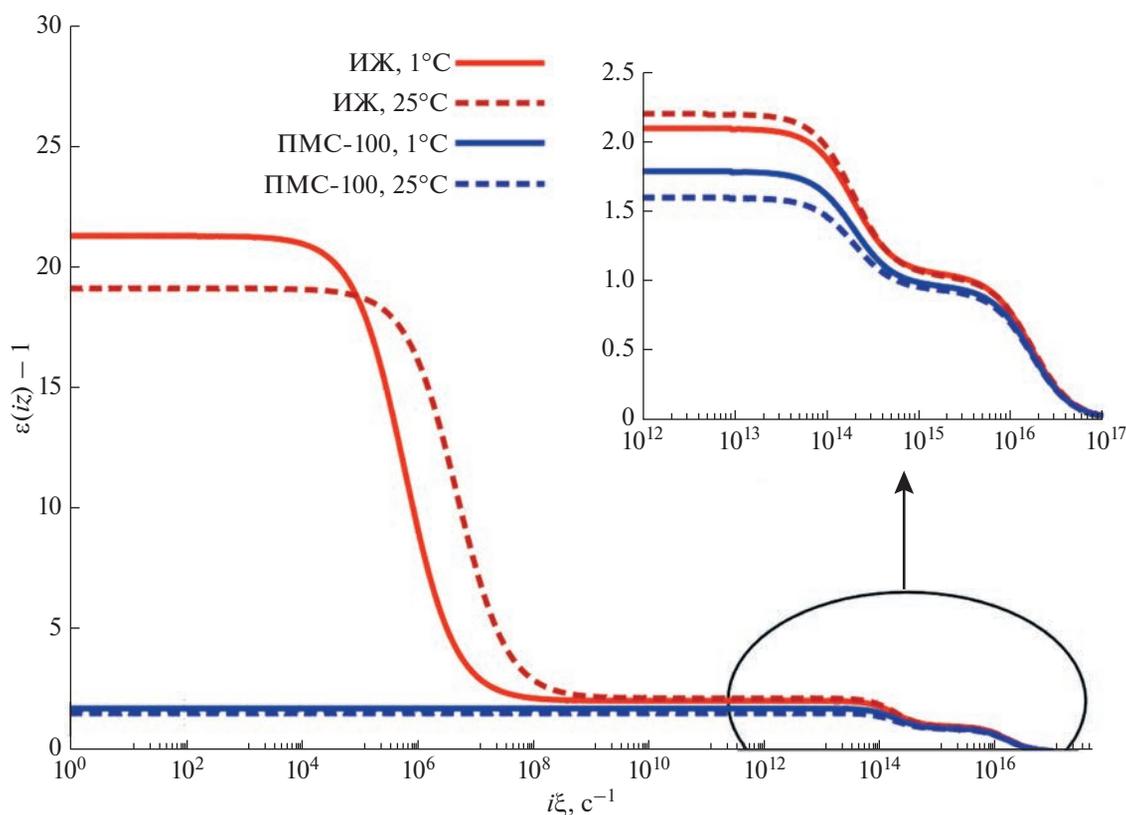


Рис. 4. Спектры диэлектрических проницаемостей в функции мнимой частоты для ПМС-100 и бис(трифториметилсульфонил)имидной диканионной ионной жидкости на основе 1,2-диметилимидазола с полидиметилсилоксановым линкером.

ми [2, 3]. Поэтому, для сравнения устойчивости пленок двух исследованных здесь жидкостей и для подбора оптимального состава скользкого покрытия на металлах, обеспечивающего долговечность смазывающих свойств, мы рассчитали изотермы расклинивающего давления по описанному выше методу в системах Al_2O_3 /ИЖ/паровая фаза; Al_2O_3 /тефлон/ИЖ/паровая фаза; Al_2O_3 /ИЖ/ H_2O ; Al_2O_3 /тефлон/ИЖ/ H_2O ; Al_2O_3 /ПМС/паровая фаза; Al_2O_3 /тефлон/ПМС/паровая фаза; Al_2O_3 /ПМС/ H_2O ; Al_2O_3 /тефлон/ПМС/ H_2O . Обсуждение, представленное ранее в работе [5], указывает на то, что для текстурированных поверхностей алюминия, имеющих толстый поверхностный слой оксида [20], материал металлической подложки можно моделировать полубесконечным слоем оксида, а нанометровый слой тефлона может быть использован для учета слоя фторированного гидрофобизатора, наносимого на поверхность текстуры из оксида для создания супергидрофобных покрытий.

Общий вид изотерм расклинивающего давления пленок лубрикантов на Al_2O_3 (гидрофильная подложка) и на Al_2O_3 с пленкой тефлона толщиной 10 \AA (гидрофобная подложка), ограниченных как

паровой, так и водной фазами, представлен на рис. 5. Врезками на каждом из рисунков показано поведение изотерм при малых расклинивающих давлениях. Поскольку общий вид изотерм для разных температур отличается слабо, здесь представлены изотермы для одной температуры $T = 25^\circ\text{C}$.

Как было показано Дерягиным [8], участки изотермы расклинивающего давления $\Pi(h)$ с толщинами пленок, для которых $d\Pi/dh < 0$, соответствуют термодинамически устойчивым жидким прослойкам. Анализ рассчитанных изотерм для каждого из рассмотренных случаев позволяет сделать вывод, что на гидрофильном оксиде алюминия пленки обоих лубрикантов, ограниченные паровой фазой, устойчивы на подложке во всем интервале толщин (см. табл. 4). Т.е., при частичном удалении лубриканта с поверхности, например, за счет сдувания воздушным потоком, пленки будут оставаться устойчивыми при одновременном снижении их толщины. Такая же ситуация имеет место и для пленки ионной жидкости, нанесенной на оксид алюминия при ее контакте с водной фазой. Напротив, пленка ПМС-100, осажденная на оксид алюминия, при ее контакте с водой будет устойчива лишь для относительно тонких пленок (см. табл. 4). Например, при $T = 25^\circ\text{C}$

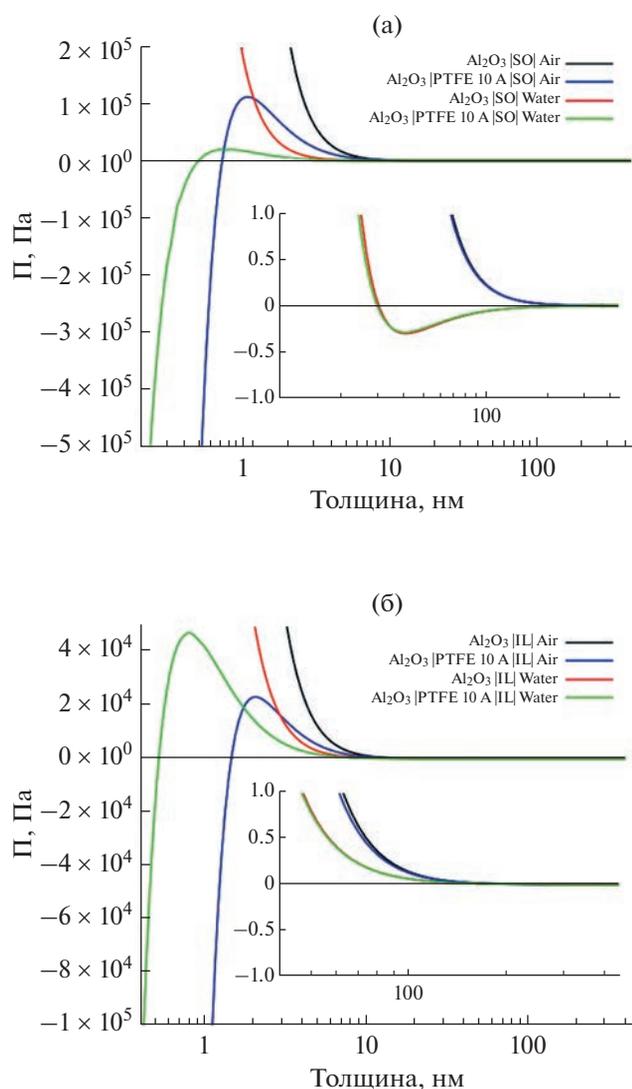


Рис. 5. Изотермы расклинивающего давления пленок (а) ПМС-100 (SO) и (б) ИЖ (IL) на Al_2O_3 и на Al_2O_3 с пленкой тефлона (PTFE) толщиной 10 Å, ограниченных либо паровой (Air) либо водной (Water) фазами. Врезками на каждом из рисунков показано поведение соответствующих изотерм при малых расклинивающих давлениях.

устойчивыми будут лишь пленки с толщиной менее 410 Å. Более толстые пленки, проявляя неустойчивость, будут разрываться на более тонкие устойчивые пленки и расположенные на их поверхности микрокапли силиконового масла. На гидрофобизованном оксиде алюминия ситуация более сложная. Так, пленки ионной жидкости оказываются устойчивыми при контакте с водой в более широком интервале толщин, чем при контакте с паровой фазой. И в первом, и в последнем случае, очень тонкие пленки оказываются неустойчивыми. Т.е., если при утончении пленки, вызванном уносом лубриканта льдом, водой или воздушным потоком, ее толщина окажется ниже критической,

произойдет разрыв пленки с оголением участков гидрофобного оксида алюминия. Наконец, пленки силиконового масла, ограниченные водной фазой и гидрофобным оксидом алюминия, будут сохранять устойчивость лишь в ограниченном интервале толщин пленок лубриканта. При 25°C это будет интервал пленок силиконового масла с толщинами $8 \text{ \AA} < h < 410 \text{ \AA}$.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В этой работе мы исследовали возможность использования двух кремнийорганических жидкостей различной полярности в качестве лубрикантов для создания скользких покрытий, снижающих адгезию твердых и жидких водных осадков на металлических подложках. Для проведения расчетов устойчивости пленок таких лубрикантов нами были исследованы дисперсии показателей преломления и диэлектрические свойства жидкостей в области микроволновой релаксации, которые позволили рассчитать спектры диэлектрических проницаемостей жидкостей в функции мнимой частоты для всего спектрального интервала.

Полученные нами результаты показали, что область устойчивости пленок лубрикантов при контакте с паровой фазой и с водными средами слабо зависит от температуры в исследованном интервале толщин, однако сильно меняется при переходе от гидрофильной подложки к гидрофобной. Полученные здесь изотермы расклинивающего давления, определяемые вкладом вандерваальсовых сил, позволяют рассматривать использование ионных жидкостей в качестве более долговечных лубрикантов при создании SLIPS/LIS, поскольку пленки ионных жидкостей не теряют устойчивость при замене паровой фазы на водную среду для более широкого интервала толщин. Здесь следует подчеркнуть, что существуют и другие факторы (помимо устойчивости), также влияющие на преимущества применения того или иного лубриканта. В частности, здесь также важна величина адгезии твердых и жидких осадков к пленке лубриканта, которая, в свою очередь, определяется его поверхностным натяжением и подвижностью полимерных цепей. Однако такой анализ не связан непосредственно с представленными здесь результатами и будет выполнен в отдельной работе.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Л.Б. Бойнович за постановку задачи, обсуждение результатов и постоянный интерес к данной работе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Измерения показателей преломления, расчет спектров диэлектрической проницаемости, расчет изотерм

Таблица 4. Расчетные области устойчивости толщин пленок лубрикантов в исследованных системах

Система	Температура, °С	Область толщин устойчивых пленок лубрикантов
Al ₂ O ₃ /ПМС-100/пар	25	$h > 0$
Al ₂ O ₃ /ПМС-100/H ₂ O	25	$h < 410 \text{ \AA}$
Al ₂ O ₃ /тефлон/ПМС-100/пар	25	$h > 11 \text{ \AA}$
Al ₂ O ₃ /тефлон/ПМС-100/H ₂ O	25	$8 \text{ \AA} < h < 410 \text{ \AA}$
Al ₂ O ₃ /ПМС-100/пар	1	$h > 0$
Al ₂ O ₃ /ПМС-100/H ₂ O	1	$h < 475 \text{ \AA}$
Al ₂ O ₃ /тефлон/ПМС-100/пар	1	$h > 13 \text{ \AA}$
Al ₂ O ₃ /тефлон/ПМС-100/H ₂ O	1	$9 \text{ \AA} < h < 475 \text{ \AA}$
Al ₂ O ₃ /ИЖ/H ₂ O	25	$h > 0$
Al ₂ O ₃ /тефлон/ИЖ/H ₂ O	25	$h > 8 \text{ \AA}$
Al ₂ O ₃ /ИЖ/пар	25	$h > 0$
Al ₂ O ₃ /тефлон/ИЖ/пар	25	$h > 21 \text{ \AA}$
Al ₂ O ₃ /ИЖ/H ₂ O	1	$h > 0$
Al ₂ O ₃ /тефлон/ИЖ/H ₂ O	1	$h > 5.6 \text{ \AA}$
Al ₂ O ₃ /ИЖ/пар	1	$h > 0$
Al ₂ O ₃ /тефлон/ИЖ/пар	1	$h > 20 \text{ \AA}$

расклинивающего давления и анализ устойчивости пленок выполнены при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 23-73-30004, <https://rscf.ru/project/23-73-30004/>.

Измерения диэлектрических проницаемостей в микроволновой области спектра выполнены за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kreder M.J., Alvarenga J., Kim P., Aizenberg J.* Design of anti-icing surfaces: Smooth, textured or slippery? // *Nature Reviews Materials*. 2016. V. 1. № 1. P. 15003. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2015.3>
2. *Emelyanenko K.A., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B.* Review of the state of the art in studying adhesion phenomena at interfaces of solids with solid and liquid aqueous media // *Colloid Journal*. 2022. V. 84. № 3. P. 265–286. <https://doi.org/10.1134/S1061933X22030036>
3. *Peppou-Chapman S., Hong J.K., Waterhouse A., Neto C.* Life and death of liquid-infused surfaces: A review on the choice, analysis and fate of the infused liquid layer // *Chemical Society Reviews*. 2020. V. 49. № 11. P. 3688–3715. <https://doi.org/10.1039/D0CS00036A>
4. *Scarratt L.R.J., Zhu L., Neto C.* How slippery are slips? Measuring effective slip on lubricated surfaces with colloidal probe atomic force microscopy // *Langmuir*. 2019. V. 35. № 8. P. 2976–2982. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b03767>
5. *Emelyanenko K.A., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B.* Disjoining pressure analysis of the lubricant nanofilm stability of liquid-infused surface upon lubricant depletion // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2022. V. 618. P. 121–128. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.03.047>
6. *Ganne A.A.* On the issue of the stability of water-repellent infusion liquids on hydrophilic and hydrophobic silica substrates // *Colloid Journal*. 2022. V. 84. № 4. P. 411–415. <https://doi.org/10.1134/S1061933X22040068>
7. *Krasovskiy V.G., Glukhov L.M., Chernikova E.A., Kapustin G.I., Gorbatshevich O.B., Koroteev A.A., Kustov L.M.* Dicationic polysiloxane ionic liquids // *Russian Chemical Bulletin*. 2017. V. 66. № 7. P. 1269–1277. <https://doi.org/10.1007/s11172-017-1884-7>
8. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М.* Поверхностные силы. М.: Наука, 1985.
9. *Boinovich L.B.* Long-range surface forces and their role in the progress of nanotechnologies // *Russian Chemical Reviews*. 2007. V. 76. № 5. P. 471–488. <https://doi.org/10.1070/RC2007v076n05ABEH003692>
10. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред: Теоретическая физика: в 10 томах. Т. 8. М.: Наука, 1982.

11. *Parsegian V.A.* Van der Waals Forces: A Handbook for Biologists, Chemists, Engineers, and Physicists. Cambridge University Press, 2005.
<https://doi.org/10.1017/CBO9780511614606>
12. *Hough D.B., White L.R.* The calculation of Hamaker constants from Lifshitz theory with applications to wetting phenomena // *Advances in Colloid and Interface Science*. 1980. V. 14. № 1. P. 3–41.
[https://doi.org/10.1016/0001-8686\(80\)80006-6](https://doi.org/10.1016/0001-8686(80)80006-6)
13. *Boinovich L.B., Emel'yanenko A.M.* Alkane films on water: Stability and wetting transitions // *Russian Chemical Bulletin*. 2008. V. 57. № 2. P. 263–273.
<https://doi.org/10.1007/s11172-008-0041-8>
14. *Fernández-Varea J.M., Garcia-Molina R.* Hamaker constants of systems involving water obtained from a dielectric function that fulfills the f sum rule // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2000. V. 231. № 2. P. 394–397.
<https://doi.org/10.1006/jcis.2000.7140>
15. *Bergström L.* Hamaker constants of inorganic materials // *Advances in Colloid and Interface Science*. 1997. V. 70. P. 125–169.
[https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(97\)00003-1](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(97)00003-1)
16. *Faure B., Salazar-Alvarez G., Bergström L.* Hamaker constants of iron oxide nanoparticles // *Langmuir*. 2011. V. 27. № 14. P. 8659–8664.
<https://doi.org/10.1021/la201387d>
17. *Boinovich L., Emelyanenko A.* Wetting behaviour and wetting transitions of alkanes on aqueous surfaces // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2009. V. 147–148. P. 44–55.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.10.007>
18. *Havriliak S., Negami S.* A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers // *Polymer*. 1967. V. 8. P. 161–210.
[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(67\)90021-3](https://doi.org/10.1016/0032-3861(67)90021-3)
19. *Masuda T., Matsuki Y., Shimoda T.* Spectral parameters and Hamaker constants of silicon hydride compounds and organic solvents // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2009. V. 340. № 2. P. 298–305.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.08.028>
20. *Boinovich L.B., Modin E.B., Sayfutdinova A.R., Emelyanenko K.A., Vasiliev A.L., Emelyanenko A.M.* Combination of functional nanoengineering and nanosecond laser texturing for design of superhydrophobic aluminum alloy with exceptional mechanical and chemical properties // *ACS Nano*. 2017. V. 11. № 10. P. 10113–10123.
<https://doi.org/10.1021/acs.nano.7b04634>

УДК 541.18:544.77.022:661.185.23

ОЦЕНКА ФАКТОРА ФОРМЫ АГРЕГАТОВ В САМОАССОЦИИРУЮЩИХСЯ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОПАВ

© 2023 г. Е. П. Жильцова^{1, *}, Д. Р. Исламов², Л. Я. Захарова¹

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова
ФИЦ Казанский научный центр РАН, ул. Акад. Арбузова 8, Казань, 420088 Россия

²Лаборатория структурного анализа биомакромолекул, Казанский
научный центр РАН, ул. Кремлевская 31, Казань, 420008 Россия

*e-mail: Zhiltsova@iopc.ru

Поступила в редакцию 20.03.2023 г.

После доработки 07.04.2023 г.

Принята к публикации 10.04.2023 г.

На основании данных метода динамического светорассеяния для самоассоциирующихся систем на основе металлокомплексов алкилированных производных 1,4-диазабипиридина с нитратами Ag(I) и Gd(III), лиганда и смеси лиганд–неорганическая соль проведена математическая оценка фактора формы агрегатов, сформированных амфифильными соединениями в водной среде. Используются мицеллярное и везикулярное приближения. Для везикулярных систем показана взаимосвязь фактора формы с параметрами водного пула агрегата.

DOI: 10.31857/S0023291223600177, EDN: ZPTVOO

ВВЕДЕНИЕ

Способность поверхностно–активных веществ (ПАВ) адсорбироваться на поверхности раздела фаз, а также образовывать в растворе надмолекулярные структуры различного типа (мицеллы, везикулы, бислои, жидкие кристаллы и т.д. [1–3]) является важным свойством амфифильных соединений и придает им и системам на их основе многочисленные практически полезные свойства. Морфологические особенности агрегатов в растворах при этом могут существенным образом отражаться на физико-химических характеристиках, а также функциональном отклике самоассоциирующихся систем. Так, формирование червеобразных мицелл влияет на вязкоупругие свойства растворов [4], а переход одной морфологической формы в другую изменяет сольбилизирующую способность агрегатов ПАВ [5, 6].

Каждой из форм характерна определенная последовательность образования при изменении концентрации ПАВ в растворе. Для мицеллярных систем наиболее распространенным считается случай, когда при достижении критической концентрации мицеллообразования (ККМ) формируются сферические мицеллы, превращающиеся из-за возрастания чисел агрегации в эллипсоидные (дискообразные, то есть сплюснутые с противоположных сторон сферы), затем в цилиндрические, и далее в пластинчатые структуры [7]. При склонности

ПАВ к образованию везикул (как правило, это ПАВ с числом длинноцепных алкильных радикалов равным 2, 3 и выше) возможен также переход мицелла–везикула или сосуществование этих форм [8]. Можно отметить, что и для одноцепочечных ПАВ известны случаи переходов этих двух форм друг в друга. Так, авторы [6, 9] описали пример формирования крупных везикулярных структур в низкоконцентрированных растворах (в области критической концентрации везикулообразования, фиксируемой до ККМ), переходящих в более концентрированных растворах (при ККМ) в сферические мицеллы малого размера. Такие переходы наблюдаются для моноалкилированных анионных ПАВ и объясняются авторами образованием псевдобинарной смешанной системы из молекул амфифила, находящихся в различном состоянии из-за реализации кислотно-основных равновесий и водородного связывания. Концентрационный переход крупных везикулярных структур и нанотрубок, образуемых ПАВ с карбоксилатными головными группами, в мицеллярные (вследствие реализации межмолекулярных водородных связей) приводится также в работах [10, 11]. Помимо концентрационного фактора, на морфологические переходы в растворах ПАВ существенно образом влияет присутствие добавок (как неорганической, так и органической природы [4, 12–14]), среда (в том числе ее pH) [15, 16] и внешние условия (температура, осмотическое давление, сдвиговые поля) [17–19]. Все эти факторы, как

и концентрационный, могут служить средством управления морфологией надмолекулярных образований. Примером могут выступать везикулярные системы с возможными формами в виде сфер, сплюснутых и вытянутых эллипсоидов, гантелей и т.д. [19, 20]. Поскольку везикулы являются упрощенными моделями биомембран, то проводимые в этой области исследования позволяют лучше понять связь изменения формы последних с проявляемыми биологическими функциями [19].

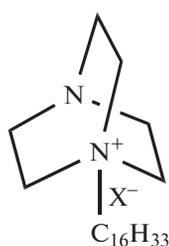
Можно отметить также и другой биомиметический аспект вопроса морфологических переходов. От реализации той или иной формы агрегатов в растворах ПАВ существенным образом зависит направленность и эффективность каталитического действия супрамолекулярных систем. Так, переход сферических мицелл в несферические сопровождается увеличением плотности упаковки молекул ПАВ, уменьшением диэлектрической проницаемости и более высокой степенью ионизации молекул ПАВ в агрегате, что приводит к повышению селективности реакции рециклизации четвертичных солей пиридина [21]. Помимо влияния на каталитическую активность в химических процессах (в том числе в реакции гидролитического разложения эфиров фосфорных и карбоновых кислот [22–24]), морфологические перестройки организованных систем позволяют регулировать их солюбилизационное действие по отношению к практически важным субстратам (красителям, лекарственным препаратам) [6, 25, 26].

Таким образом, вопрос установления структуры агрегатов, образующихся в растворах ПАВ, ее видоизменения в пределах одной формы (мицеллярной, везикулярной и т.д.) под действием различных факторов, и переход одной морфологической формы в другую (по типу везикула–мицел-

ла, и т.п.) имеет не только теоретическое, но и важное практическое значение.

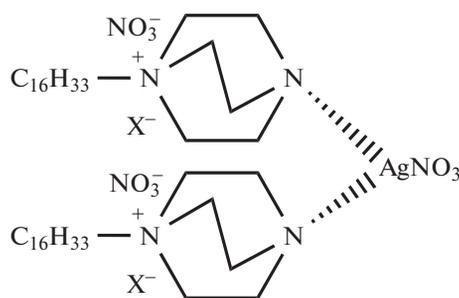
Экспериментальное исследование агрегации амфифильных соединений и формы надмолекулярных структур может осуществляться целым рядом физических методов, в том числе микроскопических, а также методами малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) и рентгеновского рассеяния (МУРР) [27]. При всей наглядности микроскопических методов для их применения, как правило, требуется твердое или замороженное жидкое состояние образца, что вносит некоторую неоднозначность в интерпретации исходной 3D-формы исследуемых объектов. К достоинствам МУРН можно отнести высокую степень проникновения в вещество, а также “мягкость” по отношению к исследуемым объектам (в том числе к биологическим). Для МУРР характерна высокая скорость накопления данных, доступность и относительная дешевизна метода. Однако к недостаткам методов малоуглового рассеяния относятся их сложность, низкая чувствительность и низкое разрешение [27].

Намидля изучения агрегатов, формирующихся в растворах ПАВ, использован доступный, не требующий сложной предварительной пробоподготовки, неразрушающий, чувствительный и быстрый метод динамического рассеяния света (ДРС). В качестве объектов исследования использованы растворы комплексов алкилированных (гексадецильных) производных 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана (DABCO) – 1-гексадецил-4-аза-1-азониabiцикло[2.2.2]октан нитрат (D-16(NO₃)) и 1-гексадецил-4-аза-1-азониabiцикло[2.2.2]октан бромид (D-16(Br)), с нитратом Ag(I) (с соотношением металл-лиганд 1 : 1 ([D-16(NO₃) · AgNO₃]) и 1 : 2 ([2D-16(NO₃) · AgNO₃]) и нитратом Gd(III) состава металл-лиганд 1 : 1 ([D-16(Br) · Gd(NO₃)₃]).



D-16(NO₃): X = NO₃⁻;

D-16(Br): X = Br



[2D-16(NO₃) · AgNO₃]

Ранее спектрофотометрическим методом (солюбилизация гидрофобных красителей и лекарственных препаратов) установлено, что для исследованных ПАВ формирование агрегатов происходит в низкоконтрационной области (0.5–0.75 мМ) [20]. О размере и предполагаемой морфо-

логии агрегатов металлокомплексов ПАВ (металло-ПАВ) в присутствии гидрофобного субстрата судили по данным метода ДРС. В растворах диалкилированного комплекса Ag(I) ([2D-16(NO₃) · AgNO₃]) происходит образование крупных, предположительно везикулярных структур. Для комплекса

Gd(III) наблюдается концентрационный переход везикула—мицелла. Возможной причиной различий в концентрационном изменении морфологии комплексов Ag(I) и Gd(III), по-видимому, может быть более значительный вклад неблагоприятного электростатического взаимодействия головных групп последнего в процесс агрегации в системе и в формирование крупных надмолекулярных структур.

В настоящей работе на основании данных метода ДРС проведена математическая оценка фактора формы агрегатов металлоПАВ. Разработанный подход применен также для растворов лиганда и смеси лиганд—неорганическая соль.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и материалы

Лиганд D-16(Br) получен кватернизацией 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана гексадецилбромидом по методике [28]. Лиганд D-16(NO₃) синтезирован взаимодействием лиганда D-16(Br) с нитратом серебра по реакции ионного обмена путем перемешивания в метаноле при комнатной температуре исходных реагентов и удаления выпавшего в осадок бромида серебра. Комплексы [D-16(NO₃) · AgNO₃] и [2D-16(NO₃) · AgNO₃] получены в метаноле при 25°C в отсутствие света путем взаимодействия лиганда D-16(NO₃) с нитратом серебра при мольном соотношении, соответственно, 1 : 1 и 2 : 1 и последующем фильтровании выпавшего в осадок комплекса. Синтез комплекса [D-16(Br) · Gd(NO₃)₃] с участием D-16(Br) и нитрата гадолиния проведен путем перемешивания эквимольного количества лиганда и неорганической соли при нагревании реакционной смеси в метаноле (50°C) с последующей промывкой целевого продукта этилацетатом. Состав продуктов подтвержден данными элементного анализа, ИК-спектроскопии и спектроскопии ЯМР ¹H.

Неорганические соли AgNO₃ (99.9%, ACS) и Gd(NO₃)₃ · 6H₂O (99.9%, Alfa Aesar) применяли без предварительной очистки. Для приготовления растворов использовали воду, очищенную с помощью системы Direct-Q 5 UV (Millipore S.A.S., Франция).

Методы исследования

Размеры агрегатов определяли с использованием системы для характеристики наночастиц “Malvern Zetasizer Nano” (Великобритания). Угол рассеяния света составлял 173°. Источником лазерного излучения служил газовый He-Ne-лазер с длиной волны 633 нм. Исследуемые растворы ПАВ перед измерениями пропускали через фильтры Millipore Millex (0.45 мкм).

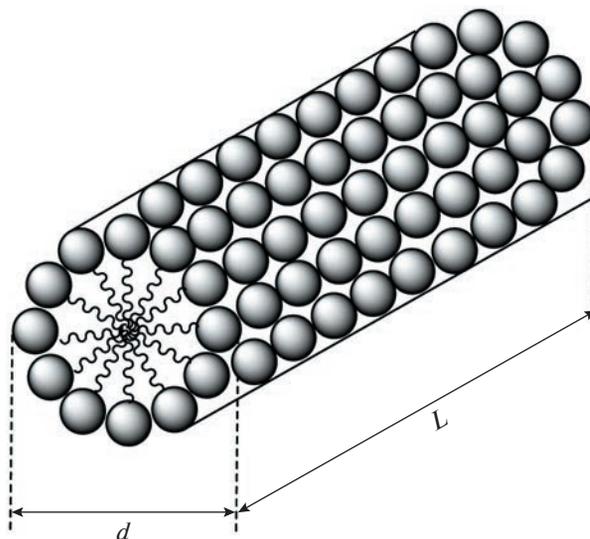


Рис. 1. Цилиндрическая мицелла.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Метод ДРС с использованием системы для характеристики наночастиц “Malvern Zetasizer Nano” (Великобритания) позволяет путем измерения автокорреляционной функции (с помощью программного обеспечения Malvern DTS) находить экспериментальный коэффициент трансляционной диффузии ($D_{t,эфф}$) частиц. Для сферических частиц экспериментальный (эффективный) гидродинамический диаметр ($d_{H,эксп}$) агрегатов рассчитывается по уравнению Стокса—Эйнштейна (1):

$$D_{t,эфф} = k_B T / 3\pi\eta d_{H,эксп}, \quad (1)$$

где k_B — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, η — вязкость растворителя.

Для цилиндрических мицеллярных агрегатов (рис. 1), согласно [29–31], выполняются уравнения (2)–(4):

$$D_{t,эфф} = k_B T (\ln 2p - \gamma_t) / 3\pi\eta L, \quad (2)$$

$$p = L/d, \quad (3)$$

$$\gamma_t = 0.373 - 0.57(1/p), \quad (4)$$

где p — фактор формы частицы, то есть отношение длины цилиндра (L) к его диаметру (d), равному двойной длине молекулы ПАВ ($R_{ПАВ}$).

Из уравнений (1)–(4) следует математическая связь определяемого экспериментально в сферическом приближении значения $d_{H,эксп}$ (уравнение (1)) с фактором формы цилиндрической мицеллы p (уравнение (5)).

$$1/d_{H,эксп} = (\ln 2p - 0.373 + 0.57/p) / 2pR_{ПАВ}. \quad (5)$$

Исходя из уравнения (5), значение фактора формы p математически может быть найдено путем нахождения минимального (стремящегося к

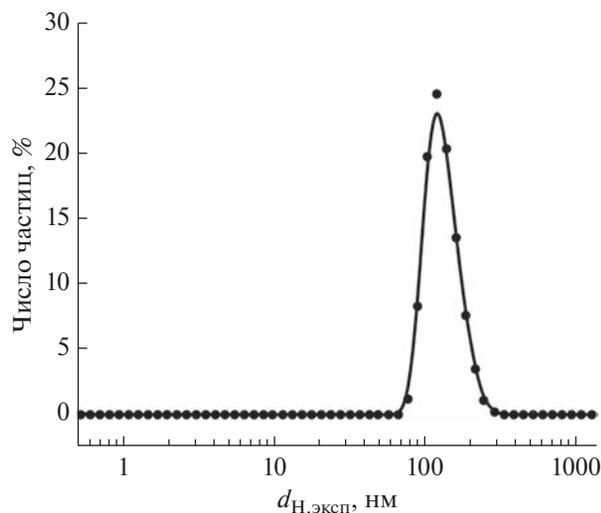


Рис. 2. Кривая распределения частиц по размерам для металлокомплекса $[2D-16(NO_3) \cdot AgNO_3]$, $C_{ПАВ} = 1.0$ мМ, $37^\circ C$.

нулевому) значения величины $\Delta_{миц}$, описываемой уравнением (6).

$$\Delta_{миц} = (\ln 2p - 0.373 + 0.57/p)/2pR_{ПАВ} - 1/d_{H,эксп} \quad (6)$$

На рис. 2 приведен пример распределения частиц по размерам, а в табл. 1 и 2 значения $d_{H,эксп}$, индекс полидисперсности (PdI), а также значения p , рассчитанные по уравнению (6), отвечающему цилиндрической форме агрегатов, формирующихся в водных растворах комплексов гексадецильных производных DABCO с нитратами Ag(I) и Gd(III). Используемые в расчетах значения $R_{ПАВ}$ составляли для комплексов Ag(I) 2.594 нм, (с учетом длины алкильной цепи ($C_{16}H_{33}$) 2.1 нм [32], расстояния между атомами азота в бициклическом фрагменте 0.264 нм [33] и определенной по данным РСА длины связи $N \cdots Ag$ 0.23 нм), для лигандов 2.364 нм, для комплекса Gd(III) 2.629 нм (с учетом размера лиганда и среднего для известных из литературы комплексов гадолиния значения длины связи $Gd(III) \cdots N$ 0.265 нм [34, 35]). Расчет фактора формы проводили при достижении значений $\Delta_{миц}$ порядка 10^{-6} – 10^{-5} , и ошибка определения p составляла не более 0.15%. Из представленных в табл. 2 значений p видно, что для системы на основе комплекса гадолиния и смешанной системы D-16(Br)–Gd(NO_3)₃ · 6H₂O (1 : 1) небольшие агрегаты с размером порядка 4–8 нм, отвечающие мицеллярным структурам, характеризуются фактором формы в диапазоне 0.68–2.2 и могут иметь форму, близкую к сферической ($p = 0.68$ –0.99) или к цилиндрической ($p = 2.2$). Более крупные образования комплекса Gd(III) с эффективным гидродинамическим диаметром 75 нм,

а также системы на основе комплексов Ag(I), лиганда D-16(NO_3) и его смеси с неорганической солью Ag(NO_3)₃ с диаметром порядка 50–143 нм имеют рассчитанный фактор формы в пределах 43–149 (табл. 1, 2), то есть гипотетически могут иметь форму червеобразных мицелл. Если для алкилированного D-16 образование последних возможно [36], то, согласно данным методов просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и атомной силовой микроскопии (АСМ), крупные агрегаты металломицеллярных систем на основе амфифильных комплексов DABCO с солями переходных металлов (Cu(II), Ni(II), Co(II), La(III)) лишь в редких случаях имеют вид нитевидных разветвленных структур различной длины (комплексы D-16(Br) с нитратами никеля и кобальта) [37]. Наиболее характерной формой агрегатов для этих металлоПАВ может быть названа существенно менее асимметричная везикулярная сфероподобная (комплексы $[D-16(Br) \cdot CuBr_2]$, $[D-14(Br) \cdot La(NO_3)_3]$, $[2D-18(Br) \cdot La(NO_3)_3]$ [2, 36, 38]) или овальная форма с соотношением осей, как правило, в пределах 2–5 (комплексы $[2D-16(Br) \cdot La(NO_3)_3]$ и $[2D-18(Br) \cdot La(NO_3)_3]$ [2, 38]). В связи с этим для крупных агрегатов металлоПАВ серебра и гадолиния был проведен дополнительный расчет фактора формы систем, исходя из везикулярного приближения. В рамках последнего значение d агрегата (то есть $d_{везик}$) будет равно не удвоенному размеру молекулы ПАВ (как в случае мицеллы, рис. 1), а выражаться через уравнение (7), учитывающее бислойный характер агрегата, а также размер водного пула ($d_{пул}$).

$$d_{везик} = 4R_{ПАВ} + d_{пул} \quad (7)$$

В этом случае уравнение (6) принимает вид уравнения (8):

$$\Delta_{везик} = (\ln 2p - 0.373 + 0.57/p)/p(4R_{ПАВ} + d_{пул}) - 1/d_{H,эксп} \quad (8)$$

и фактор формы p может быть найден из этого выражения (при $\Delta_{везик} \rightarrow 0$).

В предельном варианте можно считать, что в уравнении (8)

$$d_{пул} = m d_{H_2O} \quad (9)$$

где m — число молекул воды между противоположно расположенными частями бислоя везикулы, d_{H_2O} — эффективный диаметр молекулы воды.

В литературе встречаются разные трактовки d_{H_2O} , то есть эффективного диаметра воды. В случае если это минимальное расстояние, на которое сближаются центры двух молекул при столкновении [39], его значение равно 0.276 нм [40]. Если в качестве эффективного радиуса молекулы воды принимается радиус шара, объем которого равен абсолютному мольному объему воды при $25^\circ C$,

Таблица 1. Фактор формы агрегатов комплексов $[2D-16(NO_3) \cdot AgNO_3]$ и $[D-16(NO_3) \cdot AgNO_3]$, лиганда $D-16(NO_3)$ и смеси $D-16(NO_3)-AgNO_3$ (1 : 1) в воде при $37^\circ C$, рассчитанный по формуле (6), отвечающей мицеллярному приближению для предполагаемой цилиндрической формы мицелл, и значение параметра $d_{пул, макс}$ для расчетов фактора формы в везикулярном приближении

Соединение	C , мМ	$d_{Н, эксп}$ (по числу ч-ц), нм	PdI	p	$d_{пул, макс}$, нм
$[2D-16(NO_3) \cdot AgNO_3]$	1.0	136	0.151	137.8	125.6
	10	143	0.124	146.6	132.6
$[D-16(NO_3) \cdot AgNO_3]$	1.0	63	0.220	52.1	52.6
	10	56	0.361	44.6	45.6
$D-16(NO_3)$	1.0	84; (390) ^a	0.448	84.6 ^b	74.5 ^b
	10	132	0.199	148.6	122.5
$D-16(NO_3)-AgNO_3$ (1 : 1)	1.0	80	0.253	79.5	70.5
	10	50	0.243	43.3	40.5

^a В скобках приведен размер частиц (нм), доля которых составляет 1.8%;

^b значение, рассчитанное для $d_{Н, эксп}$ 84 нм.

Таблица 2. Фактор формы агрегатов комплекса $[D-16(Br) \cdot Gd(NO_3)_3]$ и смеси $D-16(Br)-Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (1 : 1) в воде при $25^\circ C$, рассчитанный по формуле (6), отвечающей мицеллярному приближению для предполагаемой цилиндрической формы мицелл

Соединение	C , мМ	$d_{Н, эксп}$ (по числу ч-ц), нм	PdI	p
$[D-16(Br) \cdot Gd(NO_3)_3]$	0.6	75; (281) ^a	0.387	64.0 ^b
	30	5.9	0.354	0.99
$D-16(Br)-Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (1 : 1)	1.0	4.2	0.393	0.69
	10	4.9	0.310	0.86
	30	7.7	0.175	2.2

^a В скобках приведен размер частиц, доля которых составляет 5.6%;

^b значение, рассчитанное для $d_{Н, эксп}$ 75 нм.

приходящемуся на одну молекулу, то он равен 0.193 нм, а диаметр, соответственно, 0.386 нм [41]. На рис. 3 приведен пример рассчитанной по уравнениям (8) и (9) зависимости $p = f(m)$ как для d_{H_2O} , равного 0.276 нм, так и для 0.386 нм. При этом сделано допущение незначительного различия d_{H_2O} при $25^\circ C$ и при использованной нами для комплексов серебра температуре $37^\circ C$. Полученные в обоих случаях значения фактора формы отличаются незначительно. Кроме того, прослеживается существенная зависимость параметра p от числа m .

Однако уравнение (9) отражает лишь частную, причем трудно реализуемую ситуацию в системах. В связи с этим для основных расчетов использовано исходное уравнение (8). На рис. 4–6

представлены определенные по нему значения фактора формы агрегатов (везикул) p комплексов при $d_{пул}$ в диапазоне от нуля до $d_{пул, макс}$, а также гипотетических везикулярных образований лиганда и его смеси с нитратом серебра. За максимальное ($d_{пул, макс}$) принимается значение, при котором $d_{везик} = d_{Н, эксп}$, и выполняется равенство (10):

$$d_{Н, эксп} = 4R_{ПАВ} + d_{пул, макс}, \quad (10)$$

из которого следует, что

$$d_{пул, макс} = d_{Н, эксп} - 4R_{ПАВ}. \quad (11)$$

Значения $d_{пул, макс}$ для агрегатов комплексов $Ag(I)$ и лиганда приведены в табл. 1. Для комплекса $Gd(III)$ (при $C_{ПАВ} = 0.6$ мМ) $d_{пул, макс}$ равно 64.5 нм.

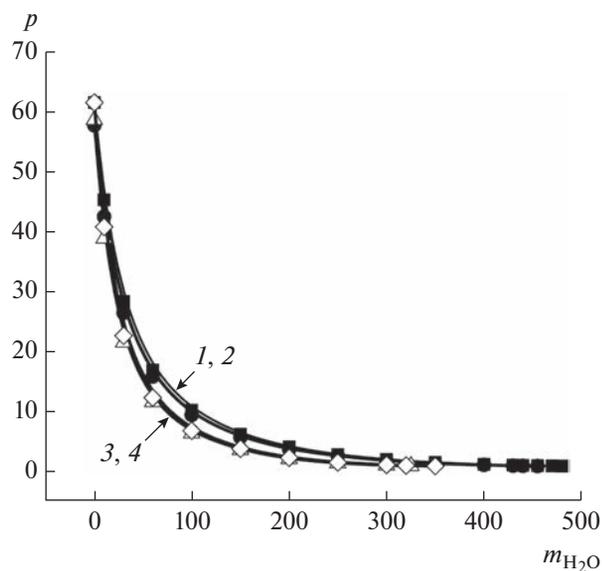


Рис. 3. Зависимость фактора формы p от параметра m (уравнения (8) и (9)) для металлокомплекса $[2D-16(NO_3) \cdot AgNO_3]$ для значений $d_{H_2O} = 0.276$ (1, 2) и 0.386 нм (3, 4), $C_{ПАВ}$ (мМ): 1.0 (1, 3), 10 (2, 4), $37^\circ C$.

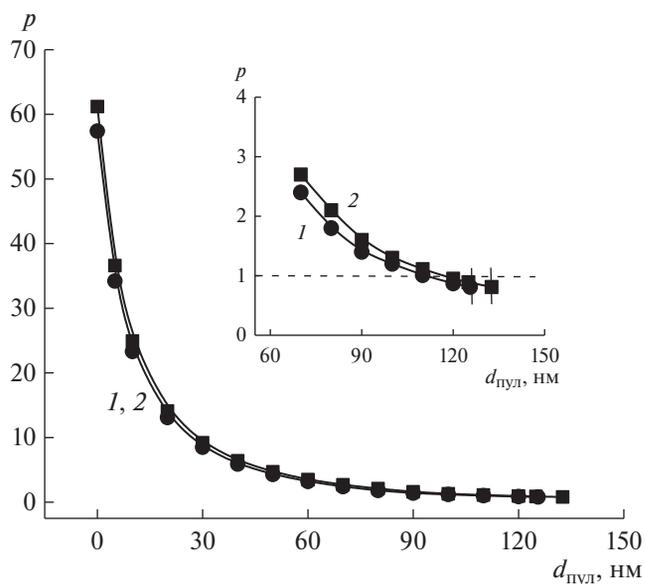


Рис. 4. Зависимость фактора формы p от параметра $d_{пул}$ в уравнении (8) для металлокомплекса $[2D-16(NO_3) \cdot AgNO_3]$, $C_{ПАВ}$ (мМ): 1.0 (1), 10 (2), $37^\circ C$. На вставке приведен участок зависимостей для значений $d_{пул}$, близких к $d_{пул, max}$.

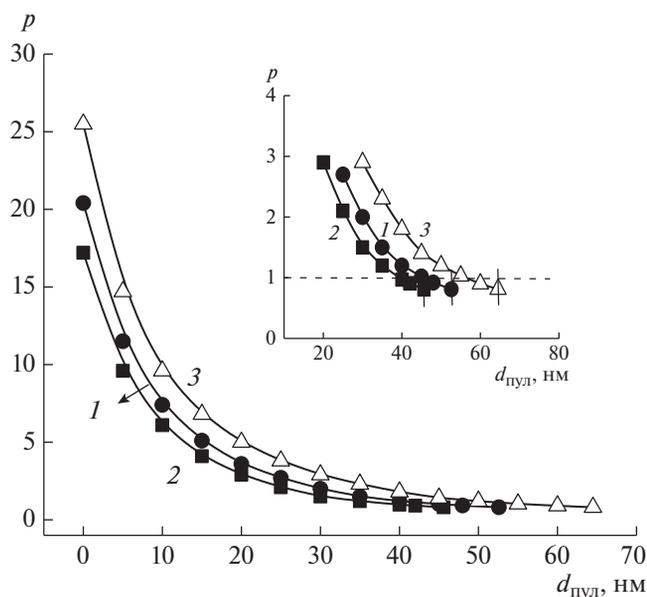


Рис. 5. Зависимость фактора формы p от параметра $d_{пул}$ в уравнении (8) для металлокомплексов $[D-16(NO_3) \cdot AgNO_3]$ (1, 2) и $[D-16(Br) \cdot Gd(NO_3)_3]$ (3), $C_{ПАВ}$ (мМ): 1.0 (1), 10 (2), 0.6 (3), $37^\circ C$ (1, 2), $25^\circ C$ (3). На вставке приведен участок зависимостей для значений $d_{пул}$, близких к $d_{пул, max}$.

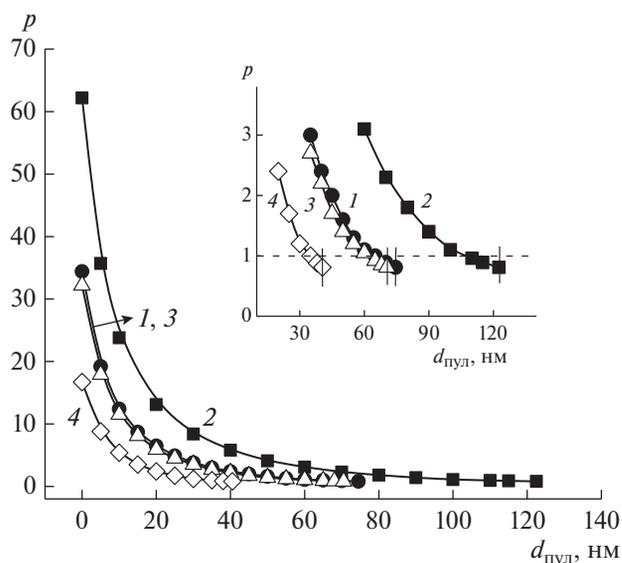


Рис. 6. Зависимость фактора формы p от параметра $d_{пул}$ в уравнении (8) для лиганда $D-16(NO_3)$ (1, 2) и смеси $D-16(NO_3)–AgNO_3$ (1 : 1) (3, 4), $C_{ПАВ}$ (мМ): 1.0 (1, 3), 10 (2, 4), $37^\circ C$. На вставке приведен участок зависимостей для значений $d_{пул}$, близких к $d_{пул, max}$.

Согласно приведенным на рис. 4 и 6 данным, для рассматриваемых систем нулевым значениям $d_{пул}$ отвечают p в пределах 17–62. Можно отметить также, что для всех зависимостей $p = f(d_{пул})$ на на-

чальном участке (для $d_{пул}$ со значениями от 0 до 20–60 нм) характерно резкое снижение параметра p , тогда как для диапазона с более высокими значениями $d_{пул}$ и вплоть до $d_{пул, max}$ (последние на

вставках рис. 4, 6 обозначены вертикальными реперными линиями), падение p существенно замедляется, и при приближении к $d_{\text{пул, макс}}$ фактор формы становится близким к единице. Поскольку степень заполняемости водного пула должна стремиться к максимальной, то для крупных агрегатов рассматриваемых металлоПАВ наиболее вероятными значениями фактора формы можно считать те значения, которые отвечают $d_{\text{пул}}$, близким к $d_{\text{пул, макс}}$, то есть с p в пределах порядка 0.8–3 (рис. 4, 5). Это соответствует везикулярным образованиям с низкой степенью асимметрии и согласуется с ранее полученными результатами для систем на основе металлокомплексов алкилированных DABCO [2, 36, 38]. Аналогичный результат получен также и для систем на основе лиганда и его смеси с нитратом серебра (рис. 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, использованный подход, предусматривающий знание диаметра агрегатов, определенного методом динамического светорассеяния, и размера молекул амфифильного соединения, позволяет проводить количественный анализ фактора формы мицелл и везикул. Для рассмотренных систем на основе комплекса гадолиния и смеси D-16(Br)–Gd(NO₃)₃ (1 : 1) мицеллярные структуры небольшого размера (до 8 нм) могут иметь как близкую к сферической (с p в диапазоне 0.7–0.99), так и несколько асимметричную овальную форму (при p 2.2). Для крупных агрегатов комплекса гадолиния(III), а также моно- и диалкилированного металлоПАВ Ag(I) анализ значений фактора формы надмолекулярных структур проведен, исходя из их везикулярной природы. Установлена зависимость степени асимметрии везикул как от значения определенного методом ДРС эффективного диаметра агрегата, так и размера водного пула.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Русанов А.И., Шёкин А.К. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. 2-ое изд. СПб.: Лань, 2016.
2. Zakharova L.Ya., Voloshina A.D., Ibatullina M.R., Zhiltsova E.P., Lukashenko S.S., Kuznetsova D.A., Kuttyeva M.P., Sapunova A.S., Kufelkina A.A., Kulik N.V., Kataeva O., Ivshin K.A., Gubaidullin A.T., Salnikov V.V., Nizameev I.R., Kadirov M.K., Sinyashin O.G. Self-assembling metallocomplexes of the amphiphilic 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane derivative as a platform for the development of nonplatinum anticancer drugs // ACS Omega. 2022. V. 7. № 3. P. 3073–3082. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c06465>
3. Карпичев Е.А., Захарова Л.Я., Гайсин Н.К., Гнездилов О.И., Жильцова Е.П., Паширова Т.Н., Лукашенко С.С., Аникеев А.В., Горбань О.А., Коновалов А.И., Попов А.Ф. Самоорганизация симметричных и диссимметричных дикатионных ПАВ в твердой фазе и в растворе // Изв. АН. Сер. хим. 2014. № 1. С. 68–75.
4. Квятковский А.Л., Молчанов В.С., Филиппова О.Е. Полимероподобные червеобразные мицеллы ионогенных поверхностно-активных веществ: структура и реологические свойства // Высокомолек. соед. Сер. А. 2019. Т. 61. № 2. С. 180–192. <https://doi.org/10.1134/S0965545X19020081>
5. Walter A., Kuehl G., Barnes K., VanderWaerdt G. The vesicle-to-micelle transition of phosphatidylcholine vesicles induced by nonionic detergents: Effects of sodium chloride, sucrose and urea // Biochimica et Biophysica Acta, Biomembranes. 2000. V. 1508. № 1–2. P. 20–33. [https://doi.org/10.1016/S0304-4157\(00\)00005-8](https://doi.org/10.1016/S0304-4157(00)00005-8)
6. Sakai T., Ikoshi R., Tshida N., Kagaya M. Thermodynamically stable vesicle formation and vesicle-to-micelle transition of single-tailed anionic surfactant in water // J. Phys. Chem. B. 2013. V. 117. № 17. P. 5081–5089. <https://doi.org/10.1021/jp402314f>
7. Захарченко В.Н. Коллоидная химия. 2-ое изд. М.: Высшая школа, 1989.
8. Koutsantonis G.A., Nealon G.L., Buckley C.E., Paskevicius M., Douce L., Harrowfield J.M., McDowall A.W. Wormlike micelles from a cage amine metallosurfactant // Langmuir. 2007. V. 23. № 24. P. 11986–11990. <https://doi.org/10.1021/la701283b>
9. Sakai T., Miyaki M., Tajima H., Shimizu M. Precipitate deposition around CMC and vesicle-to-micelle transition of monopotassium monododecyl phosphate in water // J. Phys. Chem. B. 2012. V. 116. № 36. P. 11225–11233. <https://doi.org/10.1021/jp307070e>
10. Roy S., Dey J. Self-organization and microstructures of sodium 11-acrylamidoundecanoate in water // Langmuir. 2003. V. 19. № 23. P. 9625–9629. <https://doi.org/10.1021/la0348113>
11. Ohta A., Danev R., Nagayama K., Mita T., Asakawa T., Miyagishi S. Transition from nanotubes to micelles with increasing concentration in dilute aqueous solution of potassium *N*-acyl phenylalaninate // Langmuir. 2006. V. 22. № 20. P. 8472–8477. <https://doi.org/10.1021/la0611110>
12. Kwiatkowski A.L., Molchanov V.S., Orekhov A.S., Vasiliev A.L., Philippova O.E. Impact of salt co- and counterions on rheological properties and structure of wormlike micellar solutions // J. Phys. Chem. B. 2016. V. 120. № 49. P. 12547–12556. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b09817>
13. Valeeva F.G., Vasilieva E.A., Gaynanova G.A., Kashapov R.R., Zakharov S.V., Kuryashov D.A., Lukashenko S.S., Bashkirtseva N.Y., Zakharova L.Y. Supramolecular systems based on hydrotropes, their analogues and mixtures with typical surfactants. Structural behavior, enhanced solubilization and viscosity properties // J. Mol. Liq. 2015. V. 203. P. 104–110. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2014.12.027>
14. Vaid Z.S., Kumar A., El Seoud O.A., Malek N.I. Drug induced micelle-to-vesicle transition in aqueous solu-

- tions of cationic surfactants // RSC Advances. 2017. № 7. P. 3861–3869.
<https://doi.org/10.1039/c6ra25577a>
15. Zhou Q., Gao D., Liu J., Sun X., Zhang L., Qi B., Zhang H., Xia C., Zhou X. Transformation of micelles into supramolecular vesicles triggered by the formation of [4]pseudorotaxanes // J. Colloid Interface Sci. 2013. V. 410. P. 131–139.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.08.019>
 16. Yan Z., Dai C., Zhao M., Zhao G., Li Yu., Wu X., Du M., Liu Y. pH-switchable wormlike micelle formation by *N*-alkyl-*N*-methylpyrrolidinium bromide-based cationic surfactant // Colloids Surf. A. 2015. V. 482. P. 283–289.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.06.019>
 17. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / Под ред. Миттела К.Л. М.: Мир, 1980.
 18. Кузнецов В.С., Жердев В.П., Баделин В.Г., Жердева В.В. Термодинамика и структура мицелл в водных растворах додецилсульфата натрия в области третьей критической концентрации мицеллообразования // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 8. С. 1175–1181.
<https://doi.org/10.1134/S0044453719080156>
 19. Wang C., Guo Y.-K., Tian W.-D., Chen K. Shape transformation and manipulation of a vesicle by active particles // J. Chem. Phys. 2019. V. 150. P. 044907.
<https://doi.org/10.1063/1.5078694>
 20. Жильцова Е.П., Ибатуллина М.Р., Сафина Н.Х., Захарова Л.Я. Самоассоциирующиеся системы комплексов алкилированных 1,4-диазабиикло[2.2.2]октанов с Ag(I) и Gd(III) для увеличения растворимости гризеофульвина и Оранжевого OT // Журн. общей химии. 2022. Т. 92. № 4. С. 640–651.
 21. Спутникова Т.В., Сердюк А.И., Калафат В.Н., Сагитуллин Р.С., Маршупа В.П. Влияние мицеллообразования четвертичных солей пиридина на их рециклизацию в анилины // Химия гетероциклических соединений. 1981. № 4. С. 508–510.
 22. Zhiltsova E.P., Ibatullina M.R., Kashapov R.R., Kashapova N.E., Ziganshina A.Yu., Zakharova L.Ya., Sinyashin O.G. Supramolecular metal-modified nanocontainers based on amphiphilic and hybrid matrix: Self-assembling behavior and practical applications // Metallosurfactants: From Fundamentals to Catalytic and Biomedical Applications. Chapter 12. Ed. by Meh-ta S.K., Kaur R. Weinheim: Wiley-VCH GmbH, 2022. P. 223–248.
<https://doi.org/10.1002/9783527831289.ch12>
 23. Onel L., Vuurma N.J. Reactivity in organised assemblies // Annual Reports Progress Chem., Sect. B: Org. Chem. 2009. V. 105. P. 363–379.
<https://doi.org/10.1039/b905116n>
 24. Миргородская А.Б., Кушназарова Р.А., Кузнецов Д.М., Тырышкина А.А., Захарова Л.Я. Агрегационное поведение и каталитическое действие карбаматсодержащих ПАВ в водных средах // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 3. С. 309–319.
<https://doi.org/10.31857/S0453881122030108>
 25. Ибатуллина М.Р., Жильцова Е.П., Лукашенко С.С., Захарова Л.Я. Супрамолекулярные системы металлокомплексов 1-цетил-4-аза-1-азониабиикло[2.2.2]октан бромида для увеличения растворимости гризеофульвина // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. № 1. С. 18–25.
<https://doi.org/10.1134/S0023291220010061>
 26. Яцкевич Е.И., Миргородская А.Б., Захарова Л.Я., Синашин О.Г. Растворимость и гидролитическая устойчивость индометацина в водных мицеллярных растворах // Изв. АН. Сер. хим. 2015. № 9. С. 2232–2237.
 27. Куклин А.И., Иваньков О.И., Рогачев А.В., Соловьев Д.В., Исламов А.Х., Ской В.В., Ковалев Ю.С., Власов А.В., Рыжиков Ю.Л., Соловьев А.Г., Кучерка Н., Горделий В.И. Малоугловое рассеяние на импульсном источнике нейтронов ИБР-2: настоящее и будущее // Кристаллография. 2021. Т. 66. № 2. С. 230–241.
<https://doi.org/10.31857/S0023476121020089>
 28. Паширова Т.Н., Жильцова Е.П., Кашанов Р.Р., Лукашенко С.С., Литвинов А.И., Кадиров М.К., Захарова Л.Я., Коновалов А.И. Супрамолекулярные системы на основе 1-алкил-4-аза-1-азониабиикло[2.2.2]октанбромидов // Изв. АН. Сер. хим. 2010. № 9. С. 1699–1706.
 29. Nicoli D.F., Ellas J.G., Eden D. Transient electric birefringence study of CTAB micelles. Implications for rodlike growth // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. № 20. P. 2866–2869.
<https://doi.org/10.1021/j150620a002>
 30. Tirado M.M., De la Torre J.G. Translational friction coefficients of rigid, symmetric top macromolecules. Application to circular cylinders // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. № 6. P. 2581–2587.
<https://doi.org/10.1063/1.438613>
 31. Мовчан Т.Г., Соболева И.В., Плотникова Е.В., Щекин А.К., Русанов А.И. Исследование методом динамического рассеяния света водных растворов бромида цетилтриметиламмония // Коллоид. журн. 2012. Т. 74. № 2. С. 257–265.
 32. Спиридонов А.М., Апросимова Е.В., Заболоцкий В.И., Федосеева В.И., Соколова М.Д., Охлопкова А.А. Адсорбция цетилтриметиламмоний бромида на поверхности цеолита // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 5. С. 722–729.
<https://doi.org/10.1134/S0044453719050285>
 33. Wada T., Kishida E., Tomiie Y., Suga H., Seki S., Nitta I. Crystal structure and thermodynamical investigations of triethylenediamine, C₆H₁₂N₂ // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1960. V. 33. № 9. P. 1317–1318.
<https://doi.org/10.1246/bcsj.33.1317>
 34. Wang R.-Y., Zhang H.-J., Jin T.-Z., Zhou Z.-Y., Zhou X.-G. Synthesis and crystal structure of gadolinium mononuclear complex with triethylenetetraaminehexaacetic acid // Chem. J. Chin. Univ. 1999. V. 20. № 2. P. 176–180.
 35. Конник О.В., Бекирова З.З., Шульгин В.Ф., Минин В.В., Александров Г.Г., Еременко И.Л. Координационные соединения гадолиния с диацилдигидразонами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она // Изв. высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2014. Т. 57. № 2. С. 10–14.
 36. Жильцова Е.П., Ибатуллина М.Р., Лукашенко С.С., Паширова Т.Н., Волошина А.Д., Зобов В.В., Синашина С.А., Кутырева М.П., Захарова Л.Я. Комплекс 1-гексадецил-4-аза-1-азониабиикло[2.2.2]октанбромид с дибромидом меди. Структура, агрегация

- и биологическая активность // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 5. С. 1365–1371.
37. *Ибатуллина М.Р., Жильцова Е.П., Лукашенко С.С., Волошина А.Д., Сапунова А.С., Ленина О.А., Низамеев И.Р., Кутырева М.П., Захарова Л.Я.* Металломицеллярные системы на основе комплексов 1-гексадецил-4-аза-1-азониабицикло[2.2.2]октанбромидов с нитратами переходных металлов // Журн. общей химии. 2018. Т. 88. № 11. С. 1883–1892. <https://doi.org/10.1134/S0044460X18110185>
38. *Жильцова Е.П., Ибатуллина М.Р., Лукашенко С.С., Низамеев И.Р., Кадиров М.К., Захарова Л.Я.* Каталитические системы на основе металлокомплексов 1-алкил-4-аза-1-азониабицикло[2.2.2]октанбромидов // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 2. С. 247–253. <https://doi.org/10.31857/S0453881120010165>
39. *Леденев А.Н.* Физика. Книга 2. Молекулярная физика и термодинамика. М.: Физматлит, 2005.
40. *Багоцкий В.С.* Основы электрохимии. М.: Химия, 1988.
41. *Мищенко К.П., Полторацкий Г.М.* Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. 2-ое изд. Л.: Химия, 1976.

УДК 544.773.32

НАНОЭМУЛЬСИИ ПОЛИОКСИЭТИЛЕН (4) ЛАУРИЛОВОГО ЭФИРА С СОЛЮБИЛИЗИРОВАННЫМ ОСНОВАНИЕМ ХЛОРГЕКСИДИНА

© 2023 г. Н. М. Задымова¹, *, А. А. Малашихина¹

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, строение 3, химический факультет, Москва, 119991 Россия

*e-mail: zadyмова@colloid.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 07.02.2023 г.

После доработки 04.03.2023 г.

Принята к публикации 07.03.2023 г.

Получены наноэмульсии (НЭ) простого состава, в которых полиоксиэтилен (4) лауриловый эфир (Бридж L4, Бр-4) является дисперсной фазой и стабилизатором, а вода – дисперсионной средой. Изучены свойства НЭ: распределение частиц по размерам, солюбилизационная емкость и транспортные свойства по отношению к липофильному биоциду основанию хлоргексидина (ХГ). Подтверждена агрегативная устойчивость НЭ в течение длительного времени (месяцы) и эффективный массоперенос ХГ частицами дисперсной фазы НЭ в водной среде. Обнаружен уникальный эффект самопроизвольного уменьшения размеров капель НЭ при солюбилизации ХГ, при этом их средний диаметр уменьшается с 52 ± 6 до 19 ± 3 нм. Причиной эффекта является образование на поверхности капель комплексов между молекулами Бр-4 и ХГ, которые лучше растворимы в воде, нежели Бр-4. Молекулы Бридж L4, вошедшие в состав комплексов, переносятся с поверхности капель в дисперсионную среду, что и приводит к уменьшению размеров. Комплексообразование происходит за счет образования множественных водородных связей $N \cdots H \cdots O$. В полиоксиэтилированном слое капель Бр-4 локализовано от 84 до 96% солюбилизированного в НЭ биоцида, что также обусловлено H-связями.

Ключевые слова: прямые наноэмульсии, Бридж L4, основание хлоргексидина, солюбилизация, агрегативная устойчивость, транспортные свойства, водородные связи

DOI: 10.31857/S0023291223600074, **EDN:** ZOGCMN

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время вследствие возрастающей резистентности патогенных микроорганизмов, а также острой необходимости профилактики вирусных и бактериальных инфекций заметно возрос интерес к препаратам, обладающим антисептическими свойствами. Известны два основных типа действия антисептиков: бактериостатическое (ингибирование размножения патогена) и бактерицидное (разрушение клеточных мембран микроорганизмов и их уничтожение) [1]. Одним из основных направлений фармацевтического дизайна в последние десятилетия является разработка наноэмульсий (НЭ) с широким спектром антимикробной активности в отношении бактерий, оболочечных вирусов, грибов и спор [2]. Наноэмульсии убивают патогены, взаимодействуя с их мембранами, что значительно снижает вероятность появления резистентных штаммов [2].

Особый интерес представляют прямые наноэмульсии (НЭ), их отличает кинетическая стабильность в течение длительного времени, способность солюбилизировать липофильные целевые компо-

ненты и эффективно проникать через биологические мембраны [3, 4]. Наноэмульсии являются дисперсными системами типа жидкость/жидкость со средним диаметром (d_{cp}) частиц в диапазоне от 10 до 200 нм и узким распределением по размерам, длительное время сохраняющими метастабильное (квазиравновесное) состояние [5–7]. Для НЭ характерны оптическая прозрачность или незначительная опалесценция, пониженная вязкость и высокоразвитая межфазная поверхность.

Для получения наноэмульсий с антисептической активностью используются различные подходы:

1. Применение бактерицидных эфирных масел в качестве дисперсной фазы НЭ;
2. Использование в качестве эмульгаторов катионных ПАВ с антисептическим действием;
3. Солюбилизация биоцидов в прямых НЭ.

Первый подход проиллюстрирован в работах [8–15], где представлены составы и свойства НЭ, перечень патогенных микроорганизмов, относительно которых подтверждено бактерицидное действие.

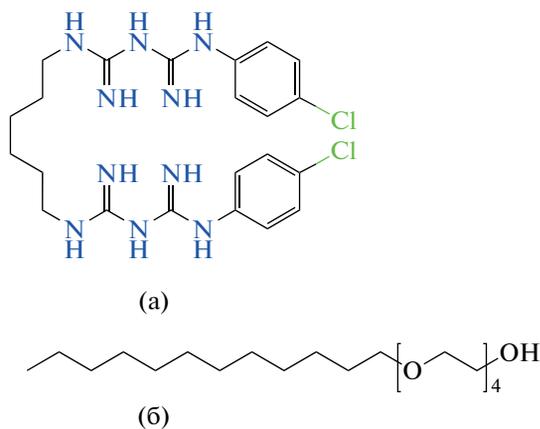


Рис. 1. Структурные формулы основания хлоргексидина (а) и Бридж L4 (б).

Эффективность применения катионных ПАВ в составе НЭ с антисептическими свойствами отражена в исследованиях [16–20]. Например, на основе бинарных композиций Твин 20 + бензалконий хлорид и Плюроник F127 + цетилпиридиний хлорид разработаны НЭ для местного противомикробного лечения ожоговых ран [18]. В качестве дисперсной фазы НЭ использовалось рафинированное соевое масло, водная дисперсионная среда содержала этиловый спирт и хелатирующий агент (ЭДТА). Показано, что при применении НЭ значительно снижается рост грамположительных и грамотрицательных бактерий в ожоговых ранах и наблюдается противовоспалительный эффект [18]. В работе [19] при использовании смеси неионогенного и катионного ПАВ (Твин 20 + хлорид бензалкония) в качестве стабилизаторов методом гомогенизации приготовлена НЭ, проявляющая антимикробную активность относительно золотистого стафилококка (резистентного к метициллину) в опытах *in vitro* на инфицированных образцах кожи мышей и свиней. При этом в качестве дисперсной фазы НЭ применялось соевое масло, а водная дисперсионная среда содержала глицерин и ЭДТА [19].

Третий подход к разработке НЭ масло/вода с антисептическими свойствами представлен публикациями [21–23]. Например, в работе [23] липофильное противовоспалительное, анальгезирующее и антисептическое вещество (цитраль) было солюбилизировано в дисперсной фазе НЭ, которая состояла из триацилглицерида средней длины цепи с незначительной добавкой ундекана, а водная дисперсионная среда представляла собой буферный раствор (лимонная кислота/цитрат натрия, рН 3.0). В качестве стабилизатора разработанной прямой НЭ использовали смесь Твин 20 и желатина (1 : 3, мас.). Полученные НЭ оставались стабильными в течение 14 дней при температуре хранения 30°C [23].

Несмотря на очевидные достоинства НЭ в качестве носителей липофильных антисептических веществ, общим недостатком описанных наноэмульсий является сложный многокомпонентный состав, и зачастую, высокие концентрации стабилизаторов или их смесей. При этом в литературе практически отсутствуют сведения о НЭ простого состава.

Наноэмульсии, где Твин 85 (немицеллообразующее липофильное полиоксиэтилированное неионогенное ПАВ (НПАВ)) выступает одновременно в роли дисперсной фазы и стабилизатора, впервые были получены в работах [24, 25]. Показано, что при определенных условиях Твин 85 диспергируется в воде с образованием агрегативно устойчивых в течение длительного времени НЭ. Обнаружено, что наноразмерные капли Твин 85 являются эффективными носителями липофильных веществ (антисептика основания хлоргексидина (ХГ) [24] и гипотензивного лекарственного вещества фелодипина [25]) в водной среде. Для НЭ с солюбилизированным ХГ подтверждена высокая антимикробная активность по отношению к *Staphylococcus aureus* [24]. Поскольку данный подход является новым, возникла необходимость проверки гипотезы об универсальности немицеллообразующих полиоксиэтилированных НПАВ с гидрофильно-липофильным балансом (ГЛБ) в диапазоне от 9 до 11 в качестве базиса универсальных наноразмерных носителей липофильных антисептических веществ в водной среде.

Целью данной работы стало изучение коллоидно-химических свойств полиоксиэтилен (4) лаурилового эфира (Бридж L4, Бр-4) и получение прямых наноэмульсий на его основе для инкорпорирования липофильного антисептического вещества.

ЭСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

Хлоргексидин в форме основания (ХГ – 1,1'-гексаметилен-бис[5-(4-хлорфенил)бигуанидин]) был выбран в качестве липофильного антисептического вещества. Молекулярная масса ХГ составляет 505.45 Да, температура плавления – $134 \pm 2^\circ\text{C}$, плотность – $1.07 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$ (25°C), растворимость в воде – $1.81 \times 10^{-4} \text{ М}$ [24]. Структурная формула ХГ приведена на рис. 1а. В работе использовался препарат фирмы “Medichem” (Испания) со степенью чистоты 99%.

Полиоксиэтилен (4) лауриловый эфир (Бридж L4, Бр-4) является немицеллообразующим в водной среде липофильным НПАВ (ГЛБ = 9), которое при комнатной температуре находится в жидком агрегатном состоянии и легко диспергируется в водной среде, что послужило основанием его выбора в качестве дисперсной фазы прямых наноэмульсий. Использовали Бр-4 от фирмы “Sigma Aldrich” (США), его плотность равна 950 кг/м^3

(25°C), молекулярная масса ~ 362 Да. Данные о растворимости в воде и другие важнейшие коллоидно-химические характеристики в литературе отсутствуют. Структурная формула Бр-4 приведена на рис. 16.

Для приготовления растворов и прямых НЭ использовали дистиллированную воду с удельной электропроводностью 1.5 мкСм/см (22°C).

Полиэтиленгликоль 400 (ПЭГ400) марки “для синтеза” от фирмы “Merck” (Германия) и *n*-пропиловый спирт марки “х.ч.” от “Sigma Aldrich” (США) использовали без дополнительной очистки.

Методы исследования

- Метод турбидиметрии основан на явлении рассеяния света коллоидными частицами, находящимися в дисперсионной среде. Если исследуемое вещество бесцветно, то в видимой области спектра (при длине волны $\lambda \geq 400$ нм) для его истинных растворов оптическая плотность будет равна нулю. При увеличении концентрации вещества сверх его растворимости и появлении частиц оптическая плотность (A) будет возрастать вследствие рассеяния света. Методика прецизионной турбидиметрии для определения растворимости в воде липофильных НПАВ была разработана и подробно описана в работе [26]. Эта методика основана на анализе спектров $A(\lambda)$ для серии предельно разбавленных прямых эмульсий НПАВ с известными молярными концентрациями. При выбранной в видимой области спектра длине волны ($\lambda = \text{const}$) оптическая плотность линейно зависит от молярной концентрации НПАВ и описывается уравнением $A = -\alpha + \beta C$ (где α и β – положительные численные коэффициенты). Экстраполяция данной линейной зависимости $A(C)$ к нулевому значению оптической плотности дает значение растворимости НПАВ в воде:

$$S = C_{(A \rightarrow 0)} = \alpha/\beta. \quad (1)$$

Значения S определяют для нескольких выбранных длин волн и вычисляют среднее значение растворимости НПАВ для данного времени t . Этот метод позволяет исследовать кинетику растворения. Измерения повторяют через определенные промежутки времени вплоть до установления равновесного значения растворимости.

Спектры $A(\lambda)$ в диапазоне $\lambda = 200\text{--}800$ нм регистрировали (относительно воды) с помощью одноручного спектрофотометра Agilent 8453 (США). Для измерений использовались кварцевые кюветы толщиной 1 см. Точность определения оптической плотности составляла $\pm 1 \times 10^{-4}$.

- Тензиометрия. При измерении межфазного натяжения (σ) на границе раздела Бридж L4/вода методом висящей капли использовали горизонтальный микроскоп со встроенной цифровой ви-

деокамерой DCM-130. Методика основана на анализе изображения капли с помощью программы Drop Shape Analysis (Kruss), базирующейся на численном интегрировании уравнения Юнга–Лапласа, что обеспечивает точность измерений межфазного натяжения ± 0.1 мН/м.

- Дисперсность наноэмульсий исследовали методом динамического рассеяния света на высокоскоростном анализаторе Zetatrac™ NPA152 (Microtrac Inc., Nikkiso), использующем запатентованные алгоритмы обработки спектра мощности доплеровских сдвигов при броуновском движении частиц [27]. Диапазон измерения размеров составляет от 0.8 нм до 6.5 мкм. В качестве источника когерентного монохроматического излучения используется лазерный диод с длиной волны 780 нм. Управление анализатором и обработка результатов производится с помощью программного обеспечения Microtrac FLEX. Измерения проводили без предварительного разбавления НЭ. В качестве образца сравнения использовали воду, поскольку она является дисперсионной средой наноэмульсий. Опыты повторяли не менее трех раз для каждого времени хранения НЭ. Получали дифференциальные кривые распределения по размерам, характеризующие объемную долю (или об. %) частиц каждого диаметра.

- УФ-спектроскопия использовалась для определения растворимости (солюбилизации) основания хлоргексидина в НЭ. Наноэмульсии насыщали ХГ, периодически через определенные промежутки времени отбирали пробы наноэмульсии над осадком ХГ, фильтровали и разбавляли *n*-пропиловым спиртом, который хорошо растворяет ХГ. Для растворов ХГ в *n*-пропиловом спирте известны длина волны, соответствующая максимуму поглощения ($\lambda_{\text{max}} = 261$ нм), и молярный коэффициент экстинкции ($E_{261} = 35357 \pm 60 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) [24]. Спектры поглощения разбавленных проб фиксировали относительно НЭ такого же состава (но без ХГ) при одинаковом разбавлении *n*-пропиловым спиртом. Растворимость $S_{\text{ХГ}}$ рассчитывали по формуле:

$$S_{\text{ХГ}} = \frac{A_{261}}{E_{261}} \times P, \quad (2)$$

где A_{261} – оптическая плотность, соответствующая максимуму поглощения ХГ в *n*-пропиловом спирте; P – разбавление пробы.

Измерения проводили вплоть до установления равновесных значений $S_{\text{ХГ}}$. Спектрофотометр и кварцевые кюветы аналогичны приведенным выше (см. метод турбидиметрии).

- Исследование массопереноса солюбилизированного ХГ проводили с помощью диффузионной ячейки Франца, состоящей из донорной и акцепторной частей с расположенным между ними отверстием, на которое помещают мембрану. Размер пор мембраны должен заметно превы-

шать размер наноносителей, чтобы скорость массопереноса не лимитировалась свойствами мембраны. В работе использована мембрана MF-Millipore из биологически инертной смеси эфиров целлюлозы (диаметр пор – 0.8 мкм, толщина – 150 мкм и пористость – 75%). Известные объемы образца и приемной среды помещали соответственно в донорную и акцепторную части ячейки Франца. Водный раствор ПЭГ400 (12.5 мас. %) был выбран в качестве приемной среды, поскольку растворяет ХГ в 33 раза больше, чем вода [24]. Пробы приемной среды отбирали через определенные промежутки времени, разбавляли *n*-пропиловым спиртом, для которого известен молярный коэффициент экстинкции ХГ, и переносили в спектрофотометрическую кювету. После отбора пробы в акцепторную часть ячейки Франца добавляли приемную среду в том же объеме. Отобранное количество ХГ, содержащееся в пробе (мкг), учитывали при расчетах. В качестве образца сравнения при спектрофотометрических измерениях использовали приемную среду, разбавленную *n*-пропиловым спиртом в такое же число раз, что и проба образца.

Количество ХГ, перенесенное через единицу площади мембраны за время t , рассчитывали по формуле:

$$Q = \frac{C_{\text{ХГ}}V}{a_0}, \quad (3)$$

где $C_{\text{ХГ}}$ – концентрация ХГ (мкг/см³) в приемной среде на момент времени t , рассчитанная по уравнению 2; V – объем приемной среды (7.4 см³) и a_0 – площадь, через которую идет диффузия, равная площади отверстия ячейки Франца (0.71 см²).

- Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Размеры частиц дисперсной фазы НЭ определяли с помощью просвечивающего электронного микроскопа Leo 912 AB Omega. При подготовке образца для исследования каплю НЭ наносили на медную сеточку диаметром 3.05 мм, покрытую тонкой полимерной пленкой, подвергали сушке на воздухе в течение нескольких минут. Далее контрастировали 2% водным раствором фосфорновольфрамовой кислоты $\text{H}_3[\text{P}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и высушивали в течение 3–5 мин. Толщина образца на просвет не превышала 0.5 мкм. Изображения частиц были получены с разрешением до 100 нм. При помощи встроенного программного обеспечения измеряли необходимые параметры наночастиц.

- Наноэмульсии Бридж L4 в воде получали с помощью ультразвукового диспергатора УЗДН (Россия) на частоте 22 кГц. К точным навескам Бр-4 добавляли известные объемы воды. С учетом плотности Бр-4 рассчитывали его молярные концентрации в НЭ. Найден оптимальный режим диспергирования: трехкратное ультразвуко-

вое воздействие (каждое в течение 15 с), чередующееся с паузами (по 5 мин) в условиях охлаждения.

- Для оценки эффективности наноэмульсий Бридж L4 в качестве носителей липофильного антисептического вещества их насыщали ХГ. Процедура заключалась в следующем: в НЭ добавляли ХГ таким образом, чтобы всегда присутствовало небольшое количество его осадка, образцы хранили в защищенном от света месте при периодическом осторожном перемешивании с помощью магнитной мешалки. Через определенные промежутки времени аккуратно отбирали пробы над осадком, фильтровали их через фильтры “Millipore” с диаметром пор 0.8 мкм с использованием одноразовых игл и шприцов. В течение нескольких месяцев систематически проводили дисперсионный анализ, а также исследовали кинетику растворения ХГ.

Во всех случаях исследования проводили при комнатной температуре $23 \pm 2^\circ\text{C}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Растворимость Бридж L4 в воде была определена методом прецизионной турбидиметрии. При ультразвуковом диспергировании получали базовую НЭ ($C_{\text{Бр-4}} = 30.22$ мМ), которую хранили в течение 2-х недель для достижения равновесных значений растворимости Бр-4 в водной дисперсионной среде. Наноэмульсия была агрегативно устойчива, о чем свидетельствует неизменность распределения частиц по размерам и постоянство среднего диаметра частиц ($d_{\text{ср}} \approx 60$ нм) в течение всего периода наблюдения. При разбавлении водой исходной НЭ готовили серию наноэмульсий с различной концентрацией Бридж L4 ($C_{\text{Бр-4}} = (6.28 - 35.61) \times 10^{-2}$ мМ), для которых регистрировали спектры $A(\lambda)$ в широком диапазоне длин волн 200 – 800 нм (рис. 2). Из спектров $A(\lambda)$ при выбранных длинах волн (400, 420 и 450 нм) получены линейные зависимости $A(C_{\text{Бр-4}})$, представленные на рис. 3. На основе численных коэффициентов линейных уравнений, описывающих эти зависимости (рис. 3), была определена растворимость Бридж L4 в воде $S_{\text{Бр-4}} = (2.8 \pm 0.2) \times 10^{-2}$ мМ.

Для определения межфазного натяжения (σ) на границе раздела фаз Бридж L4/вода был применен метод висящей капли. Поскольку плотность воды превышает плотность Бр-4, воду помещали в капилляр, кончик которого находился в масляной фазе (Бр-4). На кончике капилляра формировался столбик воды, а не капля, поэтому оказалась возможна лишь приближенная оценка межфазного натяжения. Форма “столбика” может быть аппроксимирована цилиндром, основание которого имеет радиус, равный радиусу капилляра (r), а его нижний конец представляет собой полусферу с радиусом, соответственно равным радиусу капилляра (рис. 4). При этом силы межфаз-

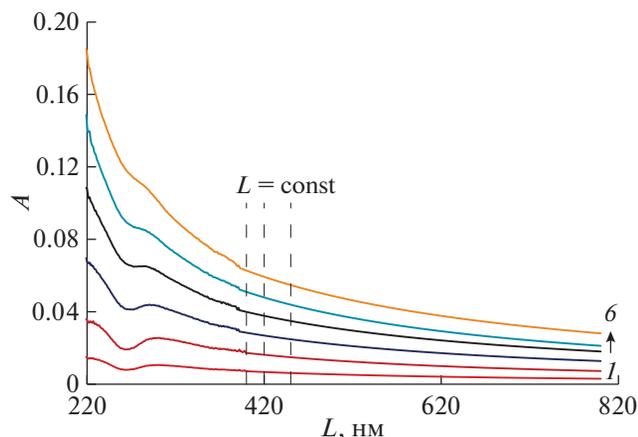


Рис. 2. Спектры $A(\lambda)$ для наноэмульсий Бридж L4 с различными его концентрациями (через 14 дней): 1 – 0.063; 2 – 0.124; 3 – 0.184; 4 – 0.243; 5 – 0.300 и 6 – 0.356 мМ.

ного натяжения компенсируют вес “водного цилиндрика” (с учетом силы Архимеда) в течение нескольких минут, что позволяет записать следующее соотношение:

$$2\pi r\sigma \approx V_w \Delta \rho g, \quad (4)$$

где $\Delta \rho$ – разность плотностей воды и Бр-4, равная 46.9 кг/м^3 ; g – ускорение свободного падения (9.81 м/с^2); V_w – объем “столбика” воды, удерживаемого на кончике капилляра ($V_w = \pi r^2 l - \pi r^3/3$). По нашим данным $r = 7.5 \times 10^{-4} \text{ м}$, $l = 1.2 \times 10^{-2} \text{ м}$, а $V_w = 2.1 \times 10^{-8} \text{ м}^3$. Рассчитанное из уравнения (4) значение межфазного натяжения на границе раздела фаз Бридж L4/вода составляет $\sim 2.0 \times 10^{-3} \text{ Н/м}$.

В работе были получены наноэмульсии с различным содержанием Бридж L4 ($C_{\text{Бр-4}}$ варьировали от 55.5 до 193.5 мМ). Поскольку растворимость Бр-4 в воде пренебрежимо мала по сравнению с исследованными концентрациями Бр-4, можно считать, что они соответствуют концентрации данного НПАВ в дисперсном состоянии. В течение всего времени наблюдения (4 мес.) эти НЭ сохраняли практически неизменными средний размер частиц ($d_{\text{ср}} = 52 \pm 6 \text{ нм}$) и мономодальное узкое распределение частиц по размерам (индекс полидисперсности (ИПД) равен 0.078 ± 0.010). На рис. 5 в качестве примера приведены дифференциальные кривые распределения частиц по размерам для НЭ ($C_{\text{Бр-4}} = 84.1 \text{ мМ}$) при различных временах хранения.

Дисперсионный анализ для НЭ, представленный в табулированной форме, содержит данные о вкладах (W_i , об. %) каждой фракции с частицами определенного диаметра (d_i) в общий объем дисперсной фазы. С учетом сферической формы капель НЭ суммарная площадь поверхности дисперсной фазы массой m может быть выражена следующим образом:

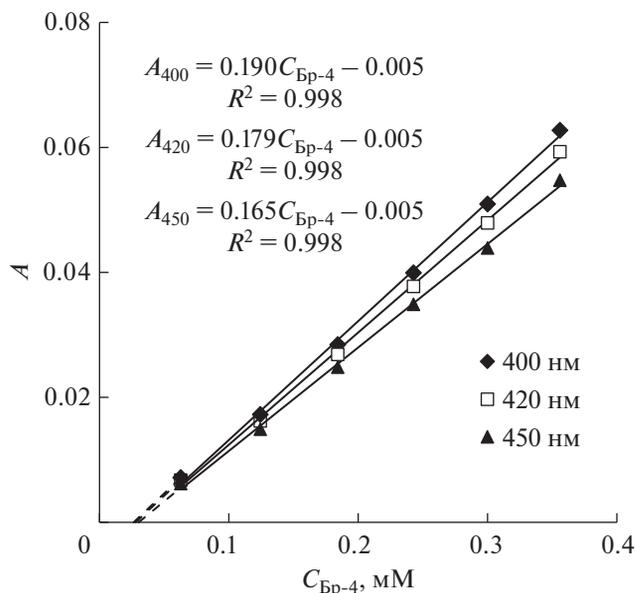


Рис. 3. Зависимости оптической плотности предельно разбавленных прямых наноэмульсий Бридж L4 от его концентрации при длинах волн 400, 420 и 450 нм.

$$S_{\Sigma} = \frac{6m}{100\rho} \sum_i (W_i/d_i), \quad (5)$$

где масса m выражена в г, плотность вещества дисперсной фазы ρ – в г/м^3 , а диаметр капель d_i – в м.

На основе данных дисперсионного анализа при нормировании на единицу массы дисперсной фазы ($m = 1 \text{ г}$) из уравнения (5) рассчитывали удельную поверхность ($S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$) полученных наноэмульсий Бридж L4, которая во всех случаях в среднем составила $S_{\text{уд}} = 121 \pm 10 \text{ м}^2/\text{г}$. Независимость величины $S_{\text{уд}}$ от концентрации Бридж L4 и от времени хранения свидетельствует об агрегативной устойчивости полученных наноэмульсий, которая, по-видимому, обусловлена низкой растворимостью вещества дисперсной фазы (т.е. Бридж L4) в воде, что ингибирует изотермическую перегонку. Кроме того, достаточно малое межфазное натяжение на границе раздела Бр-4/вода способствует устойчивости этих НЭ к коагуляции, а значит и к коалесценции. При этом усредненная площадь поверхности дисперсной фазы наноэмульсий в расчете на 1 л НЭ (S^* , $\text{м}^2/\text{л}$) линейно зависит от концентрации Бр-4 ($S^* = 50.1 C_{\text{Бр-4}} - 663.2$; $R^2 = 0.998$).

Таким образом, прямые наноэмульсии Бридж L4 находятся в неизменном метастабильном (квазиравновесном) состоянии в течение длительного времени, что позволяет классифицировать их как псевдолиофильные дисперсные системы [28]. При этом поверхность капель экранирована гидрофильными полиоксиэтилированными цепями молекул Бр-4, что обеспечивает сглаживание разности полярностей между дисперсной фазой и дисперси-

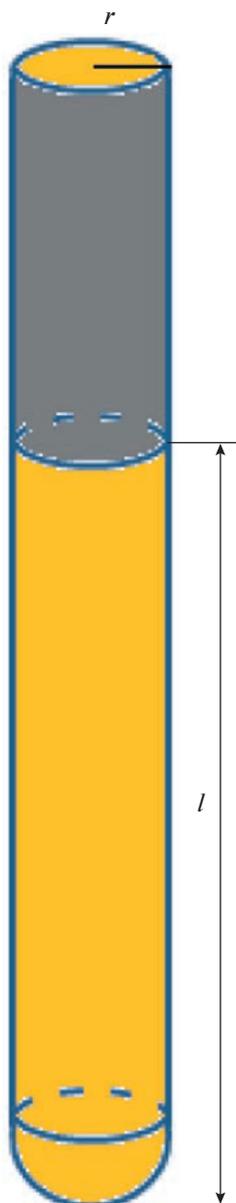


Рис. 4. Аппроксимация формы “столбика” воды, удерживающегося на кончике капилляра при измерении межфазного натяжения на границе раздела Бридж L4/вода.

онной средой и снижает межфазную энергию. Полученные двухкомпонентные НЭ, в которых Бридж L4 выполняет функции дисперсной фазы и стабилизатора, характеризуются высокоразвитой межфазной поверхностью, площадь которой можно целенаправленно регулировать, варьируя концентрацию Бр-4.

Результаты дисперсионного анализа для НЭ с солюбилизированным ХГ, полученные при различных временах хранения, подтверждают их агрегативную устойчивость. Иллюстрацией, например, служит рис. 6, на котором приведены дифферен-

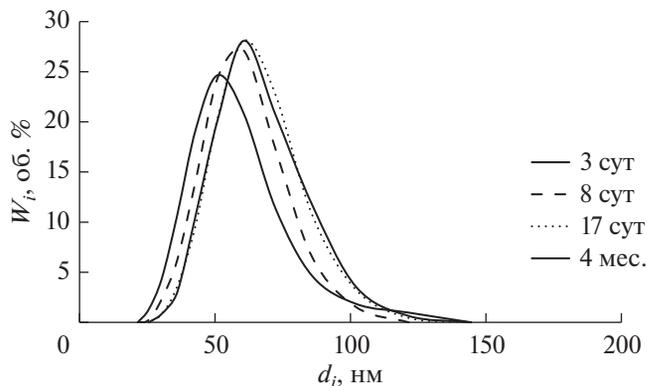


Рис. 5. Дифференциальные кривые распределения частиц по размерам наноэмульсии Бридж L4 ($C_{\text{Бр-4}} = 84.1 \text{ мМ}$) при различных временах хранения (время указано в легенде).

циальные кривые распределения частиц по размерам для НЭ ($C_{\text{Бр-4}} = 166.8 \text{ мМ}$) с ХГ при варьировании времени хранения от 3 суток до 1 мес. Кроме того, для всех НЭ с солюбилизированным ХГ значения среднего диаметра частиц и удельной поверхности ($d_{\text{ср}} = 19 \pm 3 \text{ нм}$ и $S_{\text{уд}} = 324 \pm 35 \text{ м}^2/\text{г}$), а также мономодальный узкий характер распределения по размерам (ИПД = 0.089 ± 0.012) не зависят от времени. При этом зависимость площади межфазной поверхности S^* ($\text{м}^2/\text{л}$ НЭ) линейно возрастает с увеличением концентрации Бридж L4: $S^* = 112.3C_{\text{Бр-4}} - 144.4$ (где $C_{\text{Бр-4}}$ выражена в мМ). Таким образом, наноэмульсии Бр-4 с солюбилизированным ХГ также можно отнести к квазиравновесным системам.

Растворимость (солюбилизация) ХГ во времени в наноэмульсиях с различным содержанием Бридж L4 была исследована методом УФ-спектроскопии. В качестве примера на рис. 7 приведены спектры поглощения ХГ в пробах НЭ различных концентраций через 14 сут, что соответствует условиям равновесия. Как упомянуто выше, пробы НЭ с ХГ разбавляли *n*-пропиловым спиртом. Зависимость растворимости основания хлоргексидина в НЭ от концентрации Бр-4 является линейной: $S_{\text{ХГ}} = 0.033C_{\text{Бр-4}} + 0.127$ (рис. 8). Линейность данной функции подтверждает аналогию с солюбилизацией липофильных веществ в водных мицеллярных растворах ПАВ [29]. Линейность изотермы солюбилизации наблюдается в широком интервале концентраций ПАВ, при этом солюбилизационная емкость (СЕ) мицелл относительно солюбилизата, характеризуемая отношением числа молей солюбилизата к числу молей ПАВ, находящегося в мицеллярной форме, определяется тангенсом угла наклона изотермы к оси концентраций (т.е. равна соответствующему численному коэффициенту линейного уравнения) [30, 31]. Обнаруженная аналогия позволяет опреде-

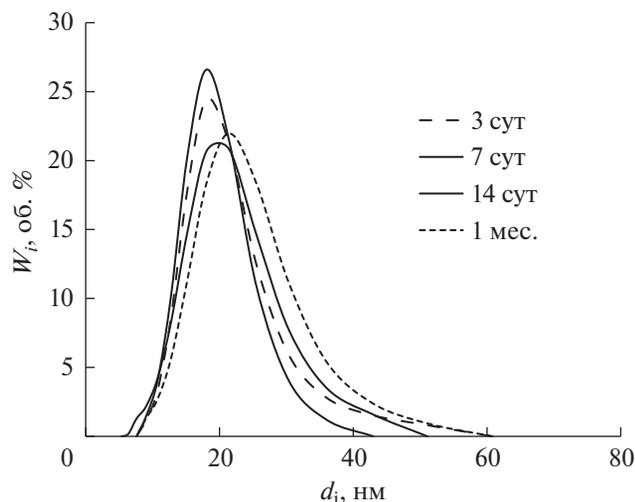


Рис. 6. Дифференциальные кривые распределения частиц по размерам для наноэмульсий Бридж L4 ($C_{\text{Бр-4}} = 166.8$ мМ) с ХГ при различных временах хранения (время указано в легенде).

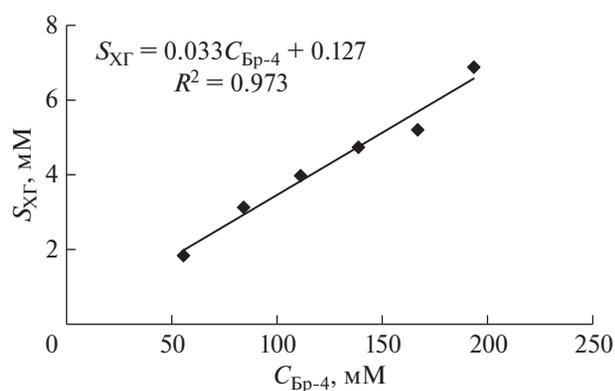


Рис. 8. Квазиравновесная изотерма солюбилизации основания хлоргексидина в наноэмульсиях Бридж L4 при 22°C.

лить солюбилизационную емкость наноэмульсий относительно ХГ: $SE = 0.033 \pm 0.001$ моль ХГ/моль Бр-4 (рис. 8). Для исследованного интервала концентраций Бридж L4 растворимость ХГ в наноэмульсиях по сравнению с его растворимостью в воде возрастает в 10–38 раз.

Показано, что солюбилизация ХГ линейно возрастает с увеличением площади поверхности дисперсной фазы НЭ Бридж L4 (рис. 9), вследствие чего можно предположить, что ХГ локализован на поверхности капель НЭ. Подтверждает эту гипотезу также то, что Бридж L4 является не только дисперсной фазой, но и стабилизатором разработанных прямых НЭ и его гидрофильные полиоксиэтилированные цепи находятся на поверхности капель, при этом в каждой цепи содержится 5 атомов кислорода, способных служить акцепторами

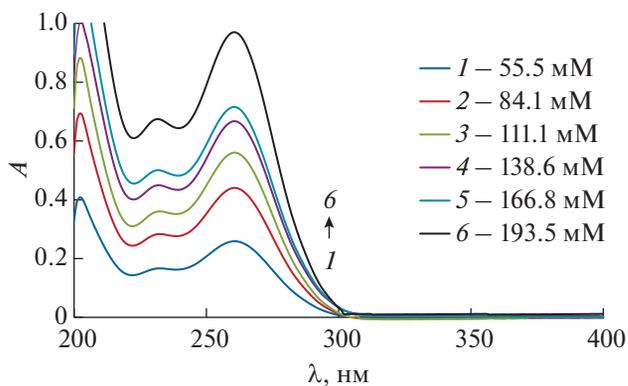


Рис. 7. Спектры поглощения для определения растворимости ХГ в наноэмульсиях Бридж L4 различных концентраций через 14 сут. Значения $C_{\text{Бр-4}}$ приведены в легенде. Пробы разбавляли *n*-пропиловым спиртом в 251 раз.

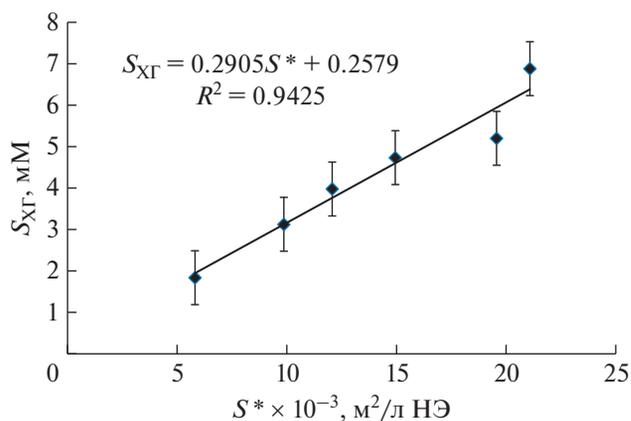


Рис. 9. Зависимость растворимости (солюбилизации) ХГ от площади поверхности дисперсной фазы наноэмульсий Бридж L4 (в расчете на 1 л НЭ).

протонов при формировании водородных связей [32]. Кроме того, молекула ХГ содержит 6 имино-групп, которые являются донорами протона при формировании водородных связей [33]. Таким образом, каждая солюбилизированная в НЭ молекула ХГ может удерживаться во внешнем полиоксиэтилированном слое, окружающем капли наноэмульсий, за счет формирования множественных водородных связей $N \cdots H \cdots O$.

Важно подчеркнуть, что солюбилизация ХГ приводит к заметному уменьшению размеров капель НЭ, это иллюстрирует рис. 10, на котором сопоставлены дифференциальные кривые распределения частиц по размерам НЭ Бридж L4 ($C_{\text{Бр-4}} = 166.8$ мМ) с ХГ и без него при одинаковом времени хранения. Аналогичные результаты были полу-

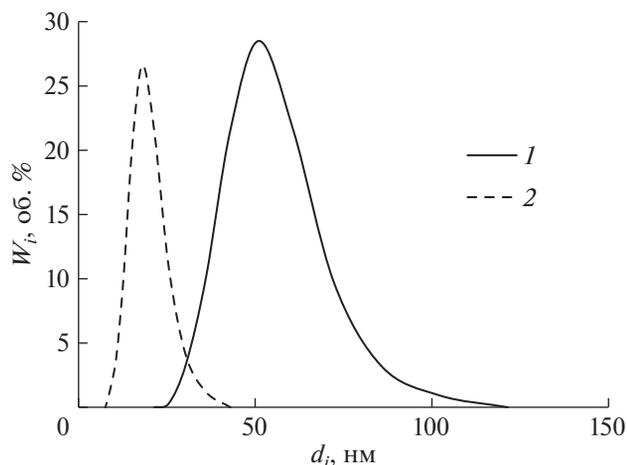


Рис. 10. Дифференциальные кривые распределения частиц по размерам наноэмульсий Бридж L4 ($C_{\text{Бр-4}} = 166.8 \text{ мМ}$) без ХГ (1) и с инкорпорированным ХГ (2) через 7 сут.

чены для всех исследованных НЭ ($C_{\text{Бр-4}} = 55.5\text{--}193.5 \text{ мМ}$). При этом значение среднего диаметра частиц дисперсной фазы уменьшается примерно в 2.7 раза, а удельная поверхность наноэмульсии $S_{\text{уд}}$ соответственно возрастает в 2.7 раза. Это очень неожиданный результат. Как правило, введение липофильных добавок в прямые наноэмульсии приводит к ухудшению их агрегативной устойчивости и, следовательно, к увеличению размеров капель.

Для подтверждения наблюдаемого нами неожиданного эффекта уменьшения размеров частиц НЭ при солюбилизации биоцида наноэмульсия Бридж L4 ($C_{\text{Бр-4}} = 166.8 \text{ мМ}$) с ХГ была исследована методом ПЭМ. Результаты ПЭМ представлены на рис. 11 и находятся в соответствии с данными дисперсионного анализа.

Причиной наблюдаемого эффекта, на наш взгляд, может быть формирование на поверхности частиц НЭ комплекса между молекулами Бр-4 и ХГ, который лучше растворим в воде, нежели вещество дисперсной фазы (Бр-4). Действительно, в дисперсионной среде вследствие малых концентраций обоих компонентов образования комплекса не происходит, тогда как на поверхности капель НЭ, где сконцентрированы оксиэтильные группы Бр-4 и солюбилизированный ХГ, формирование комплекса за счет Н-связей весьма вероятно. В данном случае оказывается уместной аналогия с мицеллярным и микроэмульсионным катализом, когда концентрирование компонентов в частицах дисперсной фазы обеспечивает протекание химических реакций. Поскольку в дисперсионной среде комплексов нет, будет происходить их массоперенос с поверхности капель в дисперсионную среду (по градиенту химического потенциа-

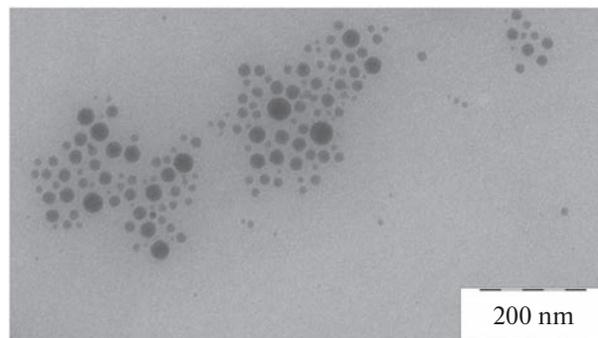


Рис. 11. Микрофотография наноэмульсии Бридж L4 ($C_{\text{Бр-4}} = 166.8 \text{ мМ}$) с ХГ, полученная методом ПЭМ через 1 мес. хранения.

ла) вплоть до установления равновесия. Если комплекс лучше растворим в водной среде по сравнению с Бридж L4, то некоторое количество его молекул в составе комплекса будет переходить с поверхности дисперсной фазы в дисперсионную среду, что и приведет к уменьшению размеров частиц НЭ.

При оценке вероятного состава комплекса необходимо учитывать структурные особенности молекул ХГ и Бр-4:

- Молекула ХГ имеет симметричное строение, содержит две полярные бигуанидиновые группы (рис. 1а), топографическая площадь каждой группы составляет $\sim 0.89 \text{ нм}^2$ [33].
- Молекула Бр-4 характеризуется дифильным строением (рис. 1б), топографическая площадь полярной полиоксиэтилированной части молекулы равна $\sim 0.57 \text{ нм}^2$ [34].

Поскольку только полярные участки молекул Бридж L4 и ХГ способны формировать водородные связи, приводящие к комплексообразованию, учет размеров полярных участков и структуры молекул обоих типов позволяет предположить, что комплекс может состоять из 2-х молекул НПАВ и молекулы биоцида (2Бр-4:1ХГ) или же из молекулы НПАВ и молекулы ХГ (1Бр-4:1ХГ). Растворимость данных комплексов в водной дисперсионной среде ($S_{\text{к}}$) может быть примерно оценена, исходя из аддитивности вкладов компонентов, входящих в их состав:

$$S_{\text{к}} = X_{\text{Бр-4}}S_{\text{Бр-4}} + X_{\text{ХГ}}S_{\text{ХГ}}, \quad (6)$$

где $S_{\text{Бр-4}}$ и $S_{\text{ХГ}}$, — соответственно, молярная растворимость Бридж L4 и ХГ в воде, $X_{\text{Бр-4}}$ и $X_{\text{ХГ}}$ — массовые доли компонентов в комплексе.

Для комплекса 2Бр-4:1ХГ, по нашим расчетам, $X_{\text{Бр-4}} = 0.59$ и $X_{\text{ХГ}} = 0.41$, а для комплекса 1Бр-4:1ХГ — $X_{\text{Бр-4}} = 0.42$ и $X_{\text{ХГ}} = 0.58$. Расчеты по уравнению (6) показали, что $S_{\text{к}}$ для комплексов составов 2Бр-4:1ХГ и 1Бр-4:1ХГ, соответственно,

составляет 9.09×10^{-5} и 1.17×10^{-4} М. Поскольку количество комплексов каждого состава невозможно оценить, а полученные значения S_k различаются лишь на $\pm 12.5\%$, то целесообразно растворимость комплексов в воде приближенно принять равной среднему значению $S_k \approx (1.04 \pm 0.13) \times 10^{-4}$ М, что в ~ 3.7 раза превышает растворимость Бр-4 в воде.

Следует отметить, что ХГ присутствует в дисперсионной среде НЭ как в виде индивидуальных молекул, так и в виде комплексов с молекулами Бридж L4. Поэтому растворимость ХГ в дисперсионной среде ($S_{дс}$) является суммой растворимостей в воде обеих форм данного биоцида и составляет 2.85×10^{-4} М. С учетом значения $S_{дс}$ и данных о растворимости ХГ в наноэмульсиях (рис. 8) можно утверждать, что от 84 до 96% биоцида локализовано в полиоксиэтилированном слое капель (по сути, адсорбировано). Адсорбция ХГ на поверхности наноносителей может быть оценена из следующего соотношения:

$$\Gamma \approx \frac{(S_{ХГ} - S_{дс})}{S^*} \quad (7)$$

Значения адсорбции ХГ на поверхности капель НЭ, рассчитанные для всех исследованных концентраций Бридж L4, приведены в таблице 1, из которой следует, что значения Γ совпадают с точностью $\pm 6.9\%$, при этом среднее значение адсорбции ХГ составило $(2.9 \pm 0.2) \times 10^{-7}$ моль/м².

Полученные результаты подтверждают нашу гипотезу о механизме самопроизвольного уменьшения размеров капель НЭ при солиubilизации ХГ, когда исключительно на поверхности капель формируются комплексы Бр-4:биоцид, более растворимые в воде по сравнению с Бр-4, и происходит их массоперенос в водную фазу вплоть до установления адсорбционного равновесия.

Кинетика массопереноса основания хлоргексидина частицами дисперсной фазы НЭ ($C_{Бр-4} = 166.8$ мМ) изучалась методом УФ-спектроскопии с использованием диффузионной ячейки Франца. Концентрацию ХГ ($C_{ХГ}$) в приемной среде для разных значений t оценивали из уравнения (2) на основе спектров поглощения, приведенных на рис. 12а, 12б. Установлено, что уже через 1 ч $C_{ХГ} = 30.5$ мкг/см³, что превышает минимальную ингибирующую концентрацию (МИК), которая в случае ХГ для широкого круга патогенных микроорганизмов составляет от 1 до 20 мкг/см³ [35].

На основе уравнения 3 рассчитывали количество ХГ, перенесенное наноразмерными каплями Бр-4 через единицу площади мембраны при различных значениях времени. Кинетика массопереноса ХГ представлена на рис. 13, из которого видно, что на зависимости $Q(t)$ можно выделить

Таблица 1. Значения адсорбции ХГ на поверхности капель НЭ с различными концентрациями Бридж L4

$C_{Бр-4} \times 10^3, \text{ М}$	$\Gamma \times 10^7, \text{ моль/м}^2$
55.5	2.7
84.1	2.9
111.1	3.1
138.6	3.0
166.8	2.5
193.5	3.1

два линейных участка, характеризующихся постоянными скоростями массопереноса, равными 126 ± 5 и 26 ± 1 мкг см⁻² ч⁻¹. Таким образом, на-

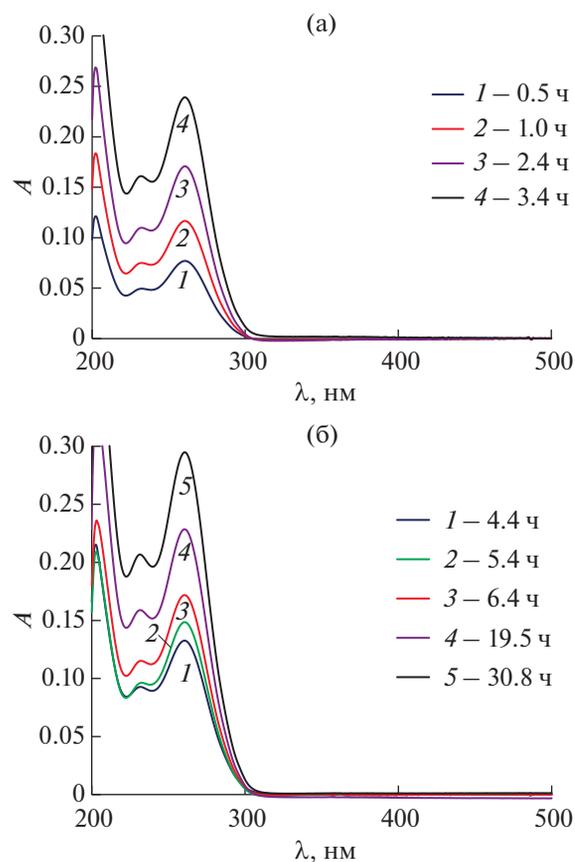


Рис. 12. Спектры поглощения проб приемной среды из ячейки Франца при различных временах наблюдения (время указано в легенде) для определения массопереноса ХГ частицами дисперсной фазы наноэмульсий Бридж L4 ($C_{Бр-4} = 166.8$ мМ). Пробы разбавлены *n*-пропиловым спиртом (а – в 16.7 раз; б – в 34.3 раза). Раствор сравнения – приемная среда, разбавленная *n*-пропиловым спиртом в такое же количество раз.

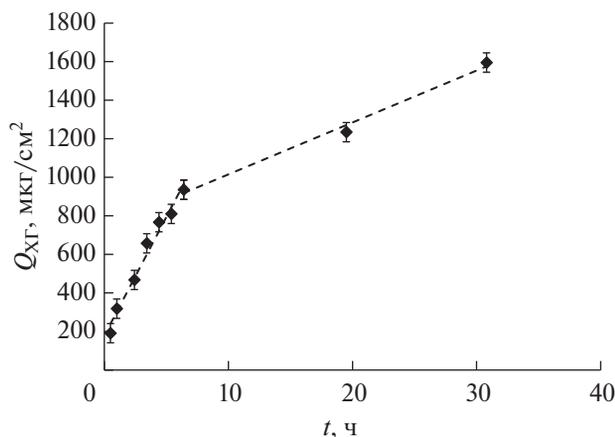


Рис. 13. Кинетика массопереноса ХГ частицами дисперсной фазы наноэмульсий Бридж Л4 ($C_{\text{Бр-4}} = 166.8$ мМ).

блюдается эффективный массоперенос ХГ наноразмерными каплями Бридж Л4 в водной среде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определена растворимость Бридж Л4 в воде и межфазное натяжение на границе раздела Бридж Л4/вода. При незначительном ультразвуковом воздействии получены наноэмульсии простого состава, в которых липофильное немилцеллообразующее НПАВ (Бридж Л4, Бр-4) является дисперсной фазой и стабилизатором. Дисперсионный анализ подтвердил, что НЭ находятся в неизменном метастабильном (квазиравновесном) состоянии в течение длительного времени (месяцы). Солюбилизация ХГ не повлияла на агрегативную устойчивость полученных НЭ, однако стала причиной уникального эффекта существенного уменьшения размеров капель Бридж Л4 и увеличения удельной поверхности НЭ. В качестве вероятной причины данного эффекта рассматривается образование на поверхности частиц дисперсной фазы комплексов между молекулами Бр-4 и ХГ, которые лучше растворимы в воде, нежели Бр-4, и их массоперенос в дисперсионную среду. Для исследованных НЭ от 84 до 96% солюбилизованного основания хлоргексидина локализовано в полиоксиэтилированном слое капель Бр-4, что, как и комплексообразование, обусловлено образованием множественных водородных связей $N \cdots H \cdots O$ между молекулами ХГ и Бр-4. Подтвержден эффективный массоперенос ХГ каплями Бр-4 в водной среде. Весьма вероятно, что наноэмульсии с солюбилизованным ХГ послужат базисом новых эффективных форм антисептиков.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по госбюджетной тематике НИР (номер ЦИТИС: 121031300084–1).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gomes C.F., Gomes J.H., da Silva E.F.* Bacteriostatic and bactericidal clays: An overview // *Environmental Geochemistry and Health*. 2020. V. 42. № 11. P. 3507–3527. <https://doi.org/10.1007/s10653-020-00628-w>
2. *Najmeh Shams, Mohammad Ali Sahari.* Nanoemulsions: Preparation, structure, functional properties and their antimicrobial effects // *Applied Food Biotechnology*. 2016. V. 3. № 3. P. 138–149. <https://doi.org/10.22037/afb.v3i3.11773>
3. *Gupta A., Eral B., Hatton T.A., Doyle P.S.* Nanoemulsions: Formation, properties and applications // *Soft Matter*. 2016. V. 12. № 11. P. 2826–2841. <https://doi.org/10.1039/c5sm02958a>
4. *Horstmann Rizzo N., Ottonelli Stopiglia C. D., Oliveira M.T., Haas S.E., Ramos Maciel T., Reginatto Lazzari N., Kelmer E.L., Pinto Vilela J.A., Beckmann D.V.* Chlorhexidine nanoemulsion: A new antiseptic formulation // *International Journal of Nanomedicine*. 2020. V. 15. P. 6935–6944. <https://doi.org/10.2147/IJN.S228280>
5. *Malode G.P., Ande S.N., Chavhan S.A., Bartare S.A., Malode L.L., Manwar J.V., Bakal R.L.* A critical review on nanoemulsion: Advantages, techniques and characterization // *World Journal of Advanced Research and Reviews*. 2021. V. 11. № 03. P. 462–473. <https://doi.org/10.30574/wjarr.2021.11.3.0431>
6. *Solans C., Izquierdo P., Nolla J., Azemar N., Garcia-Celma M.J.* Nanoemulsions // *Current Opinion in Colloid and Interface Science*. 2005. V. 10. № 3–4. P. 102–110. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2005.06.004>
7. *Королёва М.Ю., Юртов Е.В.* Наноэмульсии: свойства, методы получения и перспективные области применения // *Успехи химии*. 2012. Т. 81. № 1. С. 21–43. <https://doi.org/10.1070/RC2012v081n01ABEH004219>
8. *Chuesiang P., Siripatrawan U., Sanguandeeikul R., McLandsborough L.A., McClements D.J.* Optimization of cinnamon oil nanoemulsions using phase inversion temperature method: Impact of oil phase composition and surfactant concentration // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2018. V. 514. P. 208–216. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.11.084>
9. *Liang R., Xu S., Shoemaker C.F., Li Y., Zhong F., Huang Q.* Physical and antimicrobial properties of peppermint oil nanoemulsions // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2012. V. 60. № 30. P. 7548–7555. <https://doi.org/10.1021/jf301129k>
10. *Moradi S., Barati A.* Essential oils nanoemulsions: Preparation, characterization and study of antibacterial activity against *Escherichia coli* // *International Journal*

- of Nanoscience and Nanotechnology. 2019. V. 15. № 3. P. 199–210.
11. Ghosh V., Mukherjee A., Chandrasekaran N. Ultrasonic emulsification of food-grade nanoemulsion formulation and evaluation of its bactericidal activity // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2012. V. 20. № 1. P. 338–344. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.08.010>
 12. Donsi F., Annunziata M., Vincenzi M., Ferrari G. Design of nanoemulsion-based delivery systems of natural antimicrobials: Effect of the emulsifier // *Journal of Biotechnology*. 2012. V. 159. № 4. P. 342–350. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2011.07.001>
 13. Wulansari A., Jufri M., Budianti A. Studies on the formulation, physical stability, and *in vitro* antibacterial activity of tea tree oil (*Melaleuca alternifolia*) nanoemulsion gel // *International Journal of Applied Pharmaceutics*. 2017. V. 9. № 1. P. 135–139. https://doi.org/10.22159/ijap.2017.v9s1.73_80
 14. Sonu K.S., Mann B., Sharma R., Kumar R., Singh R. Physico-chemical and antimicrobial properties of d-limonene oil nanoemulsion stabilized by whey protein–maltodextrin conjugates // *J. Food Sci. Technol.* 2018. V. 55. № 7. P. 2749–2757. <https://doi.org/10.1007/s13197-018-3198-7>
 15. Fu X., Gao Y., Yan W., Zhang Z., Sarker S., Yin Y., Liu Q., Feng J., Chen J. Preparation of eugenol nanoemulsions for antibacterial activities // *RSC Adv.* 2022. V. 12. P. 3180–3190. <https://doi.org/10.1039/d1ra08184e>
 16. Lallemand F., Daull P., Benita S., Buggage R., Garrigue J.S. Successfully improving ocular drug delivery using the cationic nanoemulsion, Novasorb // *Journal of Drug Delivery*. 2012. Article ID 604204. P. 1–17. <https://doi.org/10.1155/2012/604204>
 17. Lee V.A., Ramalingam K., Rawls H.R., Amaechi T. Anticariogenic effect of a cetylpyridinium chloride-containing nanoemulsions // *Journal of Dentistry*. 2010. V. 38. № 9. P. 742–749. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2010.06.001>
 18. Dolgachev V.A., Ciotti S., Eisma R., Grason S., Wilkinson J., Baker J.R., Hemmila M.R. Nanoemulsion therapy for burn wounds is effective as a topical antimicrobial against Gram-negative and Gram-positive bacteria // *Journal of Burn Care & Research*. 2016. V. 37. № 2. P. e104–e114. <https://doi.org/10.1097/BCR.0000000000000217>
 19. Cao Z., Spilker T., Fan Y., Kalikin L.M., Ciotti S.M., LiPuma J.J., Makidon P.E., Wilkinson J.E., Baker J.R., Wang S.H. Nanoemulsion is an effective antimicrobial for methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* in infected wounds // *Nanomedicine*. 2017. V. 12. № 10. P. 1177–1185. <https://doi.org/10.2217/nnm-2017-0025>
 20. Daull P., Lallemand F.J., Garrigue S. Benefits of cationic oil-in-water nanoemulsions for topical ophthalmic drug delivery // *Journal of Pharmacy and Pharmacology*. 2014. V. 66. № 4. P. 531–541. <https://doi.org/10.1111/jphp.12075>
 21. Rao J., McClements D.J. Lemon oil solubilization in mixed surfactant solutions: Rationalizing microemulsion & nanoemulsion formation // *Food Hydrocolloids*. 2012. V. 26. № 1. P. 268–276. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2011.06.002>
 22. Zhao Q., Ho C.T., Huang Q. Effect of ubiquinol-10 on citral stability and off-flavor formation in oil-in-water (O/W) nanoemulsions // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2013. V. 61. № 31. P. 7462–7469. <https://doi.org/10.1021/jf4017527>
 23. Tian H., Li D., Xu T., Hu J. Citral stabilization and characterization of nanoemulsions stabilized by a mixture of gelatin and Tween 20 in an acidic system // *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 2016. V. 97. № 9. P. 2991–2998. <https://doi.org/10.1002/jsfa.8139>
 24. Задымова Н.М., Тао М., Потешнова М.В. Прямые наноземульсии Твин 85 с инкорпорированным основанием хлоргексидина // *Коллоид. журн.* 2018. Т. 80. № 2. С. 168–176. <https://doi.org/10.7868/S0023291218020052>
 25. Задымова Н.М., Куруленко В.В. Наноземульсии с инкорпорированным липофильным лекарственным веществом фелодипином и микрогетерогенные полимерные адгезивные матрицы на их основе // *Коллоид. журн.* 2022. Т. 84. № 1. С. 23–33. <https://doi.org/10.31857/S0023291222010141>
 26. Задымова Н.М., Кармашева Н.В., Потешнова М.В., Цикурина Н.Н. Новый метод определения растворимости липофильных неионногенных ПАВ в воде // *Коллоид. журн.* 2002. Т. 64. № 4. С. 449–454. <https://doi.org/10.1023/A:1016803616982>
 27. https://docs.yandex.ru/docs/view?tm=1677234737&tl_d=ru&lang=en&name=Zetatrac.pdf&text=принцип%20работы%20Micro.
 28. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 2007.
 29. Задымова Н.М., Ямпольская Г.П. Термодинамически устойчивые дисперсные системы // *Практикум по коллоидной химии*. Ред. Куличихин В.Г., Москва, Вузовский учебник: ИНФРА-М, 2012. Гл. 6. С. 141–172.
 30. Edwards D.A., Luthy R.G., Liu Z. Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons in micellar nonionic surfactant solutions // *Environ. Sci. Technol.* 1991. V. 25. № 1. P. 127–133. <https://doi.org/10.1021/ES00013A014>
 31. Задымова Н.М., Цикурина Н.Н., Потешнова М.В. Солюбилизация перфтордекалина в водных растворах додекаоксиэтилированного нонилфенола // *Коллоид. журн.* 2003. Т. 65. № 3. С. 347–351.
 32. Москва В.В. Водородная связь в органической химии // *Соросовский образовательный журнал*. 1999. Т. 5. № 2. С. 58–64.
 33. *Chlorhexidine Base*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Nolvasan>.
 34. Brij L4. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/78933#section=Chemical-and-Physical-Properties>. Accessed Jan. 23, 2023.
 35. Musial W., Voncina B., Pluta J., Kokol V. The study of release of chlorhexidine from preparations with modified thermosensitive poly-N-isopropylacrylamide microspheres // *The Scientific World Journal*. 2012. Article ID 243707. <https://doi.org/10.1100/2012/243707>

ИНЕРЦИОННОЕ ОСАЖДЕНИЕ СУБМИКРОННЫХ АЭРОЗОЛЕЙ В МОДЕЛЬНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ ФИЛЬТРАХ ИЗ УЛЬТРАТОНКИХ ВОЛОКОН

© 2023 г. В. А. Кириш*

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

*e-mail: va_kirsch@mail.ru

Поступила в редакцию 15.03.2023 г.

После доработки 25.04.2023 г.

Принята к публикации 28.04.2023 г.

Рассмотрено влияние инерции субмикронных частиц на их осаждение в модельных тонковолокнистых фильтрах из стокова потока. Методом граничной траектории рассчитаны коэффициенты захвата частиц волокном за счет эффектов инерции и зацепления в ячеечной модели фильтра и в ряду параллельных волокон, перпендикулярных направлению потока газа, в интервалах параметров зацепления $R = 0.01-1$, чисел Стокса $Stk = 0-20$ и Кнудсена $Kn = 0-1$. Расчеты согласуются с экспериментальными данными.

DOI: 10.31857/S0023291223600141, EDN: ZPFKYE

1. ВВЕДЕНИЕ

Необходимость учета инерционного осаждения субмикронных частиц при расчете фильтров для тонкой фильтрации воздуха возникла в связи с созданием аварийных фильтрующих систем для улавливания частиц тяжелых металлов, совершенствованием фильтрующих материалов из субмикронных волокон, и для расчета пылеемких предфильтров, устанавливаемых перед высокоэффективными фильтрами в многоступенчатых системах сверхтонкого обеспыливания воздуха. Основной задачей теории фильтрации всегда был расчет эффективности при наихудших условиях фильтрации (для наиболее проникающих частиц), которые осаждаются за счет двух механизмов – диффузии и зацепления. Инерцию частиц в теории тонкой фильтрации субмикронных аэрозолей обычно не учитывали, поскольку для испытаний фильтров использовали частицы масляного тумана, для которых число Стокса, характеризующее инерционное осаждение, мало, $Stk < 0.1$, и влияние инерции нет (средний диаметр волокон 0.5 мкм, скорость потока перед фильтром $U = 3-5$ см/с). Число Стокса определяется как [1]

$$Stk = \frac{\tau_p}{(a/U)} = \frac{BUm}{a} = \frac{2C_c \rho r_p^2 U}{9\mu a}, \quad (1)$$

где $B = C_c / 6\pi\mu r_p$ – подвижность частицы радиуса r_p , $\tau_p = Bm$ – время релаксации частицы, m –

масса частицы с плотностью ρ , $C_c = 1 + (\lambda/r_p) \times [1.257 + 0.4 \exp(-1.1 r_p/\lambda)]$ – эмпирическая поправка Каннингема на скольжение газа на частице, a – радиус волокон фильтра, U – скорость потока перед фильтром, μ – динамическая вязкость воздуха, λ – средняя длина свободного пробега молекул воздуха. В качестве характерных масштабов длины, скорости и времени здесь и далее выбраны a , U и aU^{-1} .

Исследованию осаждения частиц в фильтрах под действием инерции посвящено много работ, в основном для микронных частиц и при большой скорости потока $U > 1$ м/с. Для условий тонкой фильтрации, когда течение газа и осаждение субмикронных частиц не зависят от числа Рейнольдса ($Re < 1$), инерционное осаждение обсуждается в [2–4]. Его учет особенно важен для частиц тяжелых металлов и их оксидов из-за возможности их отскока от тонких волокон при относительно небольших числах Стокса. Этот вопрос был впервые рассмотрен в [5]. Важно уметь рассчитывать инерционное осаждение и для предфильтров, в том числе при малых Stk , поскольку форма осадка частиц на волокне при улавливании инерционных и броуновских частиц разная, из-за чего различается время эксплуатации фильтра, которое определяется как время достижения предельного перепада давления при забивке фильтра частицами [6]. К настоящему времени наиболее подробно разработаны

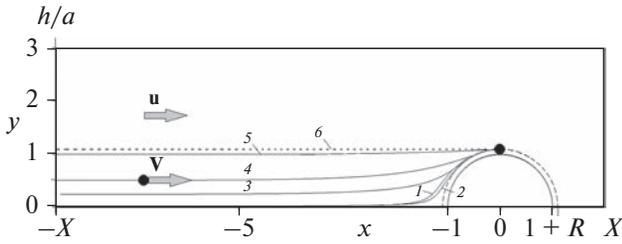


Рис. 1. Граничные траектории инерционных частиц при осаждении из стока поперечного потока на волокно в ряду волокон: $Stk = 0.01$ (1), 0.1 (2), 5 (3), 10 (4), 100 (5), $Stk \rightarrow \infty$, безинерционная частица (6); $b = a/h = 1/3$, $R = 0.1$; расчет по (2), (3).

методы расчета эффективности улавливания субмикронных частиц при одновременном действии основных механизмов осаждения (диффузии и зацепления) для фильтров из субмикронных волокон [4, 7]. Однако влияние инерции на осаждение частиц на субмикронные волокна осталось неизученным. Инерционное осаждение частиц с учетом эффекта скольжения газа на волокнах будет рассмотрено в данной статье.

2. МЕТОД РАСЧЕТА КОЭФФИЦИЕНТА ЗАХВАТА ИНЕРЦИОННЫХ ЧАСТИЦ

Будем рассматривать движение невзаимодействующих аэрозольных частиц в потоке газа в модельном фильтре при малых числах Рейнольдса ($Re_p < Re \ll 1$) с учетом взаимного влияния соседних волокон. Здесь Re — число Рейнольдса, определенное по диаметру волокна, Re_p — по диаметру частицы. Символ * относится к размерным величинам. Частицы и волокна в фильтре считаем монодисперсными. Принимаем, что частицы имеют сферическую форму, что внешние силы, действующие на частицу, пренебрежимо малы или отсутствуют, т.е. частицы не несут электростатических зарядов, а их скорость седиментации, обусловленная действием гравитации, пренебрежимо мала (в отличие от случая тяжелых инерционных частиц [8]).

Коэффициент захвата частиц волокном — долю частиц, осевших на волокно из набегающего потока, рассчитываем методом граничной траектории. Уравнение движения частицы имеет вид:

$$\frac{d\mathbf{v}^*}{dt^*} + \beta(\mathbf{v}^* - \mathbf{u}^*) = 0, \quad (2)$$

с начальным условием

$$\mathbf{v}^* = \mathbf{u}_0^* \text{ при } t = 0, \quad x^* = -X^*,$$

где \mathbf{v}^* — вектор средней скорости частиц, \mathbf{u}^* — вектор скорости среды, t^* — время, $\beta = 1/\tau_p$ — ко-

эффициент трения. Здесь принято, что скорость частицы на входе в расчетную ячейку равна входной скорости потока \mathbf{u}_0^* , что поток направлен по оси Ox и начало координат расположено в центре волокна кругового сечения. Также принято, что коснувшиеся волокна частицы удерживаются вандерваальсовыми силами, и что сдува частиц не происходит. Для режима тонкой фильтрации при малых скоростях потока эти условия реализуются на практике. В безразмерных переменных уравнение (2) и начальное условие принимают вид [9]

$$Stk \frac{d\mathbf{v}}{dt} + \mathbf{v} - \mathbf{u} = 0, \quad (3)$$

$$\mathbf{v} = 1 \text{ при } t = 0, \quad x = -X.$$

Обыкновенное дифференциальное уравнение (3) решалось численно с помощью схемы Рунге—Кутты—Фельберга [10] для модельных фильтров с известным полем течения с учетом эффекта скольжения газа на волокнах. В модели фильтра — ряду параллельных волокон — уравнения Стокса [11] решались в терминах функции тока Ψ , следуя алгоритму, предложенному в работе [12]. Бигармоническое уравнение для функции тока

$$\Delta\Delta\Psi = 0 \quad (4)$$

решалось в протяженной расчетной ячейке (рис. 1). Здесь функция тока связана с компонентами скоростей потока следующими формулами:

$$u_r = -\frac{1}{r} \frac{\partial \Psi}{\partial \theta}, \quad u_\theta = \frac{\partial \Psi}{\partial r},$$

где r, θ — безразмерные полярные координаты (угол θ отсчитывается от передней осевой линии и направлен по часовой стрелке). Решение бигармонического уравнения находилось в виде конечного ряда, полученного из общего решения этого уравнения. Часть коэффициентов определялась аналитически из граничного условия прилипания $\mathbf{u} = 0$ при $Kn = 0$ или условия скольжения на поверхности волокна (12) при $Kn > 0$, где $Kn = \lambda/a$ — число Кнудсена. Оставшиеся коэффициенты определялись численно из условий на границе внешней области с помощью метода граничной коллокации [13], который применим к задачам со сложной геометрией и с произвольными граничными условиями и, что существенно, не требует дискретизации всей расчетной области. Метод решения подробно изложен в [12].

Для поля скоростей в ячейечной модели были использованы аналитические и численно-аналитические решения работ [14, 15].

В методе граничной траектории расчет каждой траектории заканчивался в момент осаждения частицы на поверхности волокна $r = 1 + R$ или ее пролета за волокно. Здесь $R = r_p/a$ — параметр зацепления. Выбирая последовательно точки входа в

ячейку $\{-X, y_k\}$, определяли ординату y_0 , которая соответствовала траектории, ограничивающей область, в пределах которой происходит осаждение частиц (траектории с начальными ординатами $y > y_0$ проходят мимо волокна). Безразмерный коэффициент захвата инерционной частицы определялся по формуле [4]

$$\eta = y_0, \quad (5)$$

где y_0 — ордината граничной траектории на входе в расчетную ячейку при $x = -X$. Граничная траектория отделяет область потока, в которой все входящие частицы осаждаются на волокно. На рис. 1 показан пример граничных траекторий инерционных частиц, осаждающихся из поперечного потока на волокно.

Коэффициент проскока частиц через отдельный ряд параллельных волокон, оси которых отстоят друг от друга на расстоянии $2h$, связан с коэффициентом захвата как [7]

$$\frac{n}{n_0} = 1 - \frac{a}{h} \eta, \quad (6)$$

где n_0 и n — концентрации частиц до и за рядом волокон. Коэффициент проскока частиц через модельный фильтр с толщиной H и плотностью упаковки α связан с коэффициентом захвата и эффективностью улавливания частиц E следующей формулой [4]

$$\frac{n}{n_0} = 1 - E = \exp\left(-2 \frac{\alpha H}{\pi a} \eta\right). \quad (7)$$

3. ИНЕРЦИОННОЕ ОСАЖДЕНИЕ ЧАСТИЦ В РЯДУ ПАРАЛЛЕЛЬНЫХ ВОЛОКОН

Модель изолированного ряда параллельных волокон (рис. 1) является наиболее удачной для расчета осаждения инерционных частиц во всем диапазоне чисел Стокса. Расчет инерционного осаждения частиц в стоксовом потоке при обтекании ряда волокон был впервые выполнен в [16]. Были рассчитаны коэффициенты захвата для поля скоростей потока, аналитически выведенного Мияги [17]. В последующих работах (например, в [18]) использовались численные методы для нахождения полей течения и моделирования траекторий частиц в них. Используя численно-аналитическое решение для поля скоростей, предложенное в [12], нами были проведены расчеты коэффициентов захвата для нескольких значений $b = ah^{-1}$ и параметров зацепления R и проведено сравнение с экспериментальными данными для модельных фильтров, составленных из рядов параллельных волокон.

Сравнение теории с экспериментом

Экспериментальная проверка теоретических расчетов осаждения частиц на цилиндрическое волокно в результате инерционного смещения частиц с линий тока в условиях стесненного течения в модельных фильтрах при малых числах Рейнольдса возможна только в случае тонких волокон. Изготовление таких моделей даже в современных условиях довольно сложно. Первая попытка экспериментально исследовать осаждение частиц благодаря инерции на изолированных рядах параллельных волокон, обтекаемых поперечным стоксовым потоком, была предпринята в [19]. В этой работе параллельно натянутые проволоки в модельном фильтре имели слишком большой диаметр $2a = 25$ мкм, в результате чего максимальное значение числа Рейнольдса для сохранения автомодельного режима течения составляло $Re = 0.54$ (т.е. нельзя было увеличивать скорость, чтобы не нарушить симметричное стоксово течение). Параметр Стокса в этих опытах с частицами с $r_p = 0.6$ мкм изменялся в узком диапазоне $Stk = 0.018-0.043$, в котором инерция частиц не проявляется.

Вторая попытка экспериментальной оценки инерционного влияния на осаждение частиц была осуществлена в лаборатории Н.А. Фукса в Карповском институте с модельным фильтром, состоящем из рядов более тонких проволочек и с более крупными монодисперсными частицами [16]. Отличительной особенностью модели было строгое равенство расстояний между осями соседних волокон во всех рядах $2h$. На рис. 2–4 приводится сравнение рассчитанных коэффициентов захвата с данными экспериментов, выполненных при $Re < 1$ на модельном фильтре, составленном из эквидистантных рядов параллельных волокон с $2a = 8.9$ мкм [16]. Небольшое отклонение от расчетных данных связано с тем, что для систем из параллельных волокон невозможно полностью избежать гидродинамического следа после каждого ряда. И, тем не менее, совпадение очень хорошее. Надо отметить, что точность экспериментов в сильной степени зависит от измеряемой величины общей эффективности, которая тем меньше, чем меньше коэффициент захвата, т.е. чем меньше Stk . Поэтому экспериментально не удалось установить величину минимального значения Stk , при котором начинает проявляться инерция. Это будет рассмотрено ниже.

Сравнение инерционных коэффициентов захвата в ряду волокон и в ячейочной модели

В теории фильтрации наиболее популярна ячейочная модель Кувабары [20]. Отметим, что Кувабара полагал, что предложенная им ячейочная модель описывает поле течения в слое параллельных волокон со случайным расположением. Но

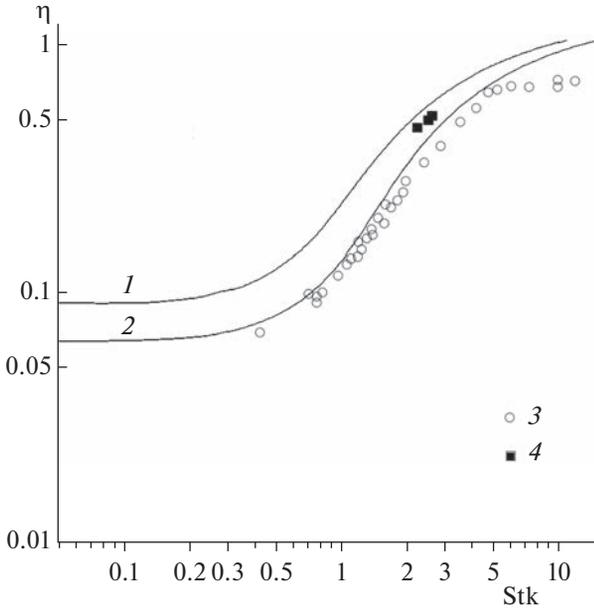


Рис. 2. Зависимости коэффициента захвата частиц волокном в ряду волокон от числа Стокса Stk для $R = 0.38$ (1), 0.3 (2), $t = 0.233$. Сравнение с экспериментом (рис. 2 в [16]): $r_p = 1.37$ (3), 1.7 (4), $2a = 8.9$, $2h = 62.7$ мкм.

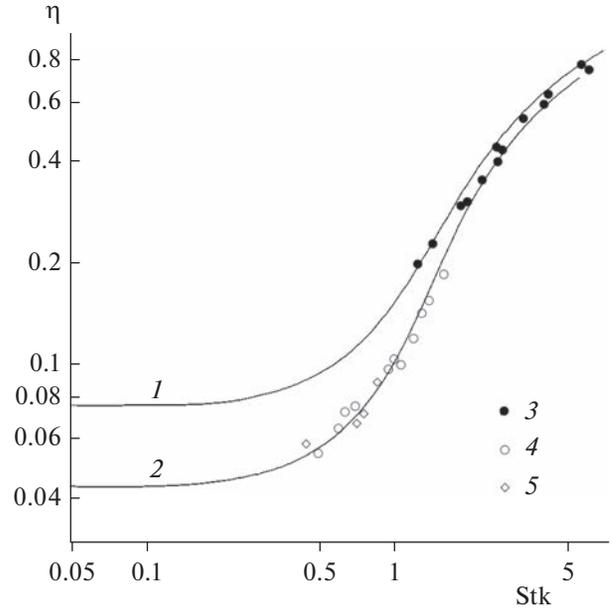


Рис. 3. Зависимости коэффициента захвата частиц за счет инерции и зацепления волокном в ряду от Stk для $R = 0.34$, $r_p = 1.5$ мкм (1) и $r_p = 1.1$ мкм, $R = 0.26$ (2), $t = \pi b/2 = 0.233$, $2a = 8.9$ мкм, $2h = 62.7$ мкм. Сравнение с экспериментом (рис. 3 в [16]): $r_p = 1.5$ (3), 1.18 (4), 1.1 мкм (5).

он не учел, что в этом случае должны появиться боковые силы. В работах [21, 22] было показано экспериментально, что его формула для силы сопротивления описывает сопротивление волокна только в системе волокон с регулярной гексагональной упаковкой. К такому же выводу позже пришли авторы теоретических работ [23, 24]. Ячеечную модель Кувабары часто использовали для оценок коэффициентов захвата частиц, например, в [8, 25–28].

На рис. 5 дано сравнение коэффициентов захвата частиц в ряду с относительным расстоянием между осями волокон $2h/a = 2/b$ и в ячейке Кувабары с плотностью упаковки $\alpha = \pi b^2/4$. Коэффициенты захвата частиц были рассчитаны по методу граничной траектории на основе численного решения уравнения движения частицы (3), записанного в полярных координатах

$$\begin{cases} Stk \left(\frac{dv_r}{dt} - \frac{v_\theta^2}{r} \right) + v_r - u_r = 0, \\ Stk \left(\frac{dv_\theta}{dt} + \frac{v_\theta v_r}{r} \right) + v_\theta - u_\theta = 0, \end{cases} \quad (8)$$

с начальным условием

$$\mathbf{v}(b_c, \theta_0) = \mathbf{u}(b_c, \theta_0) \text{ при } t = 0, \quad (9)$$

где $v_r = dr/dt$, $v_\theta = r d\theta/dt$, $b_c = \alpha^{-1/2}$ — радиус ячейки, θ_0 — угол входа частицы в ячейку. На рис. 5

наглядно продемонстрировано, что совпадение имеет место только при небольших значениях Stk . Очевидно, что использование поля течения в ячейечной модели возможно только для рыхлых модельных фильтров с малой плотностью упаковки α и при небольших Stk . Из рис. 5 видно, что для очень пористых моделей совпадение расчетов для ячейки и ряда сохраняется до более высоких значений Stk . Обратим внимание, что вклад инерционного осаждения для частиц, соизмеримых с толщиной волокна (при $R = 1$) невелик. Более подробно влияние плотности упаковки фильтра на инерционное осаждение частиц проиллюстрировано на рис. 6а, 6б. Здесь представлены зависимости коэффициентов захвата от числа Стокса для ячейечной модели, рассчитанные для $\alpha = 1/36$ ($b_c = 6$) и $\alpha = 1/9$ ($b_c = 3$) для разных параметров зацепления R с интервалом 0.1 до $R = 1$. На рисунках видно, что в пределе малых и больших чисел Стокса коэффициент захвата не зависит от Stk . При малых Stk инерция не смещает частицу с линии тока, и она движется как бы “вмороженной” в поток, $\mathbf{v} = \mathbf{u}$. Граничная траектория совпадает с линией тока, проходящей на минимальном расстоянии от волокна в точке $r = 1 + R$, $\theta = \pi/2$. Осаждение происходит за счет эффекта зацепления (касания), и коэф-

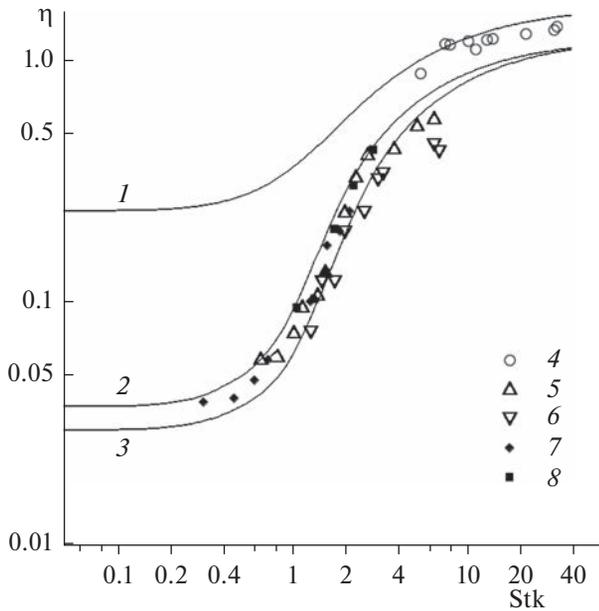


Рис. 4. Зависимости коэффициента захвата частиц за счет инерции и зацепления волокном в ряду от Stk для $R = 0.65, 0.2$; ($t = \pi b/2 = 0.233, 2a = 8.9$ мкм, $2h = 62.7$ мкм, 4 слоя волокон, $R = 0.2, 0.65$; $t = 0.157, 44$ слоя волокон, $R = 0.2$); кривая (1) $r_p = 2.9$ мкм, $t = 0.223$, (2) $r_p = 1$ мкм, $t = 0.223$; (3) $r_p = 2.9$ мкм, $t = 0.157$. Сравнение с экспериментом (рис. 4 в [16]): $r_p = 0.92$ мкм (7), 1 мкм, $t = 0.223$ (5), 0.94 (8), $r_p = 2.9$ мкм, $t = 0.223$ (4), $r_p = 2.9$ мкм, $t = 0.157$ (6).

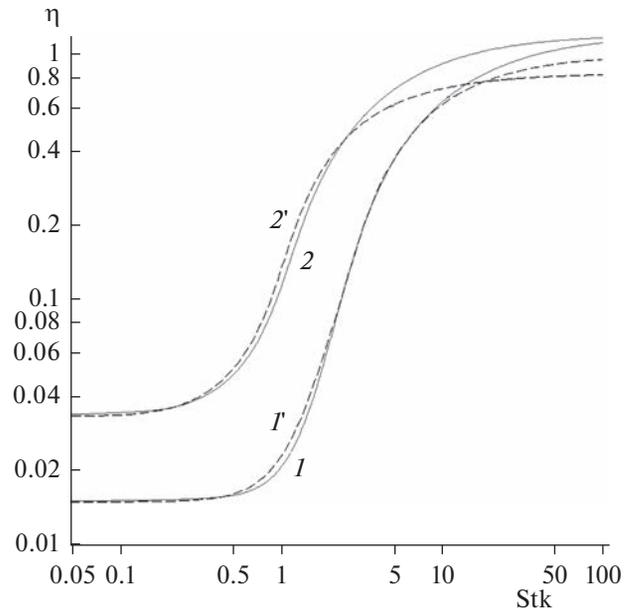


Рис. 5. Зависимости коэффициента захвата частиц с $R = 0.2$ за счет инерции от Stk в ряду параллельных волокон (1–2) и в ячеечной модели с той же плотностью упаковки $\alpha = \pi b^2/4$ (1'–2'): параметр ряда $b = 0.05$ (1, 1'), 0.1 (2, 2').

коэффициент захвата определяется расходом газа в пределах граничной траектории [4]

$$\eta_R = \int_1^{1+R} u_\theta(r, \pi/2) dr = (2k_0)^{-1} \times \times \left[(1+R)^{-1} - (1+R) + 2(1+R) \ln(1+R) \right], \quad (10)$$

где гидродинамический фактор равен

$$k_0 = -\frac{1}{2} \ln \alpha + \alpha - \frac{3}{4} - \frac{1}{4} \alpha^2.$$

В пределе больших чисел Стокса инерция доминирует, и вклад гидродинамического поля течения мал. При “баллистическом” осаждении частицы движутся по прямым траекториям (рис. 1), а коэффициент захвата в этом случае не зависит от Stk и плотности упаковки и равен $\eta = 1 + R$. По результатам расчетов для фильтров с $\alpha = 1/36, 1/16, 1/9$ построена кусочно-непрерывная аппроксимационная формула, применимая при $Stk = 0.1-20$ и $R = 0.1-1$ (дана в Приложении). Отметим, что при больших числах Стокса расчетные кривые имеют лишь теоретическое значение, т.к. на практике возможен отскок инерционных частиц от поверхности волокна с возвращением их

обратно в поток. Также возможны множественные отскоки частиц от волокон с $a \gg r_p$ с последующим притяжением всех или части отскочивших частиц к волокну в поле вандерваальсовых сил [5]. Эти вопросы в данной статье не рассматриваются. Отметим также, что часто используемая формула для расчета инерционного осаждения, предложенная в [29], по признанию авторов этой работы оказалась неверной, о чем они сразу же сообщили в [30], и в дальнейшем это было отмечено в [4]. Авторы [29] сообщили об ошибке из-за того, что их формула (линейная по Stk) не воспроизводит слабый минимум расчетной зависимости η от числа Стокса при малых Stk (см. рис. 6, 9, 10), и что уже при малых Stk начинается резкий рост η . Это связано с тем, что в [29] при выводе формулы был использован приближенный аналитический метод решения, справедливый в пределе малых параметров зацепления $R \ll 1$ и чисел Стокса $Stk \ll 1$: скорость частицы раскладывалась по малому числу Стокса, после чего авторы ограничивались лишь первым членом разложения, при этом поле скоростей потока также было упрощено для случая предельно малой плотности упаковки $\alpha \ll 1$. Следует подчеркнуть, что указанный минимум $\eta(Stk)$ является артефактом, характерным для приближенной ячеечной модели, в которой точность поля течения (если сравнивать профили скоростей в этой модели со строго рассчитанными в решетках

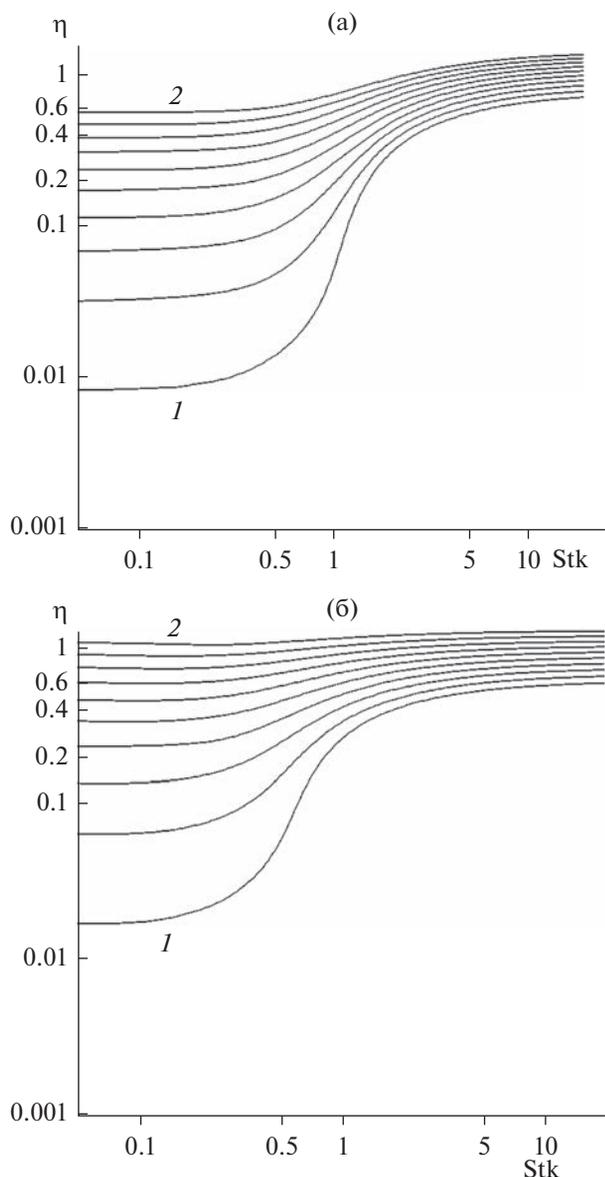


Рис. 6. Зависимости коэффициента захвата частиц за счет инерции и зацепления от Stk для волокна в ячейке Кувабары с плотностью упаковки $\alpha = 1/36$ (а), $1/9$ (б) для параметров зацепления в диапазоне от $R = 0.1$ (1) до 1 (2) с интервалом 0.1; $Kn = 0$.

параллельных волокон) уменьшается при приближении к внешней границе ячейки. Отметим, что здесь минимум $\eta(Stk)$ становится практически незаметным при увеличении радиуса ячейки и в модели ряда волокон не воспроизводится вовсе. Существование минимума $\eta(Stk)$ представляет чисто теоретический интерес, т.к. он находится в области, где инерция не проявляется. Поэтому экспериментальная проверка указанного минимума невозможна.

В области малых Stk следующий вопрос связан с “критическим” числом Стокса Stk_{crit} , начиная с которого инерция частиц влияет на осаждение. Этот вопрос подробно рассматривался в [31], где было показано, что инерция не проявляется при $Stk < 0.1$. Это следовало и из многочисленных экспериментов с реальными фильтрами [32]. Действительно, из рис. 2–6 видно, что инерция заметно проявляется только при числах Стокса $Stk > 0.1$. Отсюда следует, что появляющиеся иногда утверждения о влиянии инерции при меньших значениях Stk не верны. В связи с этим отметим работу [33], в которой в рамках приближенного численно-аналитического метода расчета для ячеечной модели было получено, что увеличение эффективности за счет инерции начинается при $Stk \sim 0.01$.

4. ОСАЖДЕНИЕ ЧАСТИЦ В СИСТЕМЕ УЛЬТРАТОНКИХ ВОЛОКОН

При расчете осаждения частиц на ультратонкие волокна необходимо учесть эффект скольжения газа на волокнах. На это впервые указал Г.Л. Натансон на примере захвата частиц изолированным волокном [34]. Для моделирования осаждения частиц на субмикронные волокна при небольших числах Стокса мы можем использовать поле течения в ячеечной модели, поскольку, как было показано выше, коэффициент захвата в инерционном режиме осаждения частиц в изолированном ряду и в ячеечной модели при числах Стокса $Stk < 5$ совпадают. В ячеечной модели поле течения с учетом эффекта скольжения газа при малых числах Кнудсена ($Kn \ll 1$) имеет вид [14]:

$$\Psi = f(r) \sin\theta = \frac{g(r)}{4k_1} \sin\theta, \quad (11)$$

где

$$g(r) = (2 - \alpha + 2\alpha\tau Kn) \frac{1}{r} - 2(1 - \alpha)r + 4(1 + 2\tau Kn)r \ln r - (1 + 2\tau Kn)\alpha r^3, \\ k = k_0 + \frac{1}{2}\tau Kn(1 - \alpha^2 + 2\ln\alpha).$$

При выводе (11) было использовано граничное условие скольжения (условие Максвелла)

$$u_r = 0, \quad u_\theta = \tau Kn \sigma_{r\theta}, \quad (12)$$

где $\sigma_{r\theta}$ – касательное напряжение, $\tau = 1.147$ – коэффициент изотермического скольжения, учитывающий взаимодействие газовых молекул с поверхностью волокна [35], а компоненты скоростей выражаются через функцию тока как:

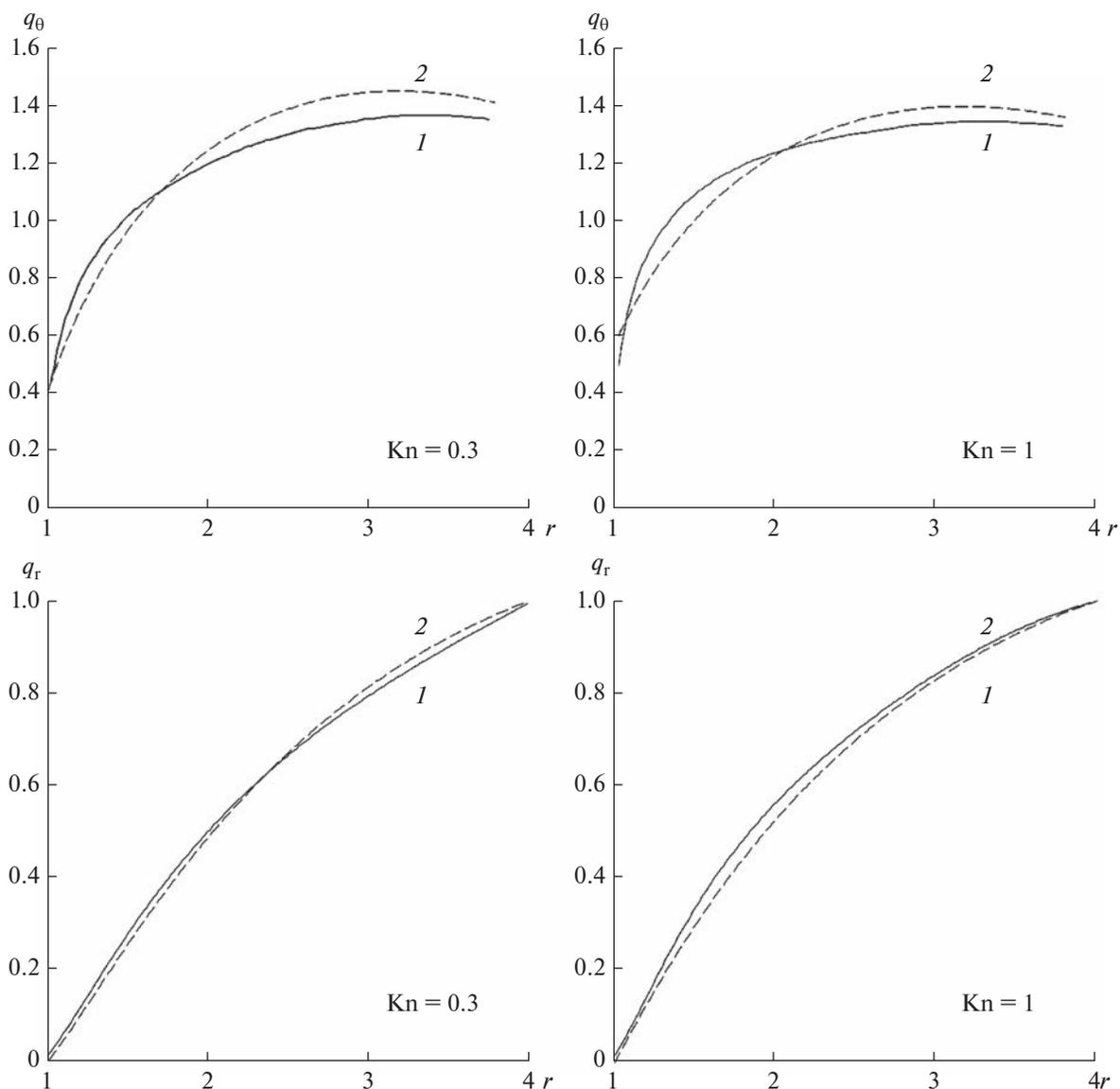


Рис. 7. Зависимости $u_\theta/\sin\theta$ и $-u_r/\cos\theta$ от радиальной координаты в ячейке с ультратонким волокном для разных Kn: 1 – по (16) (кинетическая теория [15]), 2 – по (11) (течение со скольжением [14]), $\alpha = 1/16$.

$$\begin{aligned}
 u_r &= -\frac{1}{r} \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} = -q_r(r) \cos(\theta), \\
 u_\theta &= \frac{\partial \Psi}{\partial r} = q_\theta(r) \sin\theta.
 \end{aligned}
 \tag{13}$$

В этих формулах скорости выражены через радиальные функции, графики которых приведены на рис. 7. Из (11), (13) нетрудно найти скорость скольжения на поверхности волокна при $r = 1$. Она равна

$$u_{\text{slip}} = \frac{2\tau \text{Kn}}{k} (1 - \alpha) \sin\theta.
 \tag{14}$$

Из (14) следует, что скорость скольжения газа на волокне увеличивается с ростом числа Кнудсена и с ростом плотности упаковки волокон в фильтре.

Решение для поля течения в ячейечной модели, применимое в широком диапазоне чисел Кнудсена, было впервые получено в [15] численно-аналитическим методом в рамках кинетической теории разреженных газов в приближении Бхатнагара–Гросса–Крукса для плотностей упаковки фильтров, равных $\alpha = 1/36, 1/16, 1/9$. Сравнение зависимостей для компонент скорости потока (13) с найденными в [15] приведено на рис. 7 и 8 для плотности упаковки $\alpha = 1/16$. Здесь и далее рассматриваем пример фильтра с этим значением α , поскольку большинство реальных высокоэффективных фильтров имеет близкую плотность упаковки. Будем использовать уточненные ап-

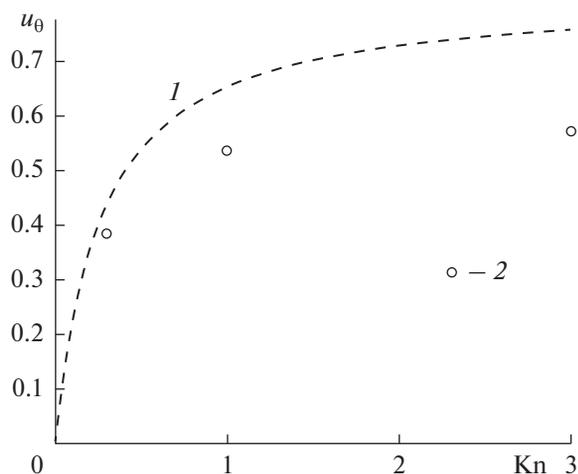


Рис. 8. Сравнение тангенциальных скоростей потока (скоростей скольжения на поверхности волокна) при $\theta = \pi/2$ и $r = 1$ от Kn , 1 – по (11) (течение со скольжением, $\text{Kn} \leq 1$) [14], точки 2 – по (16) (численно-аналитическое решение [15], промежуточные и большие Kn), $\alpha = 1/16$.

проксимации для компонент скоростей потока при обтекании ультратонкого волокна в ячейке Кувабары, построенные нами по расчетным данным [15] для $\alpha = 1/16$:

$$q_r = A + Br + Cr^{-1} + Dr^{-2} + Er^2 + F \ln r, \quad (15)$$

$$q_\theta = a + br^{-11} + cr^{-2} + dr^2 + e \ln r, \quad (16)$$

где коэффициенты приведены в табл. 1 (средняя относительная погрешность аппроксимации не превышает 0.1%). Эти же формулы описывают течение разреженного газа вблизи волокна любого радиуса.

Отметим, что для расчета сопротивления фильтра решение (11), полученное с граничным условием скольжения (12), применимо только при $\text{Kn} < 0.01$. Важно подчеркнуть, что полученная зависимость силы сопротивления F_{slip} [14] качественно и количественно отличается от экспери-

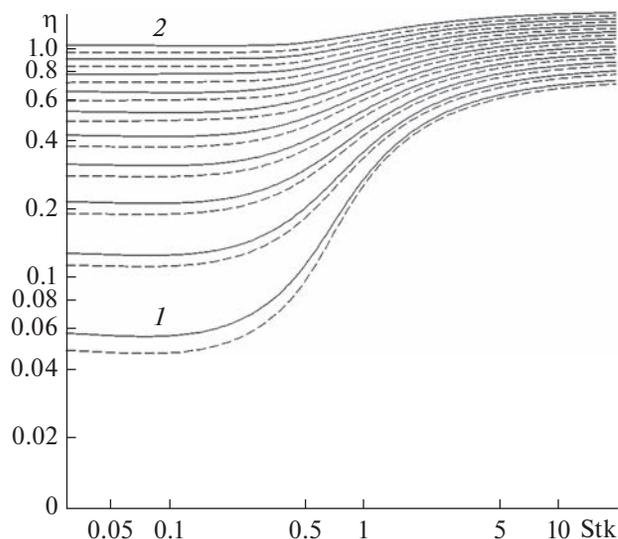


Рис. 9. Зависимости коэффициентов захвата за счет инерции и зацепления от Stk : сплошные линии – с учетом поля скоростей (15), (16) [15], пунктирные – (11), (13) [14], для параметров зацепления в диапазоне $R = 0.1$ (1) до $R = 1$ (2) с интервалом 0.1; ячеечная модель, $\alpha = 1/16$, $\text{Kn} = 0.3$.

ментальных данных практически во всем диапазоне чисел Кнудсена при $\text{Kn} > 0.01$, совпадая с ними лишь в пределе бесконечно малых значений Kn . Поэтому для расчета силы сопротивления волокна следует либо использовать метод линейной экстраполяции величины $1/F_{\text{slip}}$ в область больших чисел Кнудсена [4], либо пользоваться более строгим решением, полученным в [15].

В то же время расчетные профили скоростей разреженного газа в модели со скольжением при $\text{Kn} > 0.01$ качественно согласуются (в отличие от F_{slip}) с данными экспериментов и расчетов в рамках кинетической теории. Различие между ними появляется и увеличивается с ростом Kn (при малых Kn скорости почти совпадают). При этом на самой обтекаемой поверхности решение для те-

Таблица 1. Коэффициенты в аппроксимационных формулах (15), (16) для ячеечной модели с $\alpha = 1/16$

Kn	A	B	C	D	E	F
0.3	1.362954	-0.285438	-2.082320	0.988784	0.0287823	0.557373
1	12.282844	4.939722	-22.377315	5.451608	-0.280035	-15.371139
3	5.469471	0.802511	-8.656095	2.419047	-0.029152	-3.751793
Kn	a	b	c	d	e	
0.3	1.0148095	-0.283836	-0.320505	-0.0264392	0.648570	
1	1.321618	-0.272466	-0.499161	-0.0144089	0.283646	
3	1.177181	-0.685839	0.099157	-0.019197	0.351284	

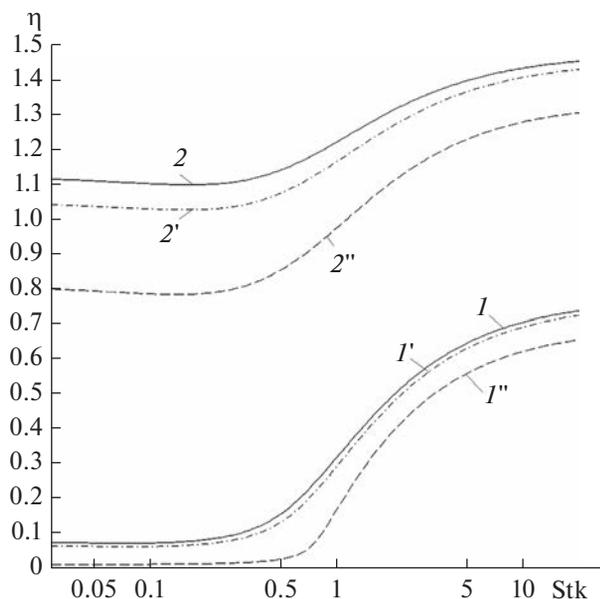


Рис. 10. Зависимости коэффициентов захвата частиц волокном за счет инерции и зацепления для частиц конечного размера при $R = 0.1$ (I, I', I'') и $R = 1$ ($2, 2', 2''$) от Stk с учетом эффекта скольжения газа при $Kn = 1$ ($I, I', 2, 2'$) и $Kn = 0$ ($I'', 2''$): $I, 2$ – расчет для поля скоростей (16) (кинетическая теория, [15]), $I', 2'$ – (15) (течение со скольжением, [14]), $I'', 2''$ – поля скоростей [20]; ячеечная модель Кувабары, $\alpha = 1/16$.

чения со скольжением дает верхнюю оценку тангенциальной скорости (рис. 7, 8). Это согласуется с результатами работ по расчету обтекания разных тел [36] и течения в каналах в рамках кинетической теории. Таким образом, простое решение (11) для поля скоростей может быть использовано для приближенных оценок осаждения частиц на ультратонкие волокна или на волокна любого радиуса в условиях течения разреженного газа при $Kn \sim 0.1$ во всем интервале α . При увеличении числа Кнудсена расхождение расчетов по (11) и (15), (16) становится более заметным.

После уточнения поля течения в окрестности нановолокон в модельном фильтре было рассчитано инерционное осаждение частиц с учетом скольжения газа на волокне. Расчеты коэффициентов инерционного осаждения для полей течения (11) [14] и (15) [15] даны на рис. 9 и 10. Из представленных данных видно, что, чем больше параметр зацепления, тем больше влияние скольжения. В пределе малых чисел Стокса расчетные кривые выходят на плато, соответствующее коэффициенту захвата за счет эффекта зацепления η_R . Величина η_R при $Kn > 0$ дается следующей формулой, полученной из (9) и (16):

$$\eta_R = aR + \frac{b}{10} \left[1 - \frac{1}{(1+R)^{10}} \right] + c \left(\frac{R}{1+R} \right) - \frac{d}{3} \left[1 - (1+R)^3 \right] + e \left[(1+R) \ln(1+R) - R \right]. \quad (17)$$

Отличие расчетов для полей течения работ [14] (течение со скольжением) и [15] (кинетическая теория) заметно лишь при $Kn > 1$. При меньших числах Кнудсена поле скоростей (11), (13) вполне применимо для оценок η . Для расчетных зависимостей коэффициента захвата от Stk и R для $Kn = 0.3$ и $Kn = 1$ при $\alpha = 1/16$ были построены соответствующие аналитические аппроксимации (см. Приложение), позволяющие оценивать влияние эффекта скольжения газа на инерционное осаждение частиц. Например, для фильтра с толщиной $H = 0.5$ мм, плотностью упаковки волокон $\alpha = 1/16 = 0.0625$ и радиусом волокон $a = 0.22$ мкм эффективность улавливания частиц без учета эффекта скольжения ($Kn = 0$) при $R = 0.1$ и $Stk = 0.2$ составит $E = 0.977$ (соответственно, проскок $n/n_0 = 0.023$), а с учетом ($Kn = 0.3$) увеличится до $E = 0.997$ (проскок понизится на порядок $n/n_0 = 0.003$). Таким образом, учет эффекта скольжения газа совершенно необходим при вычислении инерционного осаждения аэрозольных частиц на тонкие волокна.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрено влияние инерции субмикронных частиц на их осаждение в тонковолокнистых фильтрах при малых числах Рейнольдса в широком диапазоне чисел Стокса Stk при разных значениях чисел Кнудсена Kn и параметров зацепления R . Методом граничной траектории рассчитаны коэффициенты захвата частиц волокном в модельных фильтрах, в качестве которых выбраны ячеечная модель Кувабары и ряд параллельных монодисперсных волокон, перпендикулярных направлению потока газа. Показано, что инерционное осаждение частиц в ячеечной модели фильтра с пористостью, характерной для реальных фильтров, заметно ниже, чем в отдельном ряду волокон, при числах Стокса $Stk > 3$. Показано также сильное влияние эффекта скольжения газа на субмикронных волокнах на осаждение частиц при малых и промежуточных числах Стокса.

ПРИЛОЖЕНИЕ

По результатам расчетов инерционного осаждения частиц конечного размера в ячеечной модели фильтра с разной плотностью упаковки с полем скоростей (13) построена кусочно-непрерывная аппроксимационная формула, применимая при $R = 0.1-1$ и $Stk = 0.1-20$:

Таблица 2. Коэффициенты в аппроксимационной формуле для коэффициента захвата (П.2): $Stk = 0.1-1$, $Kn = 0$

α	c_0	c_1	c_2	c_3	c_4
1/36	-1.1276	1.1533	0.0137	0.5345	1.3074
1/16	0.0902	-0.0901	1.5576	0.720	1.4263
1/9	0.2054	-0.4328	0.80	1.2180	1.5109
α	d_0	d_1	d_2	d_3	d_4
1/36	10.4482	-9.2319	0.0953	-6.6631	2.4142
1/16	-0.6516	0.3747	-0.90	0.3161	-0.9419
1/9	2.0606	3.3182	12.0940	-8.7507	1.9218

Таблица 3. Коэффициенты в (П.3): $Kn = 0$, $Stk = 1-20$

α	f_0	f_1	f_2	g_0	g_1	g_2
1/36	0.5174	0.2130	0.2539	0.0542	0.4117	0.9383
1/16	0.4316	0.2149	0.70	0.0754	0.5626	0.9517
1/9	0.3116	0.2167	1.0587	0.0817	0.6794	0.9706

$$\eta = \eta_R + \eta_I. \quad (\text{П.1})$$

Здесь часть коэффициента захвата за счет инерции (поправка на инерцию к зацеплению) η_I в диапазоне значений $Stk = 0.1-1$ равна

$$\eta_I = \frac{A}{0.9}(Stk - 0.1)Stk^B, \quad (\text{П.2})$$

где

$$A = c_0 + c_1R^{c_2} + c_3R \exp(-c_4R),$$

$$B = d_0 + d_1R^{d_2} + d_3R^{0.8} \exp(-d_4R),$$

а в диапазоне $Stk = 1-20$ величина η_I аппроксимирована как

$$\eta_I = A + C(Stk - 1) / [1 + D(Stk - 1)], \quad (\text{П.3})$$

где

$$C = f_0 - f_1R^{f_2}, \quad D = [g_0 + g_1(R - 0.1)^{g_2}] / R.$$

Коэффициенты c , d , f , g в (П.2)–(П.3) были рассчитаны при $Kn = 0$ для плотностей упаковки $\alpha = 1/36, 1/16, 1/9$. Они приведены в табл. 2, 3. Ве-

личина η_R при $Kn = 0$ рассчитывается по формуле (10). Также с привлечением функций (П.2), (П.3) для того же интервала параметров зацепления были построены аппроксимации для коэффициента захвата с учетом эффекта скольжения газа на волокнах для $Kn = 0.3$ и $Kn = 1$ (см. табл. 4, 5). Здесь мы ограничились плотностью упаковки $\alpha = 1/16$, характерной для высокоэффективных фильтров. Эти аппроксимации имеют разные погрешности в разном интервале параметров. Средняя относительная погрешность формулы наилучшего приближения (П.2) на всем множестве расчетных данных для $\alpha = 1/36, 1/16, 1/9$ не превышает 5%, 2% и 0.4% соответственно. Для формул с учетом эффекта скольжения эта величина не превышает 0.3%. Средняя относительная погрешность формул (П.1) лежит в интервале 1–10%. Аппроксимации (П.1) не воспроизводят минимум зависимости коэффициента захвата от числа Стокса, который, как показано в данной работе при расчете инерции в ряду волокон, является артефактом, характерным для приближенной ячеечной модели. Предложенные формулы применимы для ульт-

Таблица 4. Коэффициенты в формулах (П.2): $Stk = 0.1-1$, $\alpha = 1/16$

Kn	c_0	c_1	c_2	c_3	c_4
0.3	0.1911	-0.0715	1.8413	0.2861	2.6467
1	0.2302	-0.1470	1.290	0.2871	2.8971
Kn	d_0	d_1	d_2	d_3	d_4
0.3	0.9483	-0.2451	0.4067	-1.7133	1.7133
1	0.4535	1.4634	2.2784	-1.0172	0.0985

Таблица 5. Коэффициенты в (П.3): $Stk = 1-20$, $\alpha = 1/16$

Kn	f_0	f_1	f_2	g_0	g_1	g_2
0.3	0.350	-0.1773	0.8939	0.0663	0.5543	0.9540
1	0.0645	0.5507	0.9641	0.3179	-0.1727	0.8689

тратонких волокон, соизмеримых по диаметру со средней длиной свободного пробега молекул воздуха, либо для волокон любого радиуса в условиях течения разреженного газа.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fuchs N.A.* The Mechanics of Aerosols. N.Y.: Dover, 1989.
2. *Davies C.N.* Air Filtration. N.Y.: Academic Press, 1973.
3. *Brown R.C.* Air Filtration. Oxford: Pergamon Press, 1993.
4. *Kirsch A.A., Stechkina I.B.* The theory of aerosol filtration with fibrous filters, Ch. 4, in Fundamentals of Aerosol Science / Ed. by Shaw D.T. N.Y.: Wiley-Interscience. 1978. P. 165–256.
5. *Chernyakov A.L., Kirsch A.A., Kirsch V.A.* Elastic vibrations of a fiber due to impact of an aerosol particle and their influence on the efficiency of fibrous filters // Phys. Rev. E. 2011. V. 83. № 5. P. 056303. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.83.056303>
6. *Стечкина И.Б., Кириш В.А.* Оптимизация параметров аэрозольных волокнистых фильтров // Коллоид. журн. 2001. Т. 63. № 4. С. 517–522. <https://doi.org/10.1023/A:1016762107083>
7. *Кириш В.А., Кириш А.А.* Улавливание субмикронных аэрозольных частиц фильтрами из нановолокон // Коллоид. журн. 2023. Т. 85. № 1. С. 38–46. <https://doi.org/10.1134/S1061933X22600476>
8. *Кириш В.А.* Инерционное осаждение тяжелых аэрозольных частиц в волокнистых фильтрах // Теор. основы хим. технологии. 2005. Т. 39. № 1. С. 50–55. <https://doi.org/10.1007/s11236-005-0028-1>
9. *Волощук В.М.* Введение в гидродинамику грубодисперсных аэрозолей. Л.: Гидрометеиздат, 1971.
10. *Hairer E., Norsett S., Wanner G.* Solving Ordinary Differential Equations I: Nonstiff Problems, 2-nd ed. Berlin: Springer-Verlag, 1993.
11. *Слезкин Н.А.* Динамика вязкой несжимаемой жидкости. М.: ГИТТЛ, 1955.
12. *Wang C.Y.* Stokes slip flow through a grid of circular cylinders // Phys. Fluids. 2002. V. 14. № 9. P. 3358–3360. <https://doi.org/10.1063/1.1499127>
13. *Kolodziej J.A.* Review of application of boundary collocation methods in mechanics of continuous media // Solid Mechanics Archives. 1987. V. 12. № 4. P. 187–231.
14. *Pich J.* Pressure drop of fibrous filters at small Knudsen numbers // Ann. Occup. Hyg. 1966. V. 9. № 1. P. 23–27. <https://doi.org/10.1093/annhyg/9.1.23>
15. *Ролдугин В.И., Кириш А.А., Емельяненко А.М.* Моделирование аэрозольных фильтров при промежуточных числах Кнудсена // Коллоид. журн. 1999. Т. 61. № 4. С. 530–542.
16. *Кириш А.А., Стечкина И.Б.* Инерционное осаждение аэрозолей в модельных фильтрах при малых числах Рейнольдса // Коллоид. журн. 1977. Т. 39. № 1. С. 36–43.
17. *Miyagi T.* Viscous flow at low Reynolds numbers past an infinite row of equal circular cylinders // J. Phys. Soc. Japan. 1958. V. 13. № 5. P. 493–496. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.13.493>
18. *Muller T.K., Meyer J., Kasper G.* Low Reynolds number drag and particle collision efficiency of a cylindrical fiber within a parallel array // J. Aerosol Sci. 2014. V. 77. № 11. P. 50–66. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2014.07.007>
19. *Gallily I.* On the filtration of aerosols by filter models of various porosities // J. Colloid Sci. 1957. V. 12. № 2. P. 161–172.
20. *Kuwabara S.* The forces experienced by randomly distributed parallel circular cylinders or spheres in viscous flow at small Reynolds numbers // J. Phys. Soc. Japan. 1959. V. 14. № 4. P. 527–532. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.14.527>
21. *Kirsch A.A., Fuchs N.A.* The fluid flow in a system of parallel cylinders perpendicular to the flow direction at small Reynolds numbers // J. Phys. Soc. Japan. 1967. V. 22. P. 1251–1255. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.22.1251>
22. *Kirsch A.A., Fuchs N.A.* Studies of fibrous aerosol filters – II. Pressure drops in systems of parallel cylinders // Ann. Occup. Hyg. 1967. V. 10. № 1. P. 23–30. <https://doi.org/10.1093/annhyg/10.1.23>
23. *Головин А.М., Лопатин В.А.* Течение вязкой жидкости в двоякопериодических рядах цилиндров // ПМТФ. 1969. Т. 9. № 2. С. 99–105. <https://doi.org/10.1007/BF00913184>
24. *Sangani A.S., Acrivos A.* Slow flow past periodic arrays of cylinders with application to heat transfer // Int. J. Multiphase Flow. 1982. V. 8. № 3. P. 193–206. [https://doi.org/10.1016/0301-9322\(82\)90029-5](https://doi.org/10.1016/0301-9322(82)90029-5)
25. *Yeh H.-C., Liu B.Y.H.* Aerosol filtration by fibrous filters – I. Theoretical // J. Aerosol Sci. 1974. V. 5. № 2. P. 191–204. [https://doi.org/10.1016/0021-8502\(74\)90049-4](https://doi.org/10.1016/0021-8502(74)90049-4)
26. *Yeh H.-C.* A fundamental study of aerosol filtration by fibrous filters. Ph.D. Thesis. Minneapolis: University of Minnesota, 1972.
27. *Ramarao B.V., Tien C., Mohan S.* Calculation of single fiber efficiencies for interception and impaction with superposed Brownian motion // J. Aerosol Sci. 1994.

- V. 25. № 2. P. 295–313.
[https://doi.org/10.1016/0021-8502\(94\)90081-7](https://doi.org/10.1016/0021-8502(94)90081-7)
28. *Кириш В.А.* Инерционное осаждение аэрозольных частиц в волокнистых фильтрах // Коллоид. журн. 2004. Т. 66. № 5. С. 613–618.
<https://doi.org/10.1023/B:COLL.0000043835.00525.83>
29. *Стечкина И.Б., Кириш А.А., Фукс Н.А.* Исследования в области волокнистых аэрозольных фильтров // Коллоид. журн. 1969. Т. 31. № 1. С. 121–126.
30. *Стечкина И.Б., Кириш А.А., Фукс Н.А.* Влияние инерции на коэффициент захвата аэрозольных частиц на цилиндрах при малых числах Стокса // Коллоид. журн. 1970. Т. 32. № 3. С. 467.
31. *Левин Л.М.* Исследования по физике грубодисперсных аэрозолей, М.: Изд. АН СССР, 1961.
32. *Wong J.B., Ranz W.E., Johnstone H.F.* Collection efficiency of aerosol particles and resistance to flow through fiber mats // J. Appl. Phys. 1956. V. 27. № 2. P. 161–170.
<https://doi.org/10.1063/1.1722328>
33. *Flagan R.C., Seinfeld J.H.* Fundamentals of Air Pollution Engineering, Ch. 7. P. 441. Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice-Hall, Inc., 1988.
34. *Намансон Г.Л.* Влияние скольжения на эффект касания при захвате амикроскопических частиц цилиндром из потока // Коллоид. журн. 1960. Т. 24. № 1. С. 52–54.
35. *Albertoni S., Cereignani C., Gutusso L.* Numerical evaluation of the slip coefficient // Phys. Fluids. 1963. V. 6. № 7. P. 993–996.
<https://doi.org/10.1063/1.1706857>
36. *Zhao S., Povitsky A.* A hybrid molecular and continuum method for low-Reynolds-number flows // Nonlinear Analysis. 2009. V. 71. № 12. P. e2551–e2564.
<https://doi.org/10.1016/j.na.2009.05.069>

УДК 544.778.3

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ХАРАКТЕРИСТИК ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА РАЗЛИЧНОГО ФАЗОВОГО СОСТАВА

© 2023 г. А. С. Коваленко^{1, *}, О. А. Шилова^{1, 2}, А. М. Николаев¹, С. В. Мьякин^{2, 3}

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова

Российской академии наук, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Московский просп., 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

³Институт аналитического приборостроения РАН, ул. Ивана Черных, 31/33, Санкт-Петербург, 198095 Россия

*e-mail: anastasiya.bychk@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.02.2023 г.

После доработки 30.03.2023 г.

Принята к публикации 31.03.2023 г.

Изучено взаимодействие с водной средой наночастиц оксидов железа, отвечающих составу твердых растворов магнетит-маггемитового ряда с различным соотношением катионов Fe^{2+}/Fe^{3+} . Установлено, что для наночастиц, наиболее близко соответствующих составу маггемита ($\gamma-Fe_2O_3$), характерны наибольшие значения гидродинамического диаметра и резкое снижение рН дисперсионной среды при диспергировании порошков в воде. Для наночастиц, фазовый состав которых соответствует твердому раствору из середины магнетит-маггемитового ряда, наблюдается плавное и менее выраженное снижение рН. Показано, что разбавление водных суспензий, полученных из предварительно высушенных порошков, в диапазоне концентраций от 100 до 0.001 мг/л с последующей ультразвуковой обработкой приводит к существенному увеличению гидродинамического диаметра частиц оксидов железа. Рассмотрен возможный механизм исследуемого взаимодействия наночастиц с водной средой, включающий гидратацию образованных ионами железа льюисовских кислотных центров и изменение характера диссоциации гидроксильных групп в зависимости от рН суспензии. Изучено влияние пассивации поверхности исследуемых нанопорошков олеиновой кислотой на рассматриваемые процессы. Полученные результаты позволяют прогнозировать агрегативную устойчивость и ряд других характеристик исследуемых суспензий при разбавлении их водой.

DOI: 10.31857/S0023291223600116, EDN: ZORDCA

ВВЕДЕНИЕ

Субмикронные и наноразмерные магнитные частицы оксидов железа и водные суспензии на их основе находят ряд применений в различных областях, включая медицину [1, 2] и сельское хозяйство [3–5]. Одним из важнейших общих требований, предъявляемых к водным суспензиям, является их седиментационная и агрегативная устойчивость, которые зависят от состояния поверхности наночастиц и особенностей их взаимодействия с водной средой. В зависимости от своего происхождения (условий получения) оксиды железа сильно различаются по своему химическому и фазовому составу, а также магнитным свойствам и состоянию поверхности. Поэтому важной задачей является сравнительное исследование их взаимодействия с дисперсионной средой (в частности, водной) для суспензий различной концентрации. В [6–10] рассмотрены подходы к регулированию активности поверхности оксидов железа за счет об-

работки различными реагентами, включая кремний- и фосфорорганические соединения [6, 7], а также органические кислоты [8–12]. Обработку поверхности материалов олеиновой кислотой успешно используют для биохимических и медицинских применений [10–13]. Размеры коммерческих магнитных наночастиц оксидов железа и их ζ -потенциалы в водных суспензиях были изучены в [14]. Основные характеристики поверхности наночастиц магнетита в растворах хлорида натрия при изменении рН и концентрации ионов железа (Fe^{2+} и Fe^{3+}) подробно описаны в работе [15]. Авторы исследовали влияние рН на ζ -потенциал наночастиц порошков магнетита, как синтезированных методом совместного осаждения, так и коммерческих, в водных растворах хлорида натрия различных концентраций. Исследования показали, что для всех исследованных наночастиц в кислой среде ζ -потенциал был положительный, а в щелочной — отрицательный. При этом ζ -потенциал равнялся

0 при значении $\text{pH} \approx 6$, который являлся изоэлектрической точкой. При увеличении концентрации FeCl_2 или FeCl_3 изоэлектрическая точка смещалась в область более высоких pH (от 6 до 7.5) [15]. В работе [16] для наночастиц магнетита изоэлектрические точки были обнаружены при pH 6.2 и 6.7.

Авторы обзоров [17, 18], в которых рассматриваются поверхностные характеристики магнитных наночастиц оксидов железа, отмечают, что положение изоэлектрической точки варьируется в диапазоне pH от 5.2 до 7.26 и зависит от происхождения или условий синтеза образца, наличия примесей, эффекта растворимости, предварительной обработки, фонового электролита, метода измерения, а также моделей, применяемых для отображения и аппроксимации экспериментальных данных.

Вместе с тем относительно малоизученным остается вопрос о влиянии фазового состава оксидов железа, в частности соотношения в них атомов Fe(II, III) на характеристики поверхности наночастиц при взаимодействии с водной средой, в том числе при последовательном разбавлении суспензий водой.

Наиболее часто применяемым методом синтеза магнитных наночастиц оксидов железа является осаждение из водных растворов солей железа (II, III) на воздухе. В результате, как правило, образуются наночастицы, составы которых соответствуют твердым растворам магнетит-маггемитового ряда [19, 20]. Наши предыдущие исследования [5, 20, 21] показали, что водные суспензии указанных магнитных наночастиц оксидов железа можно успешно использовать для обработки вегетирующих растений ряда овощных культур в качестве иммуностимуляторов, оказывающих положительное влияние на их рост, развитие и продуктивность. При этом для применения в агротехнологиях наиболее приемлемыми являются водные суспензии с низкой концентрацией наночастиц FeO_x (0.001–0.1 мг/л).

Целью данной работы являлось изучение влияния фазового состава магнитных нанопорошков оксидов железа, соответствующих твердым растворам магнетит-маггемитового ряда, с различным соотношением катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} , на особенности их взаимодействия с водной средой при разных концентрациях FeO_x в водных суспензиях.

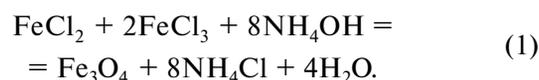
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез магнитных нанопорошков оксидов железа

Нанопорошки оксидов железа (образцы № 1, № 2, № 3, № 4) для приготовления водных суспензий получали методом совместного осаждения из водных растворов хлоридов железа с использованием различных технологических приемов, таких как барботирование аргоном при повышенной температуре, ультразвуковое воздействие, длительное выдерживание осадка в маточном растворе, добав-

ление поверхностно-активного вещества (олеиновой кислоты) [19, 20]. Ниже приведено подробное описание методики синтеза каждого нанопорошка оксида железа.

Синтез нанопорошка оксида железа с использованием ультразвуковой обработки (образец № 1). Водные растворы хлоридов железа FeCl_2 и FeCl_3 в молярном соотношении $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1 : 2$ смешивали при комнатной температуре и при постоянном барботировании аргоном. Молярное соотношение было выбрано согласно литературным данным [22]. Затем к раствору хлоридов железа капельно добавляли водный раствор аммиака (12.5 мас. %) для получения наночастиц магнетита в соответствии с химической реакцией (1):



Затем свежеполученные наночастицы подвергали окислению для более полного перехода Fe^{2+} в Fe^{3+} , предполагая получить маггемит Fe_2O_3 :



Чтобы способствовать окислению Fe^{2+} , процесс осаждения проводили под воздействием ультразвука (240 Вт, 40 кГц) в течение 30 мин. Полученные наночастицы извлекали из маточного раствора методом магнитной сепарации с использованием неодимового магнита, промывали дистиллированной водой и сушили при 100°C в течение 24 ч на воздухе. Схема синтеза приведена на рис. 1.

Синтез порошка оксида железа с использованием барботирования аргоном при повышенной температуре 60°C (образец № 2). Водные растворы хлоридов железа (FeCl_2 и FeCl_3) смешивали при комнатной температуре в молярном соотношении $\text{FeCl}_2 : \text{FeCl}_3 = 1 : 2$. Осаждение проводили водным раствором аммиака (6.25 мас. %), который капельно добавляли к раствору хлоридов железа. Для интенсификации процесса осаждения с целью предотвращения быстрого окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} его проводили при барботировании аргоном. В то же время процесс осаждения осуществляли при повышенной температуре 60°C , что, с одной стороны, интенсифицировало процесс осаждения, препятствуя окислению, но, с другой стороны, наоборот, могло способствовать процессу окисления. Порошок из маточного раствора извлекали методом магнитной сепарации с использованием неодимового магнита, промывали дистиллированной водой и сушили при 100°C в течение 24 ч на воздухе. Схема синтеза показана на рис. 2.

Синтез нанопорошка оксида железа, модифицированного олеиновой кислотой (образец № 3). Синтез осуществляли по той же методике, что и для рассмотренного выше образца № 2, вплоть до стадии осаждения порошка. Затем было проведено не-

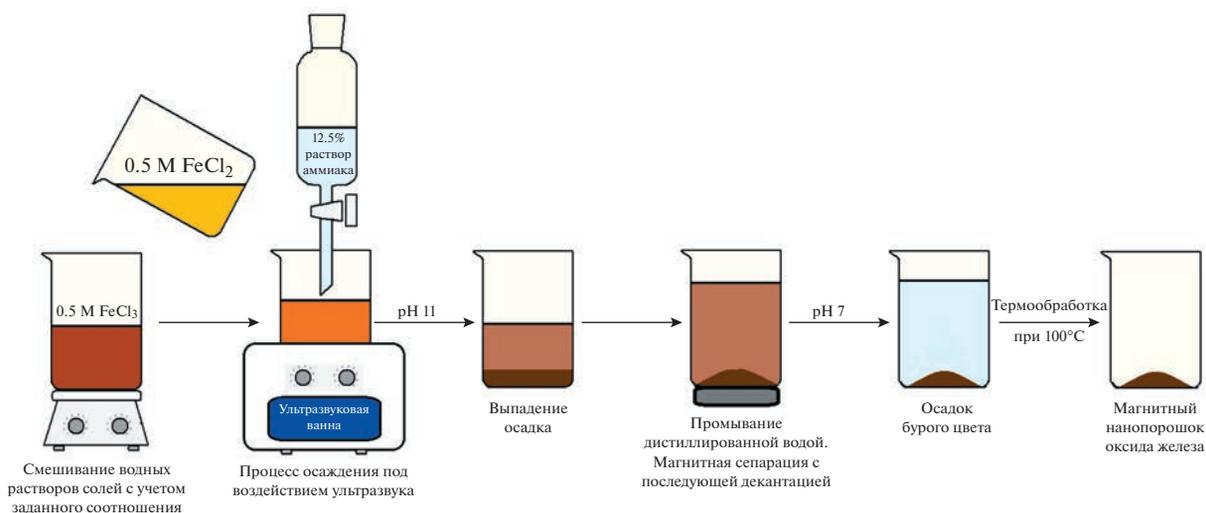


Рис. 1. Схема синтеза нанопорошка оксида железа с использованием ультразвукового воздействия.

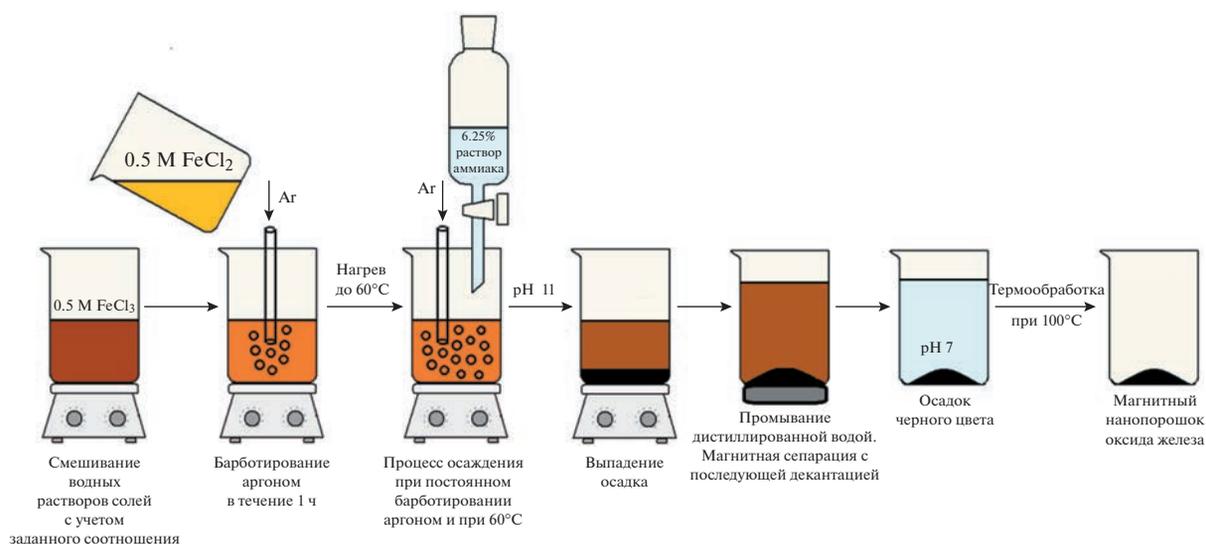


Рис. 2. Схема синтеза нанопорошка оксида железа с использованием барботирования аргоном и при повышенной температуре (60°C).

сколько операций по созданию оболочки из олеиновой кислоты. Для этого к свежесозданному осадку добавляли 1 мл олеиновой кислоты. Полученную смесь интенсивно перемешивали магнитной мешалкой в течение 1 ч при температуре 60°C. Осадок извлекали из раствора не методом магнитной сепарации, а посредством декантации, затем промывали водой и сушили при 100°C в течение 24 ч на воздухе. Схема синтеза приведена на рис. 3.

Синтез оксида железа с использованием длительной выдержки осадка в маточном растворе (образец № 4). При синтезе нанопорошка оксида железа с использованием данной методики хлориды железа (как и в предыдущих вариантах) смешива-

ли в заданном стехиометрическом соотношении FeCl₂ : FeCl₃ = 1 : 2. Отличие состояло в том, что изначально соли железа растворяли в водном растворе, подкисленном соляной кислотой (2 М). Процесс осаждения проводили 6.25% раствором аммиака. Перемешивание осуществлялось только с помощью магнитной мешалки и без каких-либо дополнительных внешних воздействий. При этом время выдержки осадка в маточном растворе составляло 16 ч. Извлечение осадка из маточного раствора проводили методом магнитной сепарации с последующей декантацией. Полученный осадок промывали дистиллированной водой и сушили в сушильном шкафу в воздушной атмосфере при 100°C. Схема

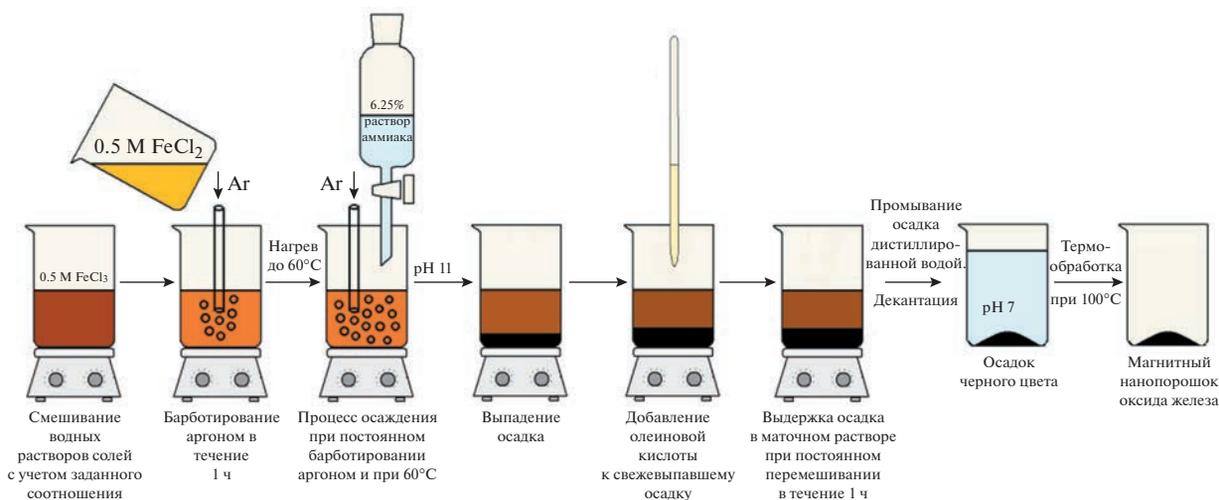


Рис. 3. Схема синтеза нанопорошка оксида железа с использованием барботирования аргоном, нагрева и с добавлением олеиновой кислоты.

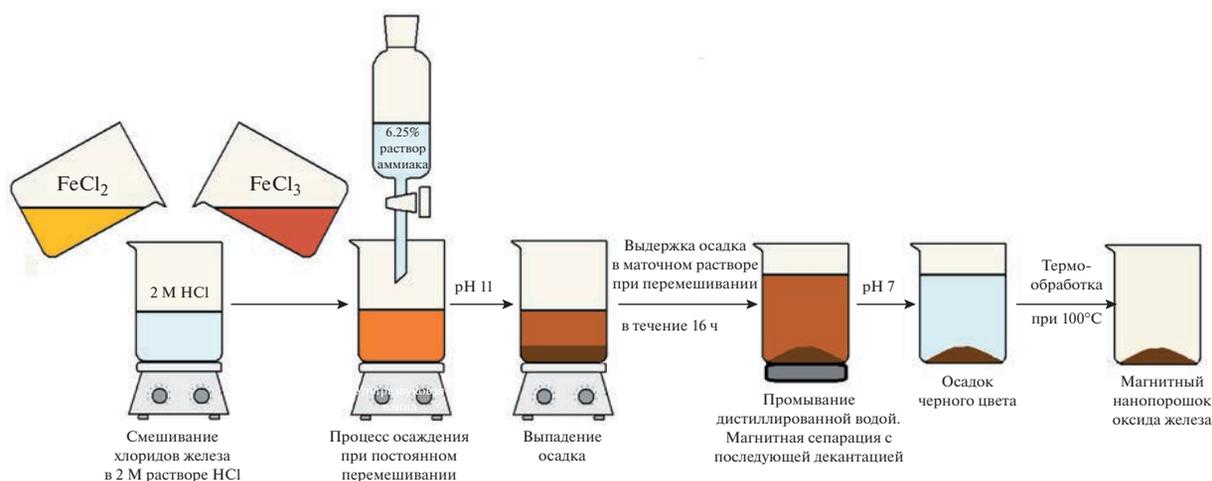


Рис. 4. Схема синтеза нанопорошка оксида железа при длительном выдерживании осадка в маточном растворе.

синтеза нанопорошка с использованием данной методики проиллюстрирована на рис. 4.

Характеристики нанопорошков

Ранее методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием расчетов параметров элементарных ячеек нами было установлено, что в результате варьирования условий синтеза были получены нанопорошки оксидов железа с фазовым составом, соответствующим твердым растворам магнетит-маггемитового ряда, отличающиеся содержанием катионов Fe²⁺ и Fe³⁺ и, соответственно, катионных вакансий (табл. 1) [19]. Используя уравнение зависимости параметра элементарной ячейки (*a*) твердого раствора магнетит-маггемитового ряда от количества атомов железа, которое

принято за *x* [15], была рассчитана доля вакансий соответствующих катионов железа и, соответственно, определено соотношение Fe²⁺/Fe³⁺ в твердом растворе магнетит-маггемитового ряда, приняв долю вакансий 0,33 как 100% маггемита, а долю вакансий 0 – как 100% магнетита (см. табл. 1), в соответствии с уравнением (3):

$$a = 0.1818x + 7.8505. \quad (3)$$

Согласно данным табл. 1, нанопорошок № 1 характеризуется выраженным преобладанием Fe³⁺ и, следовательно, наиболее близок по фазовому составу к маггемиту; № 2 имеет фазовый состав из середины магнетит-маггемитового ряда; № 3 аналогичен № 2, но его поверхность модифицирована оболочкой из олеиновой кислоты; № 4, среди исследуемых в данной работе нанопорошков, от-

Таблица 1. Кристаллографические данные магнитных нанопорошков, использованных для приготовления водных суспензий [5, 19, 20]

Наименование	Состав*	Параметр элементарной ячейки a , Å***	Количество катионных вакансий на элементарную ячейку****	Соотношение Fe^{2+}/Fe^{3+}	ОКР, нм*****
Маггемит [23, 24]	$\gamma-Fe_2O_3$	8.336–8.339	0.33	0/2.67	–
№ 1	$Fe_{2.7}O_4$	8.341(4)	0.30	0.09/2.61	~14
№ 2	$Fe_{2.78}O_4$	8.355(4)	0.22	0.33/2.45	~20
№ 3	$Fe_{2.8}O_4@C_{17}H_{33}COOH^{**}$	8.359(4)	0.20	0.39/2.41	~12
№ 4	$Fe_{2.86}O_4$	8.367(3)	0.16	0.51/2.35	~14
Магнетит [23, 25]	Fe_3O_4	8.396–8.397	0	1.0/2.0	–

* Вычислен с учетом количества катионных вакансий;

** поверхность нанопорошка оксида железа модифицирована олеиновой кислотой;

*** рассчитывается из данных рентгенофазового анализа методом наименьших квадратов;

**** вычислено по уравнению (3) с учетом данных о параметре элементарной ячейки (и с учетом того, что для чистого магнетита количество катионных вакансий равно 0, а для чистого маггемита – 1/3);

***** вычислено по формуле Шеррера.

личается наибольшим содержанием Fe^{2+} и, соответственно, по своему составу наиболее близок к магнетиту. Размер первичных наночастиц можно оценить по величинам областей когерентного рассеяния (ОКР), значения которых были рассчитаны по данным рентгенофазового анализа [5, 20]. Основные характеристики нанопорошков, установленные в ходе предыдущих исследований [5, 19, 20], приведены в табл. 1. Все порошки обладали магнитными свойствами [5].

Приготовление водных суспензий

На основе синтезированных магнитных нанопорошков оксидов железа были приготовлены водные суспензии различных концентраций (0.001–100 мг/л). Исходные водные суспензии исследуемых нанопорошков с концентрацией 100 мг/л были приготовлены посредством диспергирования 3 мг порошка в 30 мл дистиллированной воды с использованием обработки в ультразвуковой ванне (240 Вт, 40 кГц, 20 мин). Суспензии меньших концентраций (10; 1; 0.1; 0.01 и 0.001 мг/л) получали из исходной суспензии путем ее последовательного разбавления и повторного ультразвукового диспергирования в условиях, аналогичных приготовлению исходной суспензии.

Методика оценки коллоидных характеристик исследуемых нанопорошков

Гидродинамический диаметр (D) и ζ -потенциал наночастиц порошков оксидов железа в приготовленных суспензиях исследовали методами динамического и электрофоретического рассеяния света с использованием анализатора размера наночастиц NanoBrook 90 Plus Zeta (кювета BI-SCP, электрод AQ-1327). Измерения проводили через 1 ч после

приготовления суспензий. Перед измерением гидродинамического диаметра и ζ -потенциала для каждой суспензии измеряли величину рН с использованием рН-метра “Мультитест” ИПЛ-301 (НПП “СЕМИКО”, Россия).

Методика исследования кислотно-основных характеристик поверхности нанопорошков

Кислотно-основные характеристики поверхности нанопорошков исследовали методом динамической рН-метрии посредством измерения кинетики рН суспензии, получаемой диспергированием навесок исследуемых образцов массой 30 мг в 30 мл дистиллированной воды при перемешивании магнитной мешалкой. Измерения рН суспензии проводили с использованием рН-метра “Мультитест” ИПЛ-301 (НПП “СЕМИКО”, Россия) через 5, 10, 20, 30, 60 с и далее через каждые 30 с в интервале времени от 1 до 5 мин и через каждые 60 с в течение последующих 5 мин после погружения навески порошка.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Коллоидные характеристики водных суспензий нанопорошков оксидов железа

Изменение размера наночастиц по мере разбавления водных суспензий. Зависимость гидродинамического диаметра частиц оксидов железа различного фазового состава от концентрации суспензий представлена на рис. 5.

Из рис. 5 хорошо просматривается тенденция к существенному увеличению размера наночастиц и образованию агрегатов по мере разбавления суспензий. При этом чем больше соотношение катионов Fe^{2+}/Fe^{3+} , тем медленнее растет ве-

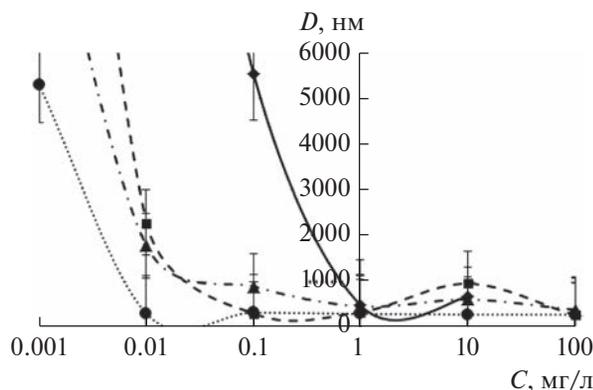


Рис. 5. Зависимость гидродинамического диаметра частиц (D) оксидов железа различного фазового состава от концентрации (C) водной суспензии образцов № 1 (◆), № 2 (■), № 3 (▲) и № 4 (●). Погрешность значений — это отклонение D от среднего по нескольким измерениям.

личина гидродинамического диаметра. Самый большой рост гидродинамического диаметра наблюдается для нанопорошка № 1, состав которого практически соответствует маггемиту ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Сопоставление значений гидродинамического диаметра и ζ -потенциала частиц оксидов железа различного фазового состава в зависимости от концентрации суспензий, а также pH полученных суспензий представлены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что дисперсной фазой приготовленных суспензий на основе синтезированных нанопорошков оксидов железа являются не отдельные наночастицы оксидов железа, а их агломераты, размеры которых составляют несколько сотен нанометров. Полной дезагрегации частиц в суспензиях не удалось достичь даже несмотря на использование в процессе приготовления суспензий ультразвуковой (УЗ) обработки. При этом разбавление суспензий с применением дополнительной УЗ обработки не привело к последующей дезагрегации частиц в агломератах, как этого можно было бы ожидать, исходя из работ авторов [26, 27], а наоборот, способствовало их агломерации, особенно при низких концентрациях (0.001–0.1 мг/л). Возможно, подобное отличие связано с тем, что авторы [26, 27] дезагрегировали наночастицы, не подвергая их сушке. В нашем случае порошки были высушены, что, по-видимому, усилило склонность наночастиц к агломерации.

Кроме этого, стоит отметить, что при увеличении доли катионов Fe^{2+} укрупнение агрегатов наночастиц по мере разбавления суспензий, в целом, происходит менее интенсивно. В частности, следует отметить, что у частиц порошка № 4 значение ζ -потенциала равно нулю в широком диапазоне концентраций (0.01–10 мг/г), что может быть обусловлено определенным балансом между ионами железа, кислорода и OH-группами на поверхности при данном соотношении $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ [15, 17]. Этот факт согласуется с наименьшими значениями

Таблица 2. Электрокинетические свойства водных суспензий исследуемых частиц оксидов железа

Исследуемые параметры порошков	Концентрация водной суспензии (C), мг/л					
	100	10	1	0.1	0.01	0.001
№ 1						
D , нм	—	670 ± 130	500 ± 200	>5000	>6000	>6000
ζ , мВ	—	0	-15.9 ± 1.7	-22.1 ± 1.7	-32.2 ± 3.3	-19.9 ± 19.3
pH	—	6.7	6.7	6.5	6.8	6.6
№ 2						
D , нм	270 ± 10	960 ± 20	340 ± 20	330 ± 10	2300 ± 900	1300 ± 1000
ζ , мВ	19.8 ± 4.1	11.4 ± 4.2	-21.2 ± 4.4	0	-28.1 ± 4.3	-37.0 ± 4.2
pH	6.5	6.7	6.9	6.8	7.0	7.1
№ 3						
D , нм	400 ± 30	610 ± 20	470 ± 40	900 ± 200	1800 ± 840	>6000
ζ , мВ	-23.0 ± 2.8	-22.0 ± 2.9	-60.6 ± 11.9	-15.8 ± 11.8	-19.9 ± 11.1	-9.41 ± 15.3
pH	6.7	6.9	6.8	6.7	6.7	6.6
№ 4						
D , нм	280 ± 3	290 ± 30	300 ± 20	330 ± 120	300 ± 40	>5000
ζ , мВ	25.8 ± 3.04	0	0	0	0	-11.7
pH	6.1	6.3	6.7	6.9	6.5	7.4

D — гидродинамический диаметр; ζ — электрокинетический потенциал.

гидродинамического диаметра, наблюдаемыми для данного порошка № 4, поскольку при нулевом ζ -потенциале частицы обладают наименьшей способностью к удержанию гидратных оболочек.

Согласно литературным данным, для агрегативной устойчивости суспензий абсолютные значения ζ -потенциалов должны быть больше 30 мВ [27]. Судя по абсолютному значению ζ -потенциалов, среди исследуемых в данной работе суспензий наибольшей устойчивостью отличаются несколько суспензий: № 1 в концентрации 0.01 мг/л ($\zeta \approx -32$ мВ); № 2 в концентрациях 0.01 мг/л ($\zeta \approx -28$ мВ) и 0.001 мг/л ($\zeta \approx -37$ мВ); № 3 в концентрации 1 мг/л ($\zeta \approx -61$ мВ). Достаточно высокие значения ζ -потенциалов для крупных агломератов можно связать с образованием на их поверхности гидратных оболочек [28]. Известно, что чем прочнее гидратная оболочка, тем толще диффузный слой и тем больше ζ -потенциал [29].

Из данных табл. 2 видно, что изменение концентрации суспензий для порошков № 1 и № 3 не сказалось на знаке ζ -потенциала, который оставался отрицательным во всем исследуемом диапазоне концентраций. В то же время для порошков № 2 и № 4 наблюдался переход от положительных значений ζ -потенциала к отрицательным с переходом через нулевые значения. Нулевые значения ζ -потенциалов соответствуют изоэлектрическим точкам для данных суспензий в данных концентрациях. Изоэлектрические точки полученных суспензий находятся в диапазоне pH от 6.3 до 6.8, что согласуется с известными данными для синтетических наночастиц магнетита [16] и наночастиц магнетита и маггемита, полученных методом совместного осаждения из хлоридов железа, с использованием гидроксида аммония в качестве осадителя [18]. Как указывалось выше [18], положение изоэлектрических точек магнитных наночастиц оксидов железа может существенно изменяться в зависимости от условий синтеза наночастиц, а также от выбора прибора для измерения.

Таким образом, при приготовлении водных суспензий из сухих порошков магнитных оксидов железа, отвечающих составам твердых растворов магнетит-маггемитового ряда, затруднительно получить устойчивую суспензию даже при использовании многократной ультразвуковой обработки в связи с их сильной склонностью к агломерации как в порошках, так и затем в их суспензиях.

Исследование кислотно-основных характеристик методом динамической pH-метрии. Результаты динамической pH-метрии, характеризующие изменение pH дистиллированной воды с течением времени после диспергирования в ней исследуемых нанопорошков, представлены на рис. 6.

Полученные данные показали, что поверхность исходных исследуемых нанопорошков, в целом, имеет кислый характер. Наиболее резкое снижение

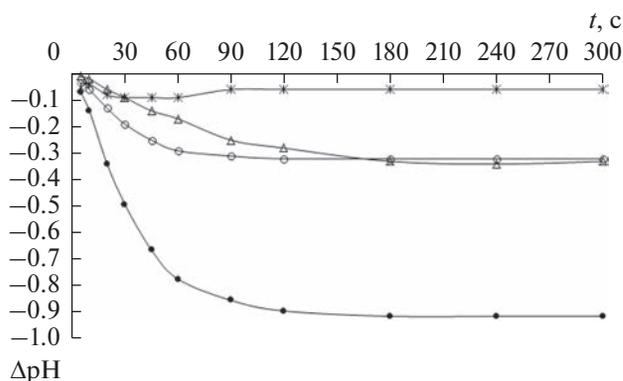


Рис. 6. Изменение pH водной среды в результате взаимодействия с порошками оксидов железа № 1 (●), № 2 (○), № 3 (*) и № 4 (△).

пH водной суспензии, особенно в течение первой минуты (примерно на 0.8 при общем снижении около 0.9), наблюдалось для нанопорошка № 1. Это свидетельствует о преобладании на поверхности частиц этого порошка кислотных центров Льюиса, образованных катионами Fe^{3+} , которые при взаимодействии с водной средой способны к присоединению OH-групп от молекул воды по механизму:



что приводит к наблюдаемому резкому снижению pH водной суспензии за счет свободных катионов H^+ .

Суспензии порошков № 2 и № 4 характеризуются значительно менее выраженным снижением pH, при этом в течение первых 2 мин после диспергирования в воде снижение pH более значительно для порошка № 2 с промежуточным содержанием катионов Fe^{2+} в магнетит-маггемитовом ряду, в то время как для порошка № 4 с большим содержанием катионов Fe^{2+} снижение pH происходит более плавно. Такой характер изменения pH может быть обусловлен присутствием на поверхности частиц этих порошков гидроксильных групп Fe-OH, имеющих близкий к амфотерному характер. В зависимости от кислотно-основных свойств среды данная группа может приобретать как положительный (при присоединении протонов в кислой среде с образованием групп Fe-OH²⁺), так и отрицательный заряд (вследствие отщепления протона в щелочной среде с образованием группы Fe-O⁻) [17], что, в свою очередь, определяет, соответственно, положительные или отрицательные значения ζ -потенциала. Следовательно, протоны и гидроксильные ионы идентифицируются как потенциалопределяющие ионы.

Для наночастиц порошка № 3, поверхность которых модифицирована олеиновой кислотой,

наблюдается незначительное плавное снижение рН, что соответствует присутствию на поверхности слабо диссоциирующей олеиновой кислоты. Модификация поверхности образца олеиновой кислотой приводит к пассивации поверхностных центров, включающих атомы железа, и препятствует значительному укрупнению агломератов. По-видимому, концентрация суспензии около 1 мг/л, при которой наблюдается резкое снижение ζ -потенциала, в данном случае является критической. Выше этой концентрации наблюдается существенное снижение абсолютной величины ζ -потенциала и укрупнение агломератов частиц. Резкое снижение ζ -потенциала для суспензий данного образца при значениях рН свыше 6.7 (табл. 2) может быть связано с усилением диссоциации олеиновой кислоты при переходе от слабокислой среды к нейтральной и слабощелочной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено существенное влияние на коллоидные характеристики магнитных наночастиц оксидов железа их фазового состава и концентрации водных суспензий. Показано, что при разбавлении водных суспензий на основе наночастиц оксидов железа, соответствующих составу твердых растворов магнетит-маггемитового ряда с различным соотношением катионов $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (0.03; 0.13; 0.16; 0.22), в диапазоне концентраций от 100 до 0.001 мг/л (в сочетании с ультразвуковым воздействием) их гидродинамические диаметры увеличиваются в 5–20 раз – от менее 500 до более 6000 нм. Увеличение содержания катионов Fe^{3+} приводит к более значительному росту гидродинамического диаметра наночастиц.

Разбавление суспензий от 100 до 0.001 мг/л приводит к повышению рН в диапазоне от 6.1 до 7.4, что для наночастиц оксидов железа, имеющих фазовый состав твердого раствора из середины магнетит-маггемитового ряда, сопровождалось сменой знака ζ -потенциала с положительного на отрицательный.

Исследования показали, что при взаимодействии исследуемых магнитных нанопорошков оксидов железа с водной средой они проявляли кислый характер поверхности, усиливающийся с ростом содержания Fe^{3+} . Поверхность нанопорошка, практически соответствующего фазовому составу маггемита, характеризуется преобладанием кислотных центров Льюиса, образованных катионами железа Fe^{3+} и обуславливающих резкое снижение рН при диспергировании порошка в воде, в то время как для нанопорошков с большим содержанием Fe^{2+} характерны кислотные центры Бренстеда, соответствующие гидроксильным группам и более плавному снижению рН. Модифицирование поверхности наночастиц оксидов железа оле-

иновой кислотой привело к пассивации поверхностных групп оксидов железа и способствовало появлению отрицательного дзета-потенциала и слабокислому поведению в водной среде.

Полученные результаты демонстрируют возможность регулирования характера взаимодействия наночастиц оксидов железа с водной средой за счет варьирования фазового состава магнитных нанопорошков оксидов железа, модификации их поверхности и варьирования концентрацией водных суспензий.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках темы НИР ГС ИХС РАН № 0081–2022–0006.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sankaranarayanan S.A., Thomas A., Revi N. et al.* Iron oxide nanoparticles for theranostic applications – Recent advances // *Journal of Drug Delivery Science and Technology*. 2022. V. 70. P. 103196. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2022.103196>
2. *Yeste M.P., Fernández-Ponce C., Félix E. et al.* Solvothermal synthesis and characterization of ytterbium/iron mixed oxide nanoparticles with potential functionalities for applications as multiplatform contrast agent in medical image techniques // *Ceramics International*. 2022. V. 48. № 21. P. 31191–31202. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.06.194>
3. *Ezealigo U.S., Ezealigo B.N., Aisida S.O. et al.* Iron oxide nanoparticles in biological systems: Antibacterial and toxicology perspective // *Journal of Colloid and Interface Science Open*. 2021. V. 4. P. 100027. <https://doi.org/10.1016/j.jciso.2021.100027>
4. *Tombuloglu H., Slimani Y., Akhtar S. et al.* The size of iron oxide nanoparticles determines their translocation and effects on iron and mineral nutrition of pumpkin (*Cucurbita maxima* L.) // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2022. V. 564. № 1. P. 170058. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.170058>
5. *Kovalenko A.S., Nikolaev A.M., Khamova T.V. et al.* Synthesis of iron oxide magnetic nanoparticles and their effect on growth, productivity, and quality of tomato // *Glass Physics and Chemistry*. 2021. V. 47. № 1. P. 67–74. <https://doi.org/10.1134/S1087659621070063>
6. *Кропачева Т.Н., Антонова А.С., Журавлева А.Ю.* Модифицирование поверхности магнитных оксидов железа фосфонатами // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2020. Т. 56. № 3. С. 231–237. <https://doi.org/10.31857/S0044185620030225>
7. *Икаев А.М., Мингалёв П.Г., Лисичкин Г.В.* Химическое модифицирование поверхности оксидов железа кремний- и фосфорорганическими

- соединениями // Коллоидный журнал. 2007. Т. 69. № 6. С. 791–797.
8. *Mikhaylov V.I., Kryuchkova A.V., Sitnikov P.A. et al.* Magnetite hydrosols with positive and negative surface charge of nanoparticles: Stability and effect on the lifespan of *Drosophila melanogaster* // *Langmuir*. 2020. V. 36. № 16. P. 4405–4415. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c00605>
9. *Yang H.-M., Park C.W., Ahn T. et al.* A direct surface modification of iron oxide nanoparticles with various poly(amino acid)s for use as magnetic resonance probes // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2013. V. 391. P. 158–167. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.09.044>
10. *Masuku M., Ouma L., Pholosi A.* Microwave assisted synthesis of oleic acid modified magnetite nanoparticles for benzene adsorption // *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. 2021. V. 15. P. 100429. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100429>
11. *Mengesha A., Hoerres A., Mahajan P.* Cytocompatibility of oleic acid modified iron oxide nanoparticles // *Materials Letters*. 2022. V. 323. P. 132528. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.132528>
12. *Asif S., Kaur G., Sharma S. et al.* Oleic acid magnetic iron oxide nanoparticles improve iron uptake by the modification of NADH-HCF (III) oxidoreductase without affecting cellular viability // *Gene Reports*. 2020. V. 21. P. 100837. <https://doi.org/10.1016/j.genrep.2020.100837>
13. *Gambhir R.P., Rohiwal S.S., Tiwari A.P.* Multifunctional surface functionalized magnetic iron oxide nanoparticles for biomedical applications: A review // *Applied Surface Science Advances*. 2022. V. 11. P. 100303. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100303>
14. *Wu K., Liu J., Saha R. et al.* An investigation of commercial iron oxide nanoparticles: Advanced structural and magnetic properties characterization // *ACS Omega*. 2021. V. 6. P. 6274–6283. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05845>
15. *Sun Z.-X., Su F.-W., Forsling W. et al.* Surface characteristics of magnetite in aqueous suspension // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1998. V. 197. № 1. P. 151–159. <https://doi.org/10.1006/jcis.1997.5239>
16. *Salazar-Camacho C., Villalobos M., Luz Rivas-Sánchez M., Arenas-Alatorre J. et al.* Characterization and surface reactivity of natural and synthetic magnetites // *Chemical Geology*. 2013. V. 347. P. 233–245. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.03.017>
17. *Vidojkovic S.M., Rakin M.P.* Surface properties of magnetite in high temperature aqueous electrolyte solutions: A review // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2017. V. 245. P. 108–129. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.08.008>
18. *Kosmulski M.* The pH dependent surface charging and points of zero charge. IX. Update // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2021. V. 296. P. 102519. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102519>
19. *Шилова О.А., Николаев А.М., Коваленко А.С. и др.* Синтез магнитных нанопорошков оксида железа – магнетита и маггемита // *Журнал неорганической химии*. 2020. Т. 65. № 3. С. 398–402. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20030137>
20. *Shilova O.A., Panova G.G., Nikolaev A.M. et al.* Aqueous chemical co-precipitation of iron oxide magnetic nanoparticles for use in agricultural technologies // *Letters in Applied NanoBioScience*. 2021. V. 10. № 2. P. 2215–2239. <https://doi.org/10.33263/LIANBS102.22152239>
21. *Панова Г.Г., Шилова О.А., Николаев А.М. и др.* О влиянии наночастиц оксида железа на растения в вегетативный период развития // *Агрофизика*. 2019. № 3. С. 40–50. <https://doi.org/10.25695/AGRPH.2019.03.07>
22. *Liu S. Wu G., Chen H.-Zh. et al.* Preparation and characterization of Fe₃O₄/SiO₂ particles for dual-particle electrophoretic display // *Synthetic Metals*. 2012. V. 162. № 1–2. P. 89–94. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2011.11.016>
23. *Nasrazadani S., Raman A.* The application of infrared spectroscopy to the study of rust systems—II. Study of cation deficiency in magnetite (Fe₃O₄) produced during its transformation to maghemite (γ-Fe₂O₃) and hematite (α-Fe₂O₃) // *Corrosion Science*. 1993. V. 34. № 8. P. 1355–1365. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(93\)90092-U](https://doi.org/10.1016/0010-938X(93)90092-U)
24. *Pecharroman C., Gonzalez-Carreno T., Iglesias J.E.* The infrared dielectric properties of maghemite, γ-Fe₂O₃, from reflectance measurement on pressed powders // *Physics and Chemistry of Minerals*. 1995. V. 22. P. 21–29. <https://doi.org/10.1007/BF00202677>
25. *Anthony J.W. Bideaux R.A., Bladh K.W.* Magnetite. Handbook of Mineralogy. Chantilly, VA: Mineralogical Society of America, 2018.
26. *Koshevaya E., Nazarovskaia D., Simakov M. et al.* Surfactant-free tantalum oxide nanoparticles: Synthesis, colloid properties, and application as a contrast agent for computed tomography // *Journal of Materials Chemistry B*. 2020. V. 8. № 36. P. 8337–8345. <https://doi.org/10.1039/D0TB01204A>
27. *Drozdov A.S., Ivanovski V., Avnir D. et al.* A universal magnetic ferrofluid: Nanomagnetite stable hydrosol with no added dispersants and at neutral pH // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2016. V. 468. P. 307–312. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.01.061>
28. *Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е.* Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000.
29. *Добычин Д.П., Каданер Л.И., Серпинский В.В.* Физическая и коллоидная химия: Учебное пособие для студентов химических и биологических специальностей педагогических институтов. М.: Просвещение, 1986.

УДК 544.2+544.7

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУР ЯДРО–ОБОЛОЧКА С ВОЗМОЖНОСТЬЮ рН-ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ИНКАПСУЛИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2023 г. А. О. Кузнецов¹, Ю. Н. Власичева¹, Е. В. Ленгерт², А. В. Ермаков², *

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Миусская площадь, 9, стр. 6, Москва, 125047 Россия

²Первый Московский государственный медицинский университет
им. И.М. Сеченова (Сеченовский университет), институт молекулярной тераностики,
ул. Трубецкая, д. 8, стр. 2, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ermakov_a_v_2@staff.sechenov.ru

Поступила в редакцию 05.04.2023 г.

После доработки 23.04.2023 г.

Принята к публикации 27.04.2023 г.

Разработка систем доставки лекарственных веществ является важным трендом современной биомедицины. За последние пять лет наблюдается тенденция к усложнению разрабатываемых систем доставки лекарств с получением сложных многокомпонентных носителей, с целью совершенствования направленности и селективности их действия. Для этого используются различные свойства тканей, характерных для того или иного участка организма, что может быть использовано для разделения действия носителей. Одним из таких факторов служит рН среды, который строго регулируется организмом и является константой в той или иной области организма. В связи с этим в данной работе мы разрабатываем подход для формирования комплексных частиц со структурой ядро-оболочка на основе мезопористых частиц карбоната кальция и кремнезема класса AMS-6. Исследованы загрузочная способность и кинетика высвобождения модельного вещества (конъюгата красителя TRITC с бычьим сывороточным альбумином BSA) из полученных комплексных частиц. Полученные в работе носители имеют перспективы применения в качестве лекарственных носителей с рН-зависимой кинетикой высвобождения инкапсулированного препарата.

DOI: 10.31857/S0023291223600207, EDN: ZQDJUG

ВВЕДЕНИЕ

Стремительная модернизация сферы здравоохранения и внедрение передовых технологий помогли повысить эффективность лечения и вывести качество жизни пациентов на новый уровень. Однако увеличение продолжительности жизни также поспособствовало и увеличению числа неинфекционных хронических заболеваний. Рак, по данным Всемирной Организации Здравоохранения (ВОЗ), является одной из ведущих причин смертности в мире, унесших почти 10 млн жизней за 2020 г. В настоящее время испытываются различные новые подходы к лечению онкологий, где свою эффективность демонстрирует таргетная терапия – использование контейнеров, содержащих лекарственное вещество, для целенаправленной доставки в опухоль или опухолевые клетки. Применение микрочастиц показало увеличенную эффективность самого препарата за счет повышения взаимодействия его молекул с патогенными клетками, а также снижение нежелательных эффектов, улучшенную фармакодина-

мику и проницаемость через физиологические барьеры [1–4]. Различные неорганические частицы нано- и субмикронного размера, включая оксиды металлов, диоксид кремния, металл-органические комплексы и другие, были широко изучены в качестве лекарственных носителей благодаря ряду параметров, включая высокую стабильность, биосовместимость, способность к деградации и поверхностному модифицированию [5–8]. Особое место занимает разработка пористых материалов благодаря уникальной возможности управления физико-химическими характеристиками и свойствами этих материалов. В то же время контролируемыми свойствами позволяют создавать многофункциональные материалы, позволяющие одновременно осуществить биовизуализацию, сенсорику, а также их терапевтическое применение [9, 10]. Применение направленного транспорта для онкотерапии может значительно повысить качество диагностики и эффективность методов лечения.

Анализ исследований, проведенных за последние 10 лет, показывает, что около 0.7% частиц,

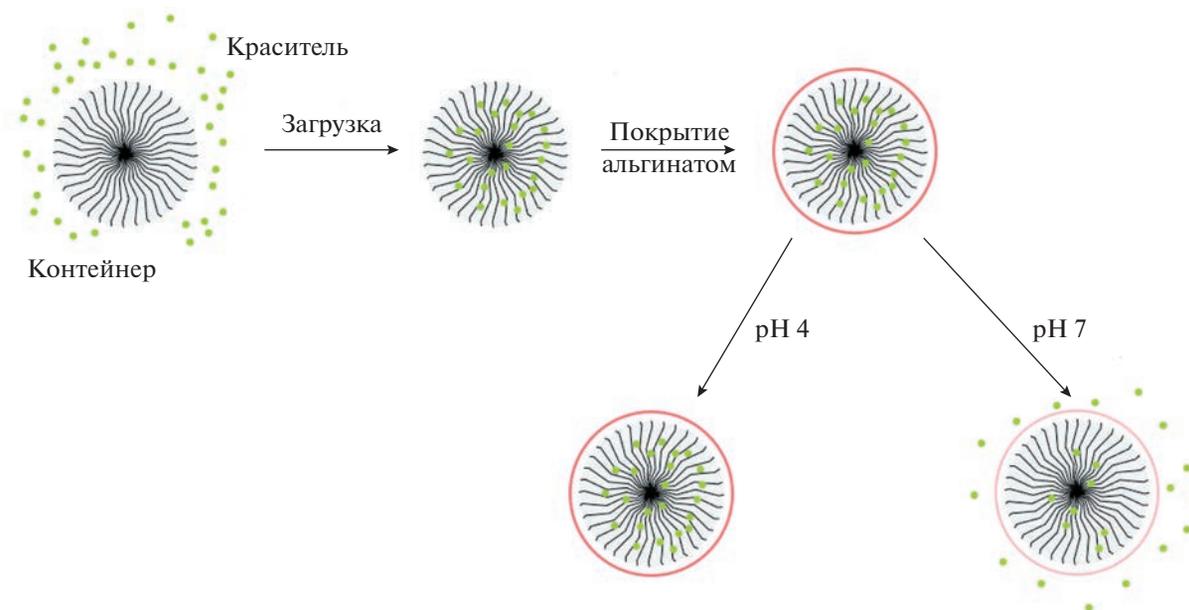


Рис. 1. Схема покрытия микрочастиц CaCO₃ pH-чувствительным полимером.

введенных внутривенно, попадают внутрь целевой опухоли [11]. Это наталкивает на мысль о создании новых контейнеров (достаточно долгий и дорогостоящий процесс) или модернизации уже существующих. Преимущественное снижение эффективности доставки происходит благодаря клеткам иммунной системы – фагоцитам и макрофагам, которые поглощают лекарственные носители в результате фагоцитоза [12]. Снижению иммунного ответа может способствовать дополнительное покрытие микрочастиц биосовместимой гидрофильной оболочкой. Частицы, загруженные лекарственным веществом, модифицируют различными полимерами, что позволяет выполнить ряд задач, включая снижение возможного токсического эффекта на нецелевые ткани организма, повышение его устойчивости к действию организма, повышение времени циркуляции в кровотоке и другие (рис. 1).

Примечательно, что такая процедура способствует и получению новых свойств контейнеров за счет природы и физико-химических особенностей полимера – устойчивости или чувствительности к температуре, свету, ультразвуку, действию эндогенных веществ (например, ферментов) и pH [13–19].

Одной из важнейших характеристик для живых систем является pH. Все клеточные структуры зависят от кислотности, поскольку она влияет на осуществление всех биохимических процессов. Водородный показатель всех частей тела и физиологических жидкостей регулируется кислотно-щелочным гомеостазом. Так, pH крови контролируется преимущественно гидрокарбонатным буфером и

варьируется в пределах 7.36–7.42. Воспаленные ткани и опухоли показывают сниженные, по сравнению со здоровыми тканями, значения [20, 21]. На этом и основан метод модифицирования поверхности контейнеров pH-чувствительным полимером, способным разлагаться в условиях низких pH. В силу небольшого различия в кислотности воспаленной и здоровой тканей такие системы доставки не показывают желаемых результатов. Эндосомы и лизосомы клеток обладают пониженной кислотностью среды по сравнению с внеклеточным пространством (pH = 4.5–5.5), что ведет к необходимости получения носителей с устойчивостью к пониженным pH для избежания высвобождения лекарственного препарата при эндоцитозе здоровыми клетками. Другим вариантом применения частиц с такой pH-зависимостью является пероральное введение, которое требует от частиц преодоления желудочного тракта, обладающего пониженной кислотностью среды, с последующим всасыванием лекарственных носителей и высвобождением в кишечнике при нормальном физиологическом уровне pH (7.4). В связи с этим, целью данной работы является разработка структур ядро-оболочка на основе мезопористых частиц и pH-чувствительного полимера, позволяющих осуществлять высвобождение захваченного в поры вещества в результате действия кислотной среды (pH < 5). В качестве pH-чувствительного материала для покрытия необходимо использовать биоразлагаемые полимеры с низкой токсичностью и высокой биосовместимостью [22–24]. Таким условиям удовлетворяет полисахарид морских водорослей, используемый как в медицине и

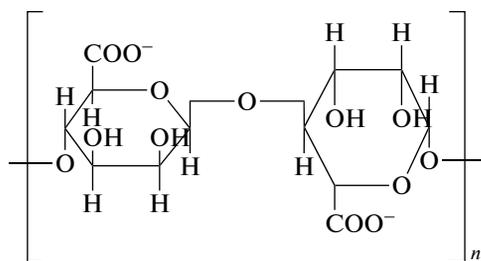


Рис. 2. Схема строения молекулы альгината.

фармацевтической промышленности, так и в пищевой промышленности, альгинат натрия [25–27]. Альгинат представляет собой анионный сополимер, состоящий из блоков β -(D)-маннуровой кислоты (M) и α -(L)-гулурановой кислоты (G) (рис. 2). Обладает способностью к гелеобразованию при комнатной температуре, нетоксичен, биосовместим и мукоадгезивен.

В результате ионообменного процесса противоион натрия, имеющий более низкое сродство к альгинату, замещается на кальций, образуя при этом гель: в ходе взаимодействия карбоксильных групп альгинатных (G)-блоков с катионами кальция альгинатные цепи сшиваются, образуя структуру “яичного лотка” [28, 29].

Исследование направлено на получение мезопористых частиц с возможностью pH-чувствительного высвобождения инкапсулированных в них соединений, что достигается путем формирования покрытия из pH-чувствительного полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Дигидрат хлорида кальция ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), альгиновая кислота (99.0%) и карбонат натрия (Na_2CO_3) были приобретены в фирме Sigma-Aldrich, США. Бычий сывороточный альбумин (BSA, 6 кДа, Sigma-Aldrich), тетраметилпродамин (TRITC, Sigma Aldrich), N-лауроил-L-аланин ($\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{NO}_3$, Sigma-Aldrich), (3-аминопропил) триэтоксисилан $\text{C}_9\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{Si}$ (Sigma-Aldrich), тетраэтилортосиликат $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiH}$ (Sigma-Aldrich). Все использованные в работе реактивы были класса чистоты “х.ч.”. Во всех экспериментах была использована деионизированная вода с использованием системы Milli-Q water (18.2 M Ω см).

Приготовление микрочастиц карбоната кальция

К 2 мл 1 М Na_2CO_3 и 2 мл деионизированной воды на магнитной мешалке (400 об./мин) при температуре 35°C были добавлены 2 мл 1 М раствора CaCl_2 . Раствор перемешивался в течение 45 с, затем полученная суспензия подвергалась

центрифугированию (1.5 мин; 2000 об./мин). Надосадочный раствор был декантирован, добавлена деионизированная вода. После была проведена процедура промывки: пробирки были погружены в ультразвуковую ванну на 3 мин, затем в центрифугу (1.5 мин; 2000 об./мин), затем декантировали надосадочный раствор и добавляли деионизированную воду, процедура проводилась 3 раза. После проведения всех процедур все частицы были перелиты в колбу на 50 мл и доведены деионизированной водой до 40 мл, чтобы полученная концентрация частиц в растворе составляла 1 мг/мл.

Загрузка конъюгата BSA–TRITC в микрочастицы ватерита и покрытие pH-чувствительным полимером

Для проведения синтеза конъюгата TRITC (1 мг) растворяли в этаноле (5 мл). После этого раствор TRITC добавляли к раствору бычьего сывороточного альбумина (20 мл, 4 мг/мл, карбонатно-бикарбонатный буфер, pH 8.5). Смесь перемешивали в течение 12 ч при температуре 4°C. Затем TRITC, конъюгированный с раствором BSA, отмывали от избытка реагентов экстенсивным диализом в деионизированной воде в течение 4 сут.

0.075 г альгината были перемешаны в 10 мл деионизированной воды до полного растворения. 0.5 мг конъюгата BSA–TRITC были растворены в 5 мл деионизированной воды. Полученная концентрация BSA–TRITC – 0.1 мг/мл. Для проведения оценки грузочной способности контейнеров были отобраны по 1 мл микрочастиц ватерита в 4 пробирки на 2 мл и добавлены по 1 мл 0.1 мг/мл раствора конъюгата BSA–TRITC. Пробирки, закрепленные на ротаторе, были загружены в морозильную камеру до полной заморозки. Загрузка модельного вещества внутрь частиц происходит при замерзании в морозильной камере. При кристаллизации раствора молекулы конъюгата BSA–TRITC, не попавшие в кристаллическую решетку воды, концентрируются по фронту кристаллизации и, в конечном итоге, оказываются сконцентрированы в порах частиц. Таким образом, проникая глубже к центру частиц ватерита, раствор с конъюгатом полностью замещает остаточную воду. После разморозки, пробы были отправлены в центрифугу на 2 мин при 2000 об./мин, затем остатки конъюгата BSA–TRITC вместе с водой были декантированы в дополнительные пробирки и сохранены для количественного анализа. Затем полученную суспензию осаждали центрифугированием (2000 об./мин, 3 мин) и промывали деионизированной водой. Процедуру промывания повторяли 3 раза. Затем 1 мл раствора альгината натрия был добавлен в загруженные частицы и отправлен в шейкер на 5 мин. Смесь перемешивали в течение пяти минут и после этого пробы были промыты дважды от неадсорбированного альгината на-

трия путем центрифугирования суспензии (1.5 мин, 2000 об./мин), декантирования надосадочного раствора (фильтрат сохраняли для оценки наиболее эффективной загрузочной способности), добавления 1 мл деионизированной воды. После промывки для гелификации альгината натрия на микрочастицах были добавлены различные объемы раствора CaCl_2 (50 и 70 мкл) концентрацией 1 М. После этого частицы были погружены в различные среды (нейтральная среда – рН 7.4 и кислая среда рН 4.5).

Отбор среды для оценки высвобождения модельного вещества производился через 30 мин, 1 ч и 6 дней после погружения частиц в среду: были отобраны 100 мкл среды из каждой пробирки.

Для оценки загрузки модельного вещества в мезопористые частицы была проанализирована надосадочная жидкость методом спектрофотометрии. По спектрам флуоресценции конъюгата BSA–TRITC была построена градуировочная кривая с линейной зависимостью, после чего концентрация конъюгата в надосадочной жидкости оценивалась по полученной зависимости. Таким образом, масса конъюгата, оставшаяся в надосадочной жидкости (с учетом известного объема и начальной концентрации), считалась как незагруженная, а остальная масса, соответственно, считалась загруженной в поры частиц.

Оценка кинетики высвобождения инкапсулированного модельного вещества была проведена путем экспозиции суспензии частиц в деионизированной воде с отбором 100 мкл надосадочной жидкости в заданные промежутки времени. Для сохранения концентрации частиц в суспензии обратно в пробирку добавлялось 100 мкл воды, что учитывалось при пересчете полученных данных в кумулятивное высвобождение.

Синтез частиц кремнезема

В качестве частиц кремнезема выбраны частицы класса AMS, получаемые методом темплатирования с помощью анионного поверхностно-активного вещества (ПАВ) при гидротермальном синтезе. Подробно протокол, использованный в данной работе, рассмотрен в литературе ранее [30, 31]. Для синтеза AMS-6 в качестве темплатного ПАВа был использован N-лауроил-L-аланин ($\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{NO}_3$); тетраэтилортосиликат ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$)₄Si в качестве источника кремнезема; (3-аминопропил) триэтоксисилан ($\text{C}_9\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{Si}$) в качестве соединения, направляющего процесс формирования структуры, за счет сильного взаимодействия с анионной группой молекул ПАВа и ковалентной связи с кремнеземом. В ходе синтеза водный раствор $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{NO}_3$ в концентрации 5 мг/мл был выдержан при 80°C в течение суток с применением обратного холодильника. Затем был до-

бавлен $\text{C}_9\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{Si}$ до достижения концентрации 5 мг/мл и тщательно перемешан, а через 5 мин после этого было добавлено соединение ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$)₄Si до достижения концентрации 25.5 мг/мл. Полученный раствор перемешивали в течение 30 мин при 80°C в круглодонной колбе, затем раствор был охлажден до комнатной температуры и перемешивался в течение суток. Полученный раствор без дополнительного перемешивания был помещен в закрытый автоклав с тефлоновым покрытием общим объемом 50 мл и выдержан при температуре 100°C в течение 6 ч. Полученную в результате этого процесса суспензию центрифугировали и сушили при комнатной температуре.

Загрузка конъюгата BSA–TRITC в микрочастицы кремнезема

Для загрузки полученных частиц кремнезема конъюгатом BSA–TRITC был использован метод испарения из суспензии жидкой фазы в присутствии инкапсулируемого соединения. Для этого полученные частицы кремнезема были суспендированы в растворе конъюгата BSA–TRITC в метиловом спирте. Затем полученная суспензия нагревалась в ротормном испарителе до 60°C до полного испарения жидкой фазы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Пористые частицы карбоната кальция были синтезированы по методике, опубликованной в работе [32]. Данный протокол позволил получить сферические частицы карбоната кальция в полимерной модификации ватерит со средним размером частиц 2.5 ± 0.5 мкм (рис. 3а).

Мезопористые частицы кремнезема были синтезированы согласно протоколу, опубликованному в работах [30, 31, 33]. Согласно литературным данным размер пор частиц, полученных по описанному протоколу, составляет 4.5 ± 0.3 нм. Согласно результатам, полученным методом РЭМ, средний размер частиц составляет 550 ± 48 нм (рис. 3б).

Альгинат натрия является слабым полиэлектролитом и степень его ионизации зависит от рН среды, что обеспечивает ему рН-чувствительное поведение. Данные свойства делают альгинат натрия перспективной платформой для создания лекарственных носителей в рН-чувствительных системах доставки лекарств в качестве функционального покрытия. В данной работе мы используем в качестве носителей мезопористые частицы карбоната кальция, служащие для загрузки в них низкомолекулярных модельных веществ и способные к быстрому и спонтанному их высвобождению за счет десорбции вещества из пор. Заложенная в основу работы идея состоит в том, чтобы обеспечить быстрое высвобождение модельных веществ при физиологическом уровне рН (7.4), со-

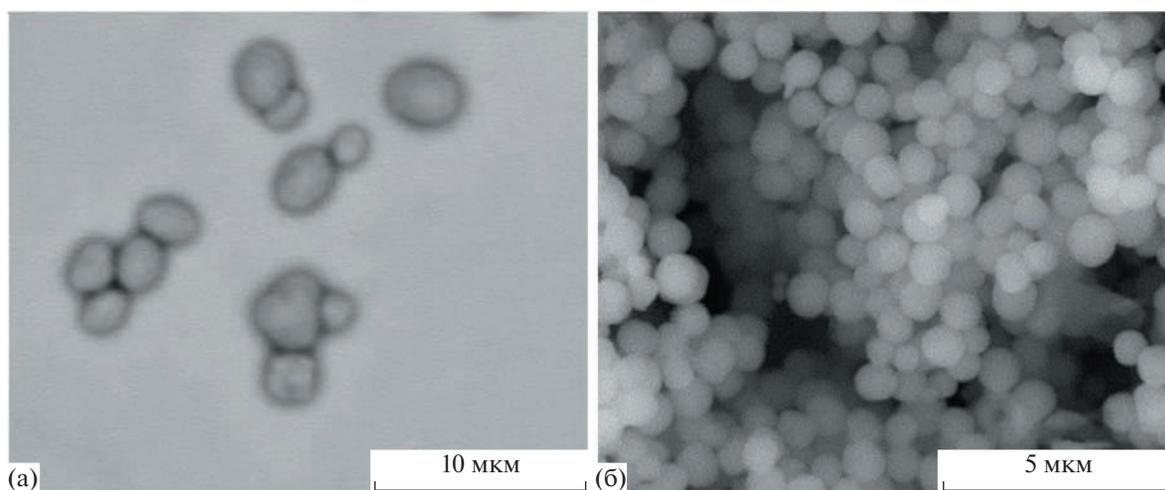


Рис. 3. Изображения, полученные методом РЭМ, микрочастиц карбоната кальция (а) и субмикронных частиц кремнезема класса AMS-6 (б).

ответствующим рН крови человека, при надежной инкапсуляции в условиях кислой среды при рН ниже 5, что обеспечит замедление процесса высвобождения инкапсулированного вещества в нецелевых участках организма, например, в фагоцитарной мононуклеарной системе.

Процесс формирования оболочки из альгината натрия на поверхности мезопористых частиц является принципиально одинаковым для обоих использованных в этой работе типов частиц (частицы ватерита и кремнезема) и предполагает ресуспендирование мезопористых частиц в растворе альгината натрия. При этом за счет развитой поверхности мезопористых частиц на них адсорбировались молекулы альгината натрия. Последующие циклы промывания деионизированной водой позволяли удалить излишки раствора альгината натрия из надосадочной жидкости, в то время как адсорбированная оболочка на поверхности частиц как ватерита, так и кремнезема оставалась устойчивой в пределах нескольких часов, что было зафиксировано методом динамического рассеяния света путем оценки размера и дзета-потенциала частиц. Так, дзета-потенциал частиц ватерита составлял ~ 5 мВ, в то время как после нанесения на частицы альгинатной оболочки значение дзета-потенциала падало до -31 мВ и не менялось за время контроля (6 ч), более того, обеспечивало высокую коллоидную стабильность. Также метод динамического рассеяния света позволил установить увеличение среднего диаметра частиц на 142 ± 28 нм, что может быть отнесено к толщине сформированной оболочки. Кроме того, ожидается, что постепенный ионообменный процесс приведет к связыванию ионов кальция из частиц за счет спонтанного высвобождения с поверхности частиц, приводя тем самым к постепенному гелифицированию альгината натрия и придавая

ему дополнительную устойчивость. Затем путем добавления двухвалентных ионов кальция, для чего был использован раствор хлорида кальция концентрацией 1 М, осуществлялось сшивание альгината натрия за счет G-блоков в его структуре, что позволяло получить высокостабильную оболочку на поверхности мезопористых частиц, формируя структуру ядро–оболочка.

Для получения оболочки оптимальной толщины и вязкости были исследованы серии образцов с различными концентрациями альгината натрия, использованного для адсорбции на поверхность мезопористых частиц, а также различными объемами сшивающего агента (хлорид кальция).

Так как целью формирования таких структур является применение их в качестве лекарственных носителей, то главным критерием оценки качества сформированной оболочки является динамика релиза инкапсулированного в ядро вещества. С учетом поставленной цели в виде быстрого (в пределах трех часов) высвобождения при физиологическом уровне рН и стабильном удержании при рН ниже 5, с целью повышения стабильности к действию мононуклеарной фагоцитарной системы, был проведен анализ полученных частиц ядро–оболочка.

Также в ходе работы были проанализированы морфология полученных структур и толщина оболочек методом сканирующей электронной микроскопии, а загрузка и высвобождение конъюгата BSA–TRITC методом спектрофлуориметрии на длине волны 571 нм.

Дополнительным методом контроля процесса загрузки модельного вещества в поры частиц служила однократная их промывка после процесса загрузки. Частицы были промыты деионизированной водой без дополнительного времени экспо-

зиции, и нулевая концентрация BSA–TRITC в полученном растворе свидетельствовала о медленном процессе десорбции конъюгата из частиц и, соответственно, о нахождении конъюгата BSA–TRITC в порах, тогда как высокая концентрация конъюгата свидетельствовала о том, что большая его часть осталась на поверхности частиц, что расценивалось как незагруженное вещество.

В данной работе мы рассматриваем два типа частиц, для каждого из которых разработан и использован свой метод загрузки.

В случае частиц карбоната кальция мы базировались на работе [34] и применили загрузку, опосредованную заморозкой суспензии частиц в растворе целевого модельного вещества при постоянном перемешивании. В этом случае после полного замораживания суспензии следовал процесс размораживания, центрифугирования и промывки частиц деионизированной водой. Количественная оценка процесса загрузки была проведена путем отбора надсадочной жидкости сразу после размораживания и центрифугирования суспензии. Спектрофотометрический анализ на длине волны 571 нм позволил оценить количество конъюгата BSA–TRITC, оставшегося в растворе после загрузки частиц, и, таким образом, по разнице с известной начальной концентрацией конъюгата в растворе сделать вывод о количестве загруженного вещества. Дополнительно из общего количества загруженного вещества было вычтено количество конъюгата в надсадочной жидкости после однократной промывки без длительной экспозиции в воде. Эти данные позволили оценить загрузочную способность (*DLC*) как отношение массы загруженного конъюгата к массе использованных для загрузки частиц:

$$DLC = \frac{m_{\text{загруженное вещество}}}{m_{\text{частиц до загрузки}}} \times 100\%$$

Учитывая, что для загрузки было использовано 10 мг сухой навески частиц карбоната кальция, что при их размере в 2.5 мкм соответствует 5×10^6 частиц, и полученную массу конъюгата BSA–TRITC, который оказался загружен в поры частиц, мы получили загрузочную способность в 9 мас. %. И с учетом начальной концентрации конъюгата 2 мг/мл в 2 мл суспензии частиц мы также получаем эффективность загрузки 22.5% (выраженную как отношение массы загруженного вещества, к общей массе конъюгата в суспензии до загрузки).

В случае микрочастиц кремнезема класса AMS-6 был использован принципиально иной подход, однако также основанный на концентрировании молекул загружаемого вещества на границе раздела поверхности твердой частицы и раствора. С этой целью был использован метод испарения жидкой фазы из суспензии частиц в растворе модельного вещества (конъюгат BSA–TRITC) в

метиловом спирте при температуре в 60°C. Использование метанола, благодаря его свойствам сильного растворителя, не только позволяет получить суспензии с более высокой дисперсностью частиц кремнезема в сравнении с водным раствором, но и за счет высокой летучести обеспечивает возможность процесса загрузки за счет резкого (в течение 20 мин) испарения жидкой фазы. При таком подходе загрузка считается завершенной после полного испарения жидкой фазы, и в этом случае вывод о локализации BSA–TRITC в оставшейся сухой навеске делается путем однократной промывки деионизированной водой без продолжительной экспозиции в воде. Конъюгат BSA–TRITC, обнаруженный в надсадочной жидкости после данного цикла промывки, вероятно, не был инкапсулирован в поры и находился на поверхности частиц после испарения метанола. В этом случае процесс загрузки конъюгата BSA–TRITC в поры частиц кремнезема определяется несколькими факторами: во-первых, массовой долей модельного загружаемого вещества в суспензии частиц относительно массы частиц. Загрузочная способность использованных нами частиц кремнезема класса AMS-6 составляет около 28%, что было установлено экспериментально с использованием описанного выше критерия концентрации конъюгата BSA–TRITC после однократной промывки загруженных образцов. Для этого были исследованы профили высвобождения загруженного BSA–TRITC в деионизированной воде в течение 3 ч. Показано, что при загрузке BSA–TRITC с массовой долей в диапазоне 2–28 мас. % от массы использованных частиц кремнезема наблюдалось постепенное высвобождение с линейной зависимостью вплоть до 65% в течение часа (рис. 4). Короткий промежуток времени оценки доли высвобожденного конъюгата BSA–TRITC обусловлен прежде всего коротким временем циркуляции лекарственных носителей в крови (менее 15 мин). Однако дальнейшее повышение массовой доли инкапсулируемого BSA–TRITC приводит к появлению фракции этого BSA–TRITC в надсадочной жидкости после процедуры промывания частиц, а также нелинейному профилю высвобождения, что свидетельствует о том, что дальнейшее повышение доли конъюгата BSA–TRITC нецелесообразно и приводит к его адсорбции на поверхности частицы (рис. 4а). В свою очередь, pH внешней среды кардинальным образом влияет на долю высвобожденного конъюгата BSA–TRITC в единицу времени из частиц карбоната кальция, что связано с постепенным растворением частиц при пониженном уровне pH среды.

На следующем этапе работы мезопористые частицы, загруженные модельным веществом BSA–TRITC, были покрыты гидрогелевыми оболочками из альгината натрия с различными параметра-

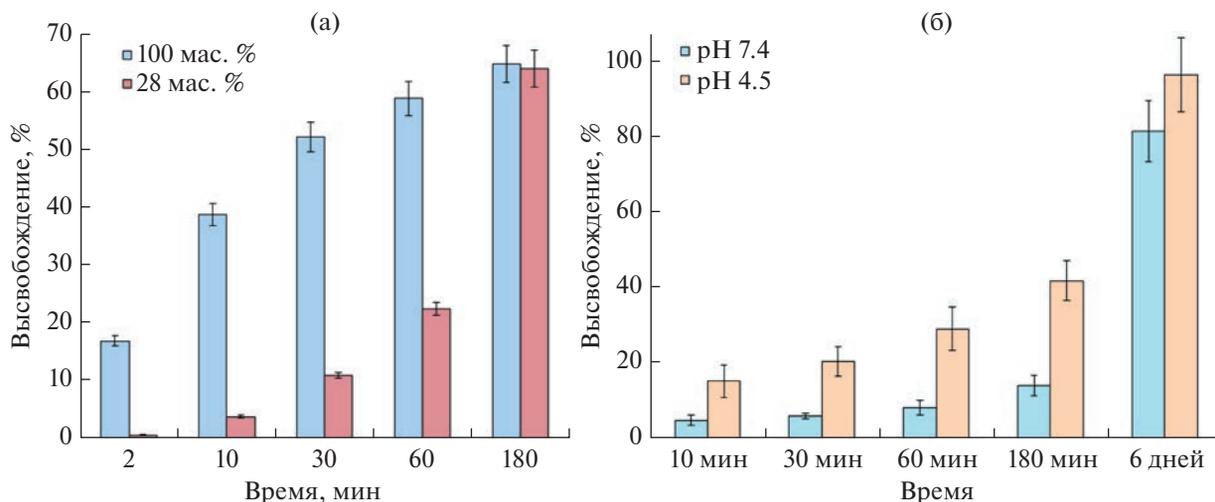


Рис. 4. Профили высвобождения модельного вещества (конъюгат BSA–TRITC) из пористых частиц кремнезема класса AMS-6 в деионизированной воде при различных массовых процентах загруженного BSA–TRITC (а); и из частиц ватерита при различных значениях pH среды (б).

ми нанесения для подбора оптимальной оболочки по протоколу, описанному выше.

Исследование дзета-потенциала полученных образцов методом динамического рассеяния света показало изменение потенциала со среднего значения в 5 мВ (CaCO_3) до -31 мВ, что является свидетельством успешного формирования альгинатных оболочек на поверхности частиц. Несмотря на то, что дзета-потенциал полученных частиц недостаточен для обеспечения коллоидной стабильности системы, при нанесении оболочек с использованием раствора альгината натрия концентрациями 5 и 7.5 мг/мл наблюдался невысокий уровень агрегации частиц, что было установлено путем оптической микроскопии и подсчета среднего числа частиц в агрегатах по нескольким кадрам.

Стоит отметить, что отрицательное значение дзета-потенциала крайне важно для частиц, претендующих на применение в качестве лекарственных носителей для системной доставки лекарств, так как при положительном заряде происходит электростатическое взаимодействие с клетками крови, приводящее к образованию тромбов. Однако при более высоких концентрациях раствора альгината натрия (10 мг/мл), использованного для формирования оболочек, наблюдалась повышенная агрегация частиц. Косвенным критерием оценки формирования оболочки являлась также стабильность полиморфной модификации карбоната кальция. Так как ватерит является нестабильной полиморфной модификацией карбоната кальция и имеет тенденцию к перекристаллизации в форму кальцита, это дает возможность по времени процесса перекристаллизации оценить проницаемость оболочки. При наименьшей из исследованных концентраций (5 мг/мл) наблюда-

лась быстрая перекристаллизация частиц карбоната кальция (в течение суток), что может быть обнаружено методом РЭМ в виде частиц с кубической кристаллической решеткой (рис. 5), что позволяет, во-первых, заключить о недостаточности толщины оболочки в результате высокого массообмена между окружающим раствором и частицами и, во-вторых, показывает несостоятельность одной из функций формируемого покрытия, а именно функции повышения стабильности получаемой системы. Таким образом, концентрация альгината натрия 7.5 ± 0.5 мг/мл предположена как оптимальная.

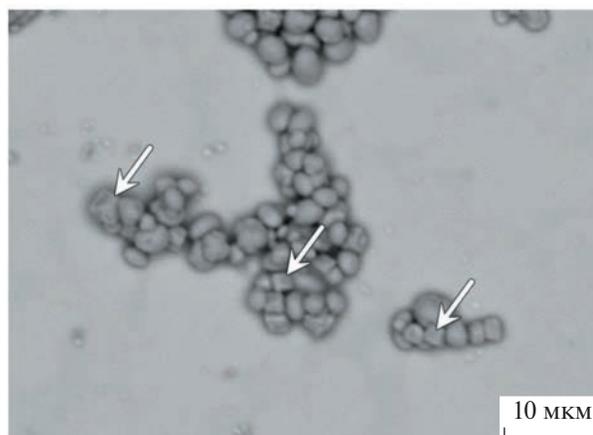


Рис. 5. Изображение, полученное методом РЭМ, частиц карбоната кальция, покрытых альгинатом натрия при концентрации 5 мг/мл после экспозиции в деионизированной воде. Стрелками показаны кубические частицы, которые могут быть отнесены к кристаллам кальцита.

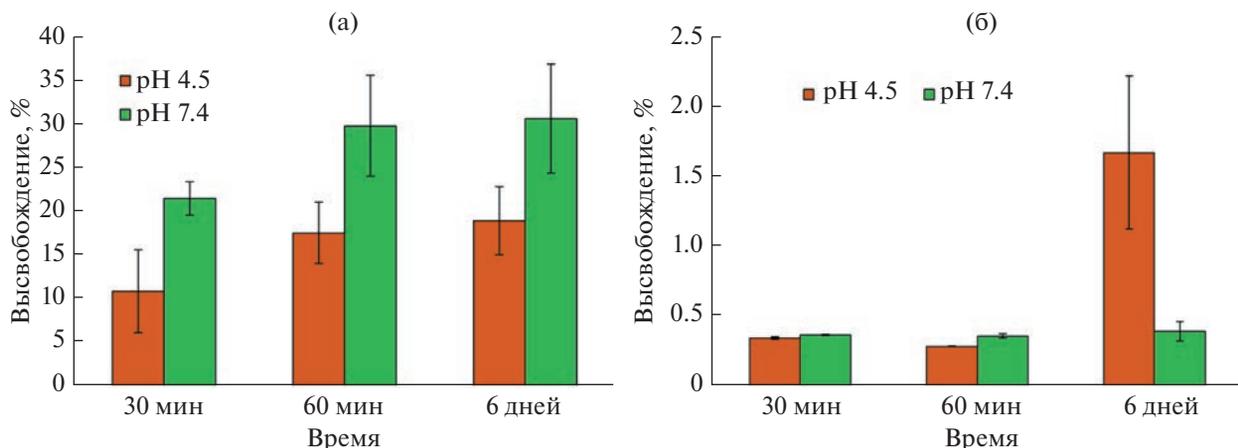


Рис. 6. Профили высвобождения модельного вещества (конъюгат BSA–TRITC) из пористых частиц кремнезема класса AMS-6 (а) и карбоната кальция (б), покрытых гидрогелевой оболочкой из альгината натрия, при различных pH внешней среды.

Ключевыми критериями для оценки сформированного полимерного pH-чувствительного покрытия являются профили высвобождения загруженного вещества во времени при различных значениях pH внешней среды. Для этого выбраны значения pH 4.5 и 7.4. Данные значения продиктованы литературными данными о нормальном физиологическом pH, в том числе в крови человека, а значение 4.5 соответствует минимальным значениям pH в фагосомах и лизосомах макрофагов и, таким образом, является контрольной точкой оценки pH-индуцированного высвобождения при воздействии организма.

В качестве контроля использованы аналогичным образом полученные профили высвобождения из соответствующих частиц без гидрогелевого покрытия (рис. 4). Было показано, что для частиц кремнезема класса AMS-6 в этом случае доля высвободившегося конъюгата BSA–TRITC в единицу времени не зависит от pH внешней среды и достигает максимума за 3 ч с выходом на плато при ~60% высвобожденного вещества.

В то же время карбонат кальция подвержен распаду при пониженном pH < 5.5, в связи с этим высвобождение в кислой среде происходит быстрее, чем при pH 7.4, и протекает более суток.

Покрытие частиц кремнезема гидрогелевой оболочкой приводит к замедлению процесса высвобождения модельного вещества из мезопористых частиц кремнезема за счет дополнительной диффузии молекул BSA–TRITC через гель. Высвобождение при pH 7.4 показало замедленную кинетику высвобождения на 30% при времени высвобождения в 1 ч в сравнении с контрольным образцом без гидрогелевого покрытия (рис. 4 и ба). При pH 4.5 наблюдается снижение доли высвободившегося конъюгата BSA–TRITC в единицу времени с выходом на насыщение при высво-

бождении BSA–TRITC в 20%. В отличие от контрольного образца частиц кремнезема, не покрытых гидрогелевым покрытием, профиль высвобождения в этом случае нелинейный и имеет тенденцию к выходу на насыщение. Это вызвано, прежде всего, способностью альгината к уплотнению в условиях пониженного pH, как показано, например, в работах [35, 36].

Интересно, что на коротких промежутках времени аналогичный эффект наблюдается и для частиц карбоната кальция, покрытых гидрогелевой оболочкой (рис. 6б), демонстрируя снижение процента высвобожденного в субфазу BSA–TRITC, по сравнению с образцом при pH 7.4. Общий процент высвобожденного конъюгата BSA–TRITC из частиц карбоната кальция, покрытых альгинатной оболочкой, при pH 7.4 составил менее 1% за час с тенденцией к повышенному высвобождению при pH 7.4. Небольшой процент высвобождения конъюгата BSA–TRITC, по всей видимости, связан с образованием более плотной оболочки альгината натрия в связи с большим количеством ионов Ca²⁺, приводящих к сшиванию альгинатных цепей. Однако при долгосрочной экспозиции частиц карбоната кальция с гидрогелевыми оболочками наблюдается обратный эффект с повышением процента высвобожденного BSA–TRITC относительно образца, полученного при нейтральном pH среды. Это указывает на процесс распада частиц карбоната кальция под действием кислотной среды, однако значительно замедленный за счет присутствия оболочки из альгината натрия. В свою очередь, протекание процесса растворения частиц карбоната кальция также косвенно характеризует полученные альгинатные оболочки, так как отражает процесс массообмена между водной фазой с пониженным pH и растворяемой частицей через полученную оболочку.

Полученные зависимости показывают возможность использования оболочки из альгината натрия для снижения спонтанной десорбции инкапсулированных в мезопористые частицы веществ при pH ниже 5, что важно для замедления высвобождения терапевтических соединений при попадании частиц в мононуклеарную фагоцитарную систему и, соответственно, снижения токсикологического шока на печень, селезенку и другие органы, при сохранении способности высвободить загруженные соединения в условиях нормального физиологического уровня pH. Кроме того, полученные частицы имеют перспективы применения в качестве лекарственного носителя в пероральной доставке благодаря возможности снижения доли высвобожденного вещества в условиях сильно пониженной кислотности желудка (pH < 1.2) и двенадцатиперстной кишки (pH ~ 5.5) с постепенным повышением в тонкой (pH 6–7) и толстой (pH ~ 7) кишках, где высвобождение лекарственного препарата будет приводить к его интенсивному всасыванию в организм [37, 38].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, разработан подход к формированию структур ядро–оболочка на основе гидрогелевых оболочек из альгината натрия, демонстрирующих pH-зависимые свойства, на поверхности мезопористых частиц карбоната кальция и кремнезема класса AMS-6. В ходе работы была исследована грузочная способность полученных частиц, а также исследована кинетика высвобождения модельного вещества, конъюгата BSA–TRITC. Полученные профили высвобождения из ядер различной природы показали pH-зависимый режим поведения с более интенсивным высвобождением при физиологическом уровне pH 7.4 и пониженным высвобождением при пониженном pH 4.5. Общее высвобождение модельного вещества из частиц кремнезема, покрытых альгинатной оболочкой, составило 31% за 3 ч при pH 7.4 со снижением уровня высвобождения до 19% при pH 4.5. В свою очередь, десорбция BSA–TRITC из частиц карбоната кальция протекает медленнее, демонстрируя 0.4% высвобождения за 1 ч, однако также со снижением при пониженном уровне pH внешней среды. Полученные зависимости показывают возможность использования оболочки из альгината натрия для снижения спонтанной десорбции инкапсулированных в мезопористые частицы веществ при pH ниже 5, что важно для замедления высвобождения при интернализации частиц и, соответственно, снижения токсического шока от их применения, при сохранении способности высвобождать загруженные соединения в условиях нормального физиологического уровня pH. Другой возможной областью применения полученных частиц является пероральная доставка

лекарств, благодаря их возможности снизить долю высвобожденного вещества в среде желудка с низким значением pH (1–1.2).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ № 22-73-10032, <https://rscf.ru/project/22-73-10032/>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chowdhury N.K., Deepika, Choudhury R., Sonawane G.A., Mavinamar S., Lyu X., Pandey R.P., Chang C.-M. Nanoparticles as an effective drug delivery system in COVID-19 // *Biomedicine & Pharmacotherapy*. 2021. V. 143. P. 112162. <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2021.112162>
2. Maleki Dizaj S., Sharifi S., Ahmadian E., Eftekhari A., Adibkia K., Lotfipour F. An update on calcium carbonate nanoparticles as cancer drug/gene delivery system // *Expert Opinion on Drug Delivery*. 2019. V. 16. № 4. P. 331–345. <https://doi.org/10.1080/17425247.2019.1587408>
3. Wani S.U.D., Ali M., Masoodi M.H., Khan N.A., Zargar M.I., Hassan R., Mir S.A., Gautam S.P., Gangadharappa H.V., M. Osmani R.A. A review on nanoparticles categorization, characterization and applications in drug delivery systems // *Vibrational Spectroscopy*. 2022. V. 121. P. 103407. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2022.103407>
4. Ghosh S., Jayaram P., Kabekkodu S.P., Satyamoorthy K. Targeted drug delivery in cervical cancer: Current perspectives // *European Journal of Pharmacology*. 2022. V. 917. P. 174751. <https://doi.org/10.1016/j.ejphar.2022.174751>
5. Liu R., Luo C., Pang Z., Zhang J., Ruan S., Wu M., Wang L., Sun T., Li N., Han L., Shi J., Huang Y., Guo W., Peng S., Zhou W., Gao H. Advances of nanoparticles as drug delivery systems for disease diagnosis and treatment // *Chinese Chemical Letters*. 2023. V. 34. № 2. P. 107518. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2022.05.032>
6. Yawalkar A.N., Pawar M.A., Vavia P.R. Microspheres for targeted drug delivery – A review on recent applications // *Journal of Drug Delivery Science and Technology*. 2022. V. 75. P. 103659. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2022.103659>
7. Shah A., Aftab S., Nisar J., Ashiq M.N., Iftikhar F.J. Nanocarriers for targeted drug delivery // *Journal of Drug Delivery Science and Technology*. 2021. V. 62. P. 102426. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2021.102426>
8. Pushpalatha R., Selvamuthukumar S., Kilimozhi D. Nanocarrier mediated combination drug delivery for chemotherapy – A review // *Journal of Drug Delivery Science and Technology*. 2017. V. 39. P. 362–371. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2017.04.019>
9. Croissant J.G., Fatieiev Y., Khashab N.M. Degradability and clearance of silicon, organosilica, silsesquioxane, silica mixed oxide, and mesoporous silica nanoparticles //

- Advanced Materials. 2017. V. 29. № 9. P. 1604634. <https://doi.org/10.1002/adma.201604634>
10. Trofimov A., Ivanova A., Zyuzin M., Timin A. Porous inorganic carriers based on silica, calcium carbonate and calcium phosphate for controlled/modulated drug delivery: Fresh outlook and future perspectives // *Pharmaceutics*. 2018. V. 10. № 4. P. 167. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics10040167>
 11. Wilhelm S., Tavares A.J., Dai Q., Ohta S., Audet J., Dvorak H.F., Chan W.C.W. Analysis of nanoparticle delivery to tumours // *Nature Reviews Materials*. 2016. V. 1. № 5. P. 16014. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.14>
 12. Nandwana V., De M., Chu S., Jaiswal M., Rotz M., Meade T.J., Dravid V.P. Theranostic magnetic nanostructures (MNS) for cancer. In: Mirkin C., Meade T., Petrosko S., Stegh A. (Eds). *Nanotechnology-Based Precision Tools for the Detection and Treatment of Cancer*. Cancer Treatment and Research, vol 166. Springer, Cham, 2015. P. 51–83. https://doi.org/10.1007/978-3-319-16555-4_3
 13. Kolar S., Jurić S., Marijan M., Vlahoviček-Kahlina K., Vinceković M. Applicability of alginate-based composite microspheres loaded with aqueous extract of *Stevia rebaudiana* Bertoni leaves in food and pharmaceutical products // *Food Bioscience*. 2022. V. 50. P. 101970. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2022.101970>
 14. Yang M., Abdalkarim S.Y.H., Yu H.-Y., Asad R.A.M., Ge D., Zhou Y. Thermo-sensitive composite microspheres incorporating cellulose nanocrystals for regulated drug release kinetics // *Carbohydrate Polymers*. 2023. V. 301. P. 120350. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.120350>
 15. Bil M., Mrówka P., Kołbuk D., Świążkowski W. Multifunctional composite combining chitosan microspheres for drug delivery embedded in shape memory polyester-urethane matrix // *Composites Science and Technology*. 2021. V. 201. P. 108481. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108481>
 16. Ojagh S.M.A., Vahabzadeh F., Karimi A. Synthesis and characterization of bacterial cellulose-based composites for drug delivery // *Carbohydrate Polymers*. 2021. V. 273. P. 118587. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118587>
 17. Reza Soltani E., Ahmad Panahi H., Moniri E., Torabi Fard N., Raeisi I., Beik J., Yousefi Siavoshani A. Construction of a pH/temperature dual-responsive drug delivery platform based on exfoliated MoS₂ nanosheets for effective delivery of doxorubicin: Parametric optimization via central composite design // *Materials Chemistry and Physics*. 2023. V. 295. P. 127159. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.127159>
 18. Lengert E.V., Koltsov S.I., Li J., Ermakov A.V., Parakhonskiy B.V., Skorb E.V., Skirtach A.G. Nanoparticles in polyelectrolyte multilayer layer-by-layer (LbL) films and capsules—key enabling components of hybrid coatings // *Coatings*. 2020. V. 10. № 11. P. 1131. <https://doi.org/10.3390/coatings10111131>
 19. Khan A.N., Ermakov A., Sukhorukov G., Hao Y. Radio frequency controlled wireless drug delivery devices // *Applied Physics Reviews*. 2019. V. 6. № 4. P. 041301. <https://doi.org/10.1063/1.5099128>
 20. Alsehli M. Polymeric nanocarriers as stimuli-responsive systems for targeted tumor (cancer) therapy: Recent advances in drug delivery // *Saudi Pharmaceutical Journal*. 2020. V. 28. № 3. P. 255–265. <https://doi.org/10.1016/j.jsps.2020.01.004>
 21. Abdella S., Abid F., Youssef S.H., Kim S., Afinjuomo F., Malinga C., Song Y., Garg S. pH and its applications in targeted drug delivery // *Drug Discovery Today*. 2023. V. 28. № 1. P. 103414. <https://doi.org/10.1016/j.drudis.2022.103414>
 22. Tang H., Zhao W., Yu J., Li Y., Zhao C. Recent development of pH-responsive polymers for cancer nanomedicine // *Molecules*. 2018. V. 24. № 1. P. 4. <https://doi.org/10.3390/molecules24010004>
 23. Kolawole O.M., Cook M.T. *In situ* gelling drug delivery systems for topical drug delivery // *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. 2023. V. 184. P. 36–49. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2023.01.007>
 24. Al Ragib A., Chakma R., Dewan K., Islam T., Kormoker T., Idris A.M. Current advanced drug delivery systems: Challenges and potentialities // *Journal of Drug Delivery Science and Technology*. 2022. V. 76. P. 103727. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2022.103727>
 25. Shaikh M.A.J., Gupta G., Afzal O., Gupta M.M., Goyal A., Altamimi A.S.A., Alzarea S.I., Almalki W.H., Kazmi I., Negi P., Singh S.K., Dua K. Sodium alginate-based drug delivery for diabetes management: A review // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2023. V. 236. P. 123986. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123986>
 26. Hegde V., Uthappa U.T., Altalhi T., Jung H.-Y., Han S.S., Kurkuri M.D. Alginate based polymeric systems for drug delivery, antibacterial/microbial, and wound dressing applications // *Materials Today Communications*. 2022. V. 33. P. 104813. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104813>
 27. Karim A., Rehman A., Feng J., Noreen A., Assadpour E., Kharazmi M.S., Lianfu Z., Jafari S.M. Alginate-based nanocarriers for the delivery and controlled-release of bioactive compounds // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2022. V. 307. P. 102744. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2022.102744>
 28. Kianersi S., Solouk A., Saber-Samandari S., Keshel S.H., Pasbakhsh P. Alginate nanoparticles as ocular drug delivery carriers // *Journal of Drug Delivery Science and Technology*. 2021. V. 66. P. 102889. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2021.102889>
 29. López-Menchero J.R., Ogawa M., Mauricio J.C., Moreno J., Moreno-García J. Effect of calcium alginate coating on the cell retention and fermentation of a fungus-yeast immobilization system // *LWT*. 2021. V. 144. P. 111250. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.111250>
 30. Gao C., Qiu H., Zeng W., Sakamoto Y., Terasaki O., Sakamoto K., Chen Q., Che S. Formation mechanism of anionic surfactant-templated mesoporous silica // *Chemistry of Materials*. 2006. V. 18. № 16. P. 3904–3914. <https://doi.org/10.1021/cm061107+>
 31. Atluri R., Hedin N., Garcia-Bennett A.E. Hydrothermal phase transformation of bicontinuous cubic mesoporous material AMS-6 // *Chemistry of Materials*.

2008. V. 20. № 12. P. 3857–3866.
<https://doi.org/10.1021/cm702440n>
32. *Sergeeva A., Sergeev R., Lengert E., Zakharevich A., Parakhonskiy B., Gorin D., Sergeev S., Volodkin D.* Composite magnetite and protein containing CaCO₃ crystals. External manipulation and vaterite → calcite recrystallization-mediated release performance // *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2015. V. 7. № 38. P. 21315–21325.
<https://doi.org/10.1021/acsami.5b05848>
33. *Garcia-Bennett A.E., Kupferschmidt N., Sakamoto Y., Che S., Terasaki O.* Synthesis of mesocage structures by kinetic control of self-assembly in anionic surfactants // *Angewandte Chemie International Edition*. 2005. V. 44. № 33. P. 5317–5322.
<https://doi.org/10.1002/anie.200500113>
34. *German S.V., Novoselova M.V., Bratashov D.N., Demina P.A., Atkin V.S., Voronin D.V., Khlebtsov B.N., Parakhonskiy B.V., Sukhorukov G.B., Gorin D.A.* High-efficiency freezing-induced loading of inorganic nanoparticles and proteins into micron- and submicron-sized porous particles // *Scientific Reports*. 2018. V. 8. № 1. P. 17763.
<https://doi.org/10.1038/s41598-018-35846-x>
35. *Rezk A.I., Obiweluozor F.O., Choukrani G., Park C.H., Kim C.S.* Drug release and kinetic models of anticancer drug (BTZ) from a pH-responsive alginate polydopamine hydrogel: Towards cancer chemotherapy // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2019. V. 141. P. 388–400.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.09.013>
36. *Ilgın P., Özay H., Özay O.* Synthesis and characterization of pH responsive alginate based-hydrogels as oral drug delivery carrier // *Journal of Polymer Research*. 2020. V. 27. № 9. P. 251.
<https://doi.org/10.1007/s10965-020-02231-0>
37. *Coppi G., Iannucelli V., Bernabei M., Cameroni R.* Alginate microparticles for enzyme peroral administration // *International Journal of Pharmaceutics*. 2002. V. 242. № 1–2. P. 263–266.
[https://doi.org/10.1016/S0378-5173\(02\)00171-0](https://doi.org/10.1016/S0378-5173(02)00171-0)
38. *Mukhopadhyay P., Maity S., Chakraborty S., Rudra R., Ghodadara H., Solanki M., Chakraborti A.S., Prajapati A.K., Kundu P.P.* Oral delivery of quercetin to diabetic animals using novel pH responsive carboxypropionylated chitosan/alginate microparticles // *RSC Advances*. 2016. V. 6. № 77. P. 73210–73221.
<https://doi.org/10.1039/C6RA12491G>

УДК 544.773.42+544.77.022.54+53.097

НАТУРАЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИЕ ЖИДКОСТИ НА ОСНОВЕ ЧАСТИЦ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ОЛИВКОВОМ МАСЛЕ: РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ НАПОЛНИТЕЛЯ

© 2023 г. Н. М. Кузнецов¹, *, В. В. Ковалева¹, А. Ю. Вдовиченко^{1, 2}, С. Н. Чвалун^{1, 2}

¹Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
пл. Академика Курчатова, д. 1, Москва, 123182 Россия

²Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук, Профсоюзная ул., д. 70, Москва, 117393 Россия

*e-mail: kuz993@yandex.ru

Поступила в редакцию 16.03.2023 г.

После доработки 11.04.2023 г.

Принята к публикации 11.04.2023 г.

Исследовано реологическое поведение 1 мас. % суспензий микро- и наноцеллюлозы в оливковом масле при различной напряженности электрического поля до 7 кВ/мм. Морфология частиц была подтверждена методами оптической и электронной микроскопии. Под действием электрического поля наблюдается контрастный переход от чисто вязкого поведения жидкостей к твердоподобному, при этом у суспензий появляется предел текучести и модуль накоплений. Обнаружен более высокий электрореологический отклик суспензий, наполненных наноцеллюлозой по сравнению с микроцеллюлозой. На основании зависимостей статического предела текучести от напряженности электрического поля проведен анализ механизма электрореологического эффекта. Исследования диэлектрической спектроскопии позволили выявить связь между электрофизическими характеристиками суспензий и их реологическим поведением. Использование полностью природных компонентов показало перспективность создания новых, экологически безопасных “умных” материалов.

DOI: 10.31857/S0023291223600153, EDN: ZPTGYG

ВВЕДЕНИЕ

Бесконтрольное потребление природных ресурсов и механизация человеческой жизни от производства до бытового потребления (автомобили, бытовая техника и др.) привели к нарушению баланса между техно- и биосферой, что, в конечном счете, приведет к сокращению срока и снижению уровня жизни людей. Понимание стремительно возрастающей проблемы привело к появлению парадигм зеленой химии [1, 2] и природоподобных технологий [3, 4], которые подразумевают под собой разработку новых подходов к синтезу химических соединений и созданию технологических устройств, которые будут функционировать на фундаментально других принципах. В связи с этим “умные” или стимул-чувствительные материалы привлекают большой интерес [5]. Уникальной особенностью этого класса материалов является обратимое изменение свойств при внешнем воздействии различной природы, например, температурном, световом, электрическом, магнитном и др. [6, 7].

К “умным” коллоидным материалам относятся магнито- и электрореологические жидкости, обладающие способностью изменять реологиче-

ский отклик с вязкого на упругий под действием магнитного [8, 9] или электрического поля [10, 11], соответственно. Такие материалы обычно представляют собой суспензии твердых частиц наполнителя в жидкой среде (часто масла), а механизм эффекта заключается в ориентации частиц наполнителя с формированием колончатых структур под действием соответствующего поля за счет намагничивания или поляризации [12]. Следует отметить, что существуют жидкости чувствительные к действию обоих полей (как электрического, так и магнитного) [13, 14]. К недостаткам магнитных жидкостей типично относят ограниченность наполнителей, проявляющих магнитореологическую активность, и, как следствие, меньшую вариативность реологических характеристик. Тем не менее, это не помешало созданию коммерческих продуктов на основе магнитореологических жидкостей, например, жидкостного тормоза (Akebono Brake Industry Co., Ltd., Япония) [15]. В случае электрореологических жидкостей вариативность компонентов существенно больше, что открывает перспективы для создания большого количества устройств в различных областях, как научно-прикладных, так и бытового пользования [16]. Ключ-

чевыми факторами, определяющими эффективность электрореологических жидкостей, являются природа и форма частиц наполнителя [17, 18], рабочий диапазон напряженности электрического поля [19], вязкость дисперсионной среды [20, 21], а также температура [22–24]. К недостаткам относят относительно высокую напряженность электрического поля при эксплуатации (единицы кВ/мм) и недостаточно высокие эксплуатационные характеристики по сравнению с магнитными жидкостями. Последняя проблема была частично решена с открытием жидкостей, проявляющих так называемый гигантский электрореологический эффект [25], тем не менее, концентрация дисперсной фазы в таких материалах остается высокой, а число таких составов ограничено [26–28]. Общей проблемой всех вышеописанных жидкостей является седиментация дисперсной фазы.

Интерес научных исследований в области электрореологических жидкостей в последние годы сместился в сторону низкоконтрированных суспензий, проявляющих более контрастное изменение реологических свойств под действием электрического поля [29–31]. Также достигнуты существенные успехи в повышении седиментационной устойчивости за счет использования нано- или высокопористых наполнителей [32–34].

Природные структурные полисахариды, такие как целлюлоза и хитин, являются перспективными наполнителями для электрореологических жидкостей в виду их доступности, биodeградируемости, наноразмерности частиц и хорошей поляризуемости [35, 36]. Кроме того, целлюлоза и хитин являются самыми распространенными биополимерами на земле, и могут быть получены из отходов производства, например, панцирей ракообразных или растительного сырья [37, 38]. Следующий шаг к получению полностью природных жидкостей состоит в замене часто используемого силиконового масла в качестве дисперсионной среды на природные масла [39]. Так, известны жидкости на основе кукурузного и соевого масел, наполненных частицами хитозана [40, 41], а также кукурузного крахмала в кукурузном масле [42]. Ранее был обнаружен существенный и контрастный электрореологический отклик высокопористых частиц хитозана в оливковом масле при концентрации частиц менее 1 мас. %. Предел текучести суспензии достигает ~100 Па при напряженности поля всего 1 кВ/мм. При этом седиментационная устойчивость жидкости оказалась крайне высокой [43]. Также были получены суспензии наночастиц целлюлозы в касторовом масле и проведено сравнение их электрореологических свойств с жидкостями, наполненными частицами алюмосиликатов, при концентрациях от 2 до 6 мас. % [44]. Суспензии с целлюлозой показывают более высокие значения

предела текучести, которые достигают ~300–400 Па при напряженности электрического поля 4 кВ/мм.

Краткий обзор современного состояния исследований показывает высокий научный интерес к природным материалам для электрореологических жидкостей, что позволило разработать несколько эффективных составов. Тем не менее, исследования влияния формы и размера частиц целлюлозы на свойства суспензий в природном масле не проводили. Таким образом, объектом предстоящего исследования стали суспензии микро- и наночастиц целлюлозы в оливковом масле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве наполнителей для электрореологических жидкостей были выбраны частицы наночеллюлозы CNF (Nanografi Co. Ltd., Германия) (НЦ) и микроцеллюлозы (Sigma-Aldrich S3504, Ирландия) (МКЦ). В качестве дисперсионной среды использовали нерафинированное оливковое масло высшего качества (F.lli De Cecco di Filippo Fara San Martino, Италия). Состав масла был ранее проанализирован и подтвержден методом ИК-спектроскопии [43]. Дополнительно масло было охарактеризовано методом масс-спектрометрии (Приложение, рис. 4).

Морфологию порошков целлюлозы исследовали методами оптической и растровой электронной микроскопии с помощью Axio50 Imager.M2m (Carl Zeiss AB, Швеция) и Versa 3D DualBeam (FEI, США) при ускоряющем напряжении 1 кВ и токе 21 пА соответственно. Дополнительно частицы НЦ исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии на ПЭМ Titan 80–300 (ThermoFisher Scientific, США) при ускоряющем напряжении 300 кВ. Для исследования 1 мас. % гидрозоля НЦ наносили на медную сетку с углеродной подложкой и сушили на воздухе до полного удаления водной фазы.

Суспензии выбранного типа частиц целлюлозы с концентрацией дисперсной фазы 1 мас. % готовили путем механического смешения с оливковым маслом на магнитной мешалке MR Hei-Tec (Heidolph, Германия) до однородного состояния. Перед измерениями образцы подвергали дополнительной ультразвуковой обработке в ванне УЗВ-4,0/1 ТТЦ (РМД) (150 Вт, 35 кГц) (ООО “Сапфир”, Россия) в течение 30 мин. Седиментационную устойчивость суспензий оценивали, фиксируя высоту столба коллоидной фазы к общей высоте образца в статическом режиме по времени достижения равновесного отношения.

Реологическое поведение суспензий в различных режимах без и под действием электрического поля исследовали методом ротационной вискозиметрии на реометре Physica MCR501 (Anton Paar, Германия) в измерительной ячейке коаксиаль-

ных цилиндров (СС-27). Объем образца составляет 19 мл, зазор 1 мм. Электрическое поле напряженностью до 7 кВ/мм создавали в зазоре между цилиндрами с помощью источника высокого напряжения НСР 14-12500 MOD (FuG Elektronik GmbH, Германия) с различным шагом. Температура измерений – 20°C. Измерения проводили в режимах простого сдвига при нахождении кривых течения и определении предела текучести, а также динамическом режиме при определении модулей накопления (G') и потерь (G''). Кривые течения получали в режиме контролируемой скорости сдвига (CSR) в диапазоне от 0.1 до 1000 с⁻¹. Статический предел текучести при различной напряженности электрического поля определяли в режиме контролируемого напряжения сдвига (CSS) по характерному значению начала течения. Динамические тесты проводили в области линейной вязкоупругости при амплитуде деформации 0.1% (Приложение, рис. 5). Ток утечки детектировали источником высокого напряжения в процессе реологических измерений и нормировали на площадь измерительной геометрии.

Диэлектрические спектры суспензий в диапазоне частот от 0.1 до 10⁶ Гц получали с помощью импеданс анализатора Novocontrol Alpha-A с системой контроля температуры Quatro Cryosystem, измерительной геометрией ZGS Alpha-A (Novocontrol Technologies GmbH & Co. KG, Германия) при ускоряющем напряжении 1 В. Образцы суспензий помещали в жидкостную ячейку Novocontrol BDS1308 и исследовали в диапазоне температур от 0 до 50°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Целлюлоза существует в природе в виде высокоупорядоченных волокнистых структур, обладающих высокой кристаллическостью, что обуславливает невероятную прочность клеточных стенок высших растений [45]. Надмолекулярная структура целлюлозы состоит из чередующихся кристаллических и аморфных областей. Последние могут быть селективно разрушены, что позволяет выделить целлюлозу в виде высокоанизотропных частиц. На изображениях оптической микроскопии порошков как МКЦ, так и НЦ в поляризованном свете наблюдается двулучепреломление: оба наполнителя обладают кристаллической структурой (рис. 1а, 1б). Следует отметить, что для обоих типов частиц характерны микронные размеры и высокая степень полидисперсности. Наблюдаемая в оптический микроскоп морфология наполнителя также подтверждается данными растровой электронной микроскопии (рис. 1в, 1г). Однако при диспергировании порошков, например, в воду, для НЦ наблюдается формирование дисперсии, содержащей наноразмерные стержнеобразные частицы (рис. 1д), в отличие от

МКЦ, которая сохраняет свои исходные размеры. Распределения наночастиц по длинам и диаметрам, определенные по данным просвечивающей электронной микроскопии, приведены на рис. 1е, 1ж соответственно. Наиболее вероятное характеристическое отношение составляет ~14. В свою очередь, типичные размеры частиц МКЦ составляют 34 ± 12 мкм в длину и 11 ± 4 мкм в диаметре, т.е. вероятное характеристическое отношение составляет ~3 (соответствующие гистограммы приведены в Приложении, рис. 6).

Оливковое масло проявляет ньютоновское поведение: касательные напряжения линейно возрастают с увеличением скорости сдвига, вязкость постоянна во всем исследованном диапазоне скоростей сдвига и составляет 0.08 Па·с. Введение 1 мас. % наполнителя не оказывает существенного влияния на реологическое поведение суспензий по сравнению с маслом, кривые течения совпадают (рис. 2а, 2б). При приложении к образцам суспензий электрического поля наблюдается резкое изменение реологического поведения. Так, напряжение сдвига при малых скоростях возрастает и остается постоянным в широком диапазоне: появляется предел текучести, суспензии ведут себя как твердое тело и являются электрореологическими жидкостями. Изменение поведения образцов от вязкого к твердоподобному связано с упорядочением частиц наполнителя и образованием колончатых структур. При увеличении скорости сдвига >100 с⁻¹ на кривых течения наблюдается переход к линейному росту значений — сформированная под действием электрического поля структура разрушается сдвиговыми деформациями и не успевает восстановиться, при дальнейшем увеличении скорости сдвига суспензии текут как ньютоновские жидкости. Для обоих типов наполнителя наблюдается рост значений напряжения сдвига с увеличением напряженности электрического поля, однако можно отметить более существенное возрастание напряжения сдвига для суспензий, наполненных НЦ при одинаковом значении поля (см. рис. 2а, 2б). При этом суспензия НЦ, в отличие от МКЦ, проявляет нестабильный отклик при напряженности поля 7 кВ/мм — происходит электрический пробой.

Исследование жидкостей в динамическом режиме при различной напряженности электрического поля относится к неразрушающему методу анализа и позволяет исследовать реологические характеристики суспензий с ориентированной структурой частиц наполнителя. Частотные зависимости модулей накопления и потерь подтверждают результаты, полученные в сдвиговых экспериментах, а именно формирование перколяционной структуры и появления предела текучести. В качестве примера на рис. 2в приведены зависимости для суспензии МКЦ. Без электрического поля суспензии проявляют вязкое поведение (ньюто-

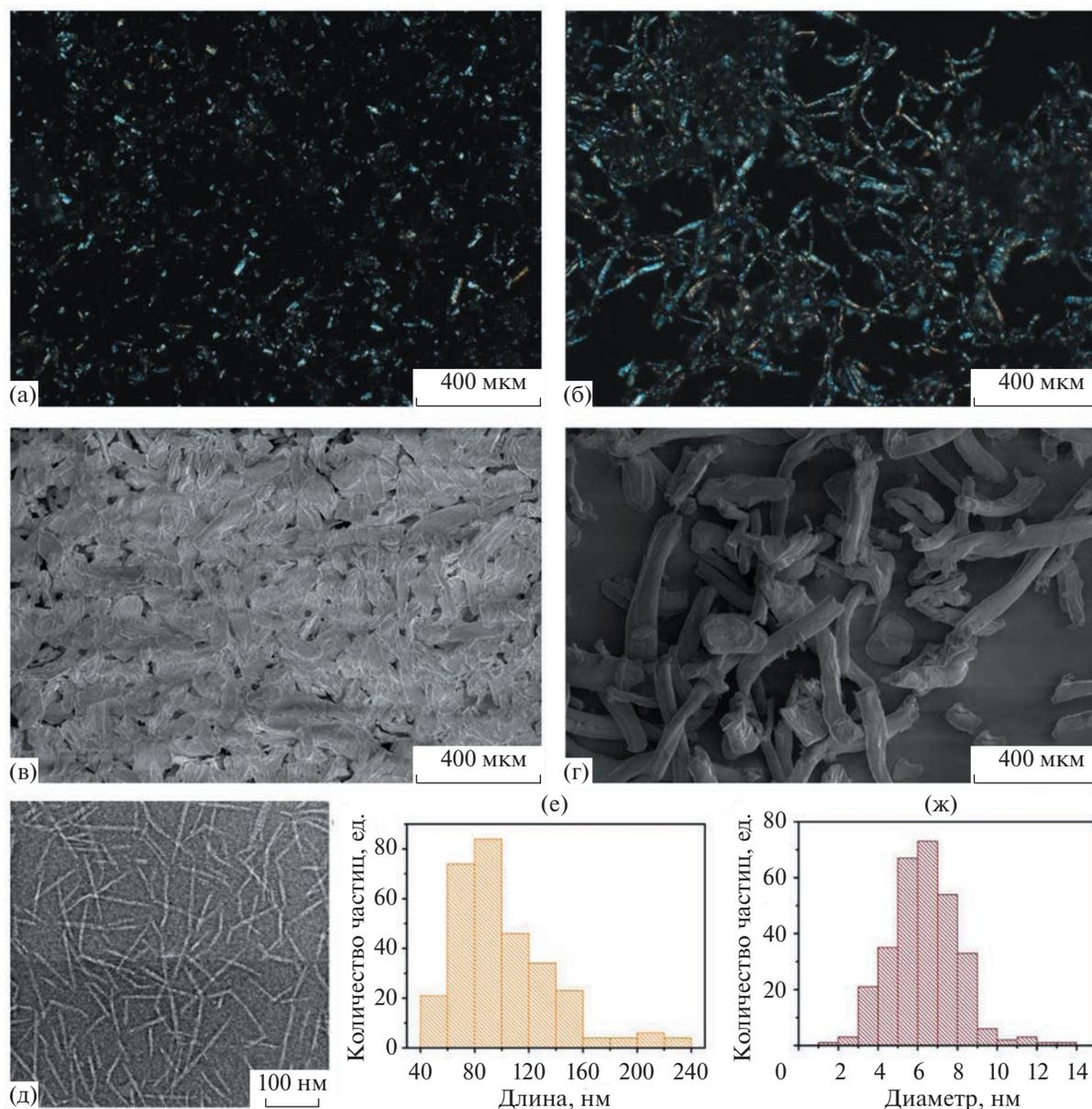


Рис. 1. Изображения оптической (а, б) и растровой электронной (в, г) микроскопии порошков МКЦ (а, в) и НЦ (б, г), а также изображение просвечивающей электронной микроскопии НЦ, полученной из гидрозоля (д), и соответствующие распределения по длинам и диаметрам для наночастиц (е, ж).

новские жидкости): для образцов детектируется только модуль потерь, значения которого возрастают с частотой. При приложении электрического поля на частотной зависимости появляется модуль накоплений, значения которого возрастают с увеличением напряженности электрического поля и практически не зависят от частоты в исследуемом диапазоне. Таким образом, образцы проявляют упругую реакцию за счет формируемой перколяционной сетки и дальнейшего ее упрочнения в электрическом поле. Значения модуля потерь в поле также возрастают. Отметим, что прочность структуры выше в суспензии НЦ (не показано на рис. 2).

Более наглядно различия в электрореологическом поведении суспензий МКЦ и НЦ в оливковом масле показывает зависимость статического предела текучести от напряженности электрического поля (рис. 2г). Для обеих жидкостей наблюдается рост значений предела текучести с ростом напряженности электрического поля, при этом значения для образца с НЦ выше по сравнению с МКЦ. Обычно наклон зависимости (k) в двойных логарифмических координатах свидетельствует о механизме электрореологического эффекта и может изменяться от 2 (поляризационный) до 1 (насыщение поляризации). Значение 1.5 типично для

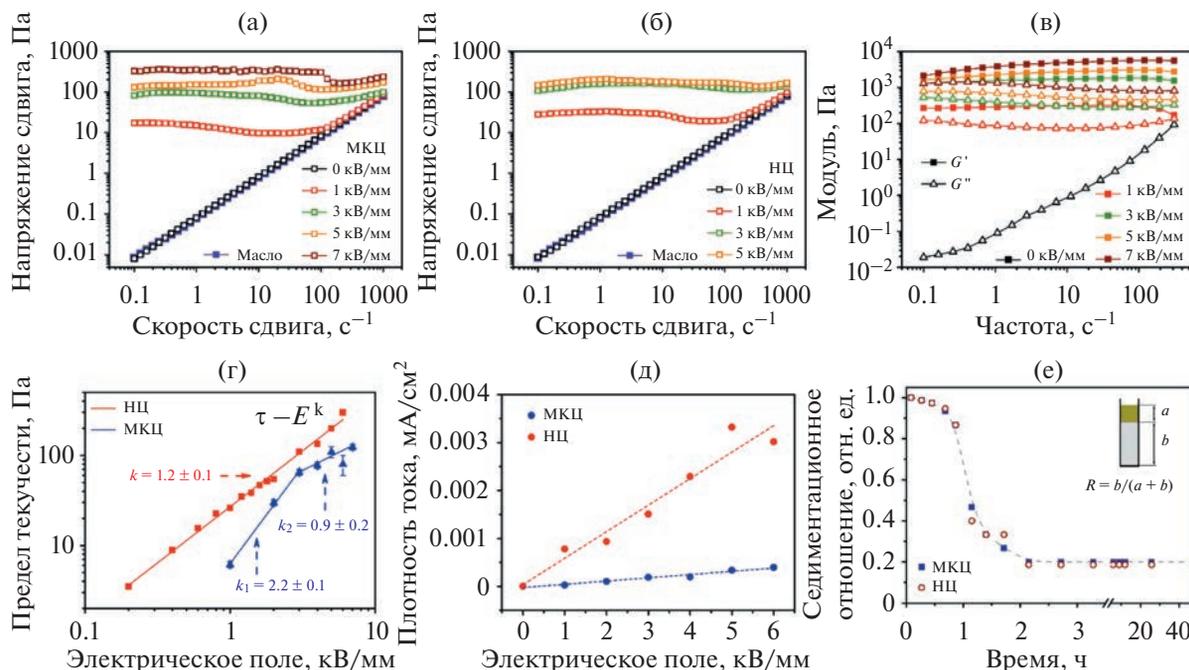


Рис. 2. Кривые течения 1 мас. % суспензий МКЦ (а) и НЦ (б) в оливковом масле при различной напряженности электрического поля, данные получены в режиме контролируемой скорости сдвига (CSR). Частотные зависимости модулей накопления и потерь для 1 мас. % суспензии МКЦ при нескольких значениях напряженности электрического поля (в). Зависимость статического предела текучести (г) и плотности тока утечки (д) от напряженности электрического поля в двойных логарифмических координатах, данные получены в режиме контролируемого напряжения сдвига (CSS). Наклон зависимостей *k* свидетельствует о механизме электрореологического эффекта (г). Изменение седиментационного отношения *R* во времени для 1 мас. % суспензий МКЦ и НЦ в оливковом масле (е).

проводящего механизма, а промежуточные значения свидетельствуют о более сложных процессах и вовлечении дополнительных факторов в механизм эффекта, связанных, например, с формированием водородных связей [16]. Отметим нелинейный рост значений для электрореологической жидкости, наполненной МКЦ. Для исследуемых суспензий *k* принимает значение 1.2 для суспензии НЦ и изменяется от 2.2 до 0.9 (близко к 1) в случае МКЦ. Аналогичный переход от поляризационного механизма к проводящему или насыщенной поляризации с ростом напряженности поля наблюдали ранее в ряде экспериментальных работ [19, 46]. При этом вклад проводимости в электрореологическое поведение суспензий НЦ также является существенным, о чем свидетельствуют значения плотности тока утечки, протекающего через суспензию при воздействии электрического поля (рис. 2д). Значения плотности тока возрастают с ростом напряженности электрического поля. Отметим более быстрый рост значений для суспензии НЦ по сравнению с МКЦ. Однако абсолютные значения остаются крайне низкими и не превышают 4 мкА/см². Обнаруженные различия в механизме электрореологического эффекта суспензий МКЦ и НЦ указывают на разную структурную организацию частиц в дисперсии.

Для оценки контрастности изменения реологического отклика под действием электрического поля используют понятие относительной эффективности [47]:

$$Ef_{отн} = \frac{\tau_E - \tau_0}{\tau_0}, \quad (1)$$

где τ_0 – предел текучести жидкости, τ_E – предел текучести жидкости при заданной напряженности электрического поля.

Очевидно, что используемое уравнение является крайне приближенным, не учитывает концентрацию дисперсной фазы и напряженность электрического поля, и поэтому не позволяет корректно сравнить эффективность жидкостей различных составов. Так, более корректным видится оценка эффективности с учетом вышеуказанных параметров согласно уравнению [16]:

$$K_{эфф} = \frac{\tau_E - \tau_0}{\tau_0 E_{отн} \omega_{ч}}, \quad (2)$$

где $E_{отн}$ – нормированная напряженность электрического поля, отн. ед.; $\omega_{ч}$ – доля наполнителя, отн. ед.

Оценка по уравнению (2) все равно остается относительной ввиду неопределенности параметра τ_0 :

Таблица 1. Относительная эффективность 1 мас. % электрореологических жидкостей на основе оливкового масла, наполненного МКЦ и НЦ

Напряженность электрического поля, кВ/мм	МКЦ		НЦ	
	$Ef_{отн}$, отн. ед.	$K_{эфф}$, отн. ед.	$Ef_{отн}$, отн. ед.	$K_{эфф}$, отн. ед.
1	60	6040	260	26010
2	300	14850	540	27190
3	650	21630	1100	36550
4	770	19350	1340	33490
5	1090	21860	2000	39980
6	800	13270	3000	49980
7	1230	17590	—	—

для жидкостей без предела текучести обычно используют значение напряжения сдвига 0.1 Па. Рассчитанные значения относительной эффективности жидкостей, наполненных МКЦ и НЦ, по уравнениям (1) и (2) приведены в табл. 1. Видно, что эффективность обеих жидкостей возрастает с увеличением напряженности электрического поля, а значения для суспензий НЦ до 4 раз больше по сравнению с образцом МКЦ. Порядок величины относительной эффективности $K_{эфф}$ достигает 10^4 (10⁶%). Таким образом, наблюдается контрастное изменение отклика электрореологических жидкостей.

Седиментационная устойчивость суспензий независимо от типа целлюлозных частиц оказывается невысокой, что свидетельствует о плохом средстве наполнителя и дисперсионной среды, и агрегации частиц. Так, равновесное седиментационное отношение достигается за 2.5 ч и составляет ~20%. Вероятно, поверхностная модификация частиц может повысить стабильность жидкостей, и является предметом дальнейших исследований. Далее рассмотрим различия в электрореологическом поведении суспензий МКЦ и НЦ в оливковом масле с позиций электрофизических характеристик.

Диэлектрические спектры суспензий МКЦ, НЦ, а также чистого оливкового масла представлены на рис. 3. Спектры диэлектрической проницаемости (ϵ') и потерь (ϵ'') свидетельствуют о наличии релаксационных процессов в исследуемых электрореологических жидкостях. Первый из них – высокочастотный, расположен в мегагерцовой области спектра, присутствует также в чистом оливковом масле, и, ввиду своего малого времени релаксации, не оказывает влияния на электрореологический эффект и не представляет интереса для анализа в данной работе. Наблюдаемый на более низких частотах исследованных зависимостей $\epsilon'(f)$ и $\epsilon''(f)$ пик диэлектрической релаксации обусловлен процессом поляризации наполнителя и связан с поляризацией

Максвелла–Вагнера–Силларса на границе раздела фаз единичных частиц целлюлозы, окруженных жидкой диэлектрической фазой, так как относительная диэлектрическая проницаемость оливкового масла практически не зависит от частоты, а коэффициент потерь на порядок меньше, чем в суспензиях МКЦ и НЦ. Рост диэлектрических потерь в низких частотах обусловлен проводимостью через диэлектрическую среду и связан с крупными агломератами контактирующих между собой частиц целлюлозы.

Как видно из представленных на рис. 3 спектров, диэлектрическая проницаемость суспензий НЦ на 14–17% выше, чем МКЦ. Наблюдаемые различия могут быть связаны с ростом доли межфазных границ и поверхностных состояний при уменьшении размеров частиц. Для количественного анализа диэлектрические спектры аппроксимировали уравнением Гавриляка–Негами:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon_1}{(1 + (i\omega\tau_1)^\alpha)^{\beta_1}} + \frac{\Delta\epsilon_2}{(1 + (i\omega\tau_2)^\alpha)^{\beta_2}} + i \frac{\sigma_0}{\epsilon_0\omega}, \quad (3)$$

где $\omega = 2\pi f$ – циклическая частота, τ_i – время релаксации поляризационного процесса, α и β – показатели, связанные с распределением времен релаксации, ϵ_∞ – диэлектрическая проницаемость в высокочастотном пределе, $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$ – интенсивность релаксационного процесса, также называемая силой релаксации, ϵ_s – диэлектрическая проницаемость при низкой частоте. Индексы 1 и 2 обозначают соответствующий релаксационный процесс. Последний член в уравнении (3) описывает вклад проводимости в спектр диэлектрических потерь, где ϵ_0 – электрическая постоянная, σ_0 – проводимость на постоянном токе. Результаты аппроксимации приведены на рис. 3б, 3в.

Для получения высокого электрореологического отклика релаксация должна находиться в диапазоне 10^2 – 10^5 Гц, а интенсивность релаксационного процесса $\Delta\epsilon$ должна быть как можно более высо-

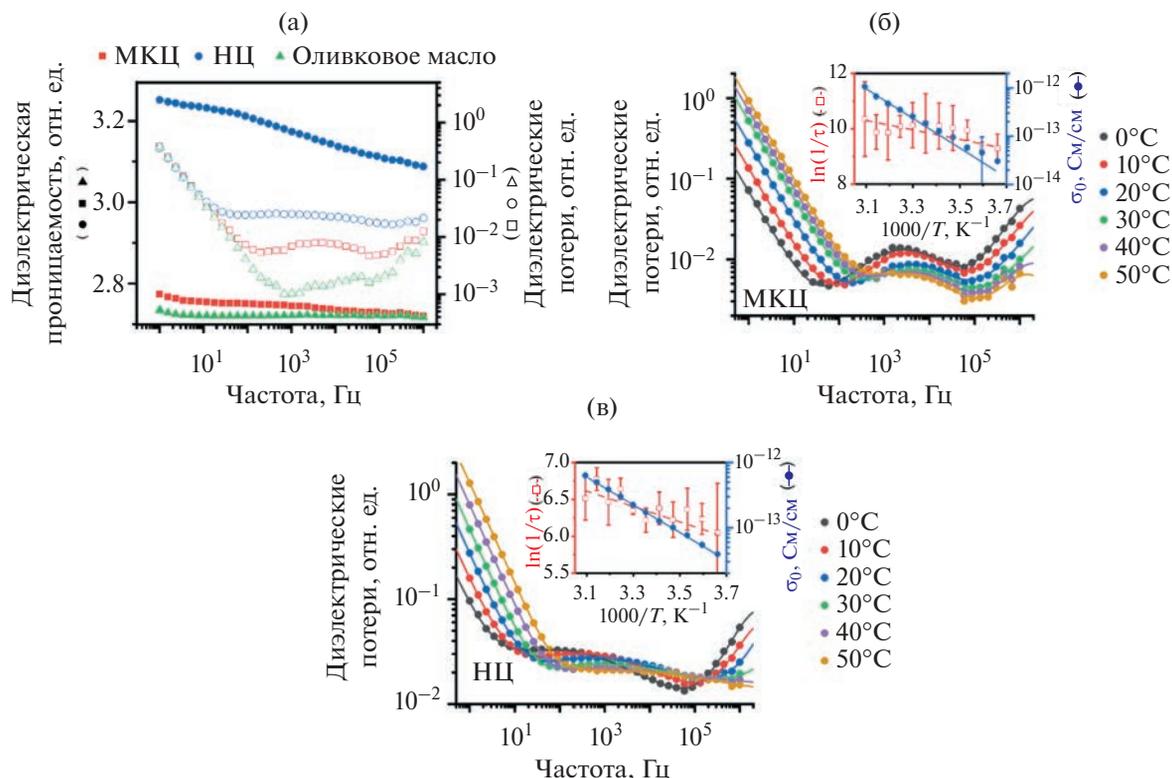


Рис. 3. Спектры диэлектрической проницаемости (закрашенные точки) и потерь (пустые точки) оливкового масла (треугольники) и суспензий МКЦ (квадраты) и НЦ (круги) при комнатной температуре (а) и температурные зависимости спектров диэлектрических потерь суспензий МКЦ (б) и НЦ (в). Линии – аппроксимация данных согласно уравнению (3). На вставках (б, в) представлены зависимости проводимости на постоянном токе (σ_0) и обратного времени релаксации ($1/\tau$) в координатах Аррениуса, линии – линейная аппроксимация.

кой [48]. Аппроксимированные частотные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости дают значения силы релаксации 0.03 ± 0.01 и 0.22 ± 0.02 для суспензий МКЦ и НЦ, соответственно, и частоту релаксации порядка 10^3 Гц. Таким образом, несмотря на относительно невысокие значения $\Delta\epsilon$, суспензии обладают поляризационным откликом на электрическое поле с необходимой скоростью.

На температурных зависимостях диэлектрических потерь для образцов МКЦ и НЦ наблюдается увеличение интенсивности и сдвиг пика в область высоких частот с ростом температуры (рис. 3б, 3в). Соответствующие значения проводимости на постоянном токе (σ_0) и обратного времени релаксации ($1/\tau$) при различных температурах, полученные аппроксимацией диэлектрических спектров уравнением (3) приведены на вставках рис. 3б, 3в в Аррениусовых координатах. Линейная аппроксимация дает значения энергии активации проводимости и времени релаксации в суспензиях МКЦ 51 ± 1 и 14 ± 1 кДж/моль, а в суспензиях НЦ – 41 ± 1 и 10 ± 1 кДж/моль соответственно. Различия в энергиях активации проводимости и поля-

ризации обусловлены тем, что время релаксации поляризации по механизму Максвелла–Вагнера определяется только проводимостью частиц целлюлозы, а проводимость всей суспензии в низкочастотном пределе определяется не только проводимостью частиц, но и проводимостью диэлектрической среды, разделяющей их – оливкового масла. Действительно, проводимость суспензий НЦ при комнатной температуре на низких частотах в пределах погрешности соответствует проводимости МКЦ – она составляет 2.0×10^{-13} См/см против 1.8×10^{-13} См/см в МКЦ, при 1.9×10^{-13} См/см у чистого оливкового масла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана перспективность использования натуральных материалов для создания высокоэффективных низкоконцентрированных электрореологических жидкостей с контрастным переходом от вязкого поведения к твёрдоподобному под действием электрического поля. При концентрации наполнителя 1 мас. % в суспензии отклик жидкостей остается чисто вязким, независимо от типа целлюлозных частиц: образцы проявляют ньюто-

новское поведение, в динамическом режиме детектируется только модуль потерь. Уменьшение размера частиц и соответствующее увеличение характеристического отношения (частицы НЦ) приводят к усилению электрореологического эффекта и повышенным значениям предела текучести суспензии в электрическом поле по сравнению с жидкостью, наполненной частицами МКЦ.

Размер частиц наполнителя оказывает существенное влияние на электрофизические свойства суспензий: уменьшение размера приводит к уменьшению времени релаксации поляризационного процесса и его энергии активации. Изменение связано с увеличением доли поверхностных состояний в суспензиях. Рост диэлектрической проницаемости и вклада проводимости при низкой частоте для суспензий МКЦ и НЦ также проявляется в различиях значений тока утечки во время электрореологических экспериментов. Бо-

лее существенный рост значений тока утечки наблюдается для суспензии с НЦ, однако не превышает 4 мкА/см^2 , что подтверждает безопасность дальнейшего практического применения исследуемых жидкостей. Тем не менее, вопросы старения и температурной устойчивости жидкостей остались за рамками представленных исследований.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Оливковое масло было проанализировано в соответствии с ранее предложенным подходом [49]. Образец растворяли в метаноле в соотношении 1/1000 и анализировали методом масс-спектрометрии с помощью Agilent 6495. В результате анализа были обнаружены ионы, характерные для

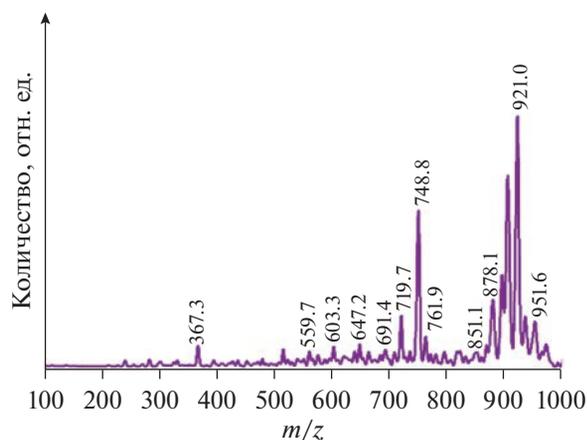


Рис. 4. Масс-спектр оливкового масла в диапазоне масс 100–1000, положительная ионизация.

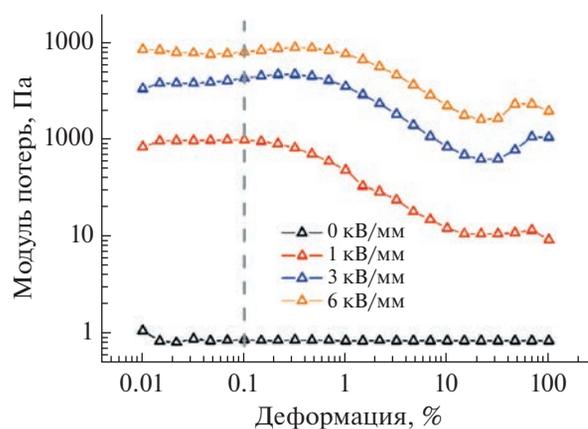


Рис. 5. Зависимость модуля потерь (G'') от деформации для 1 мас. % суспензии МКЦ в оливковом масле при различной напряженности электрического поля, частота измерений 10 Гц. Серой пунктирной линией отмечена величина деформации, далее используемая для нахождения частотных зависимостей модулей накопления и потерь.

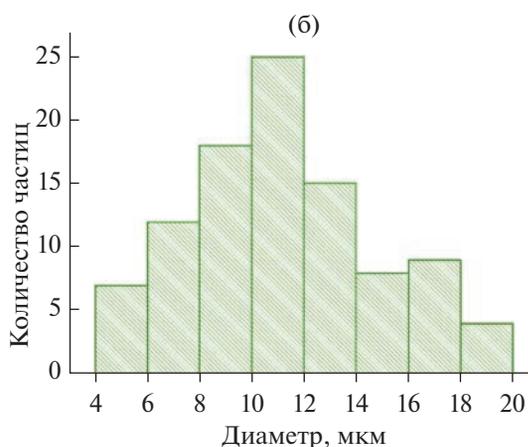
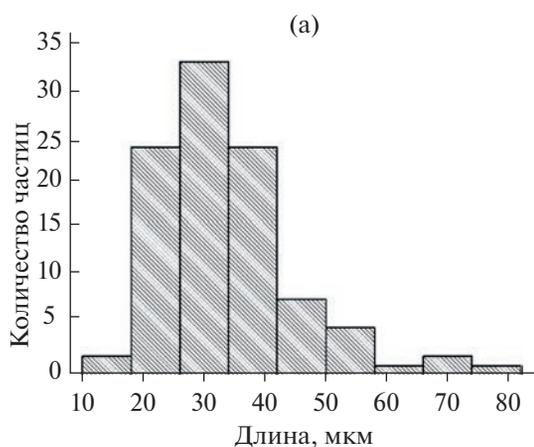


Рис. 6. Гистограммы распределения частиц МКЦ по размерам: длине (а) и диаметру (б). Для анализа использованы изображения как оптической, так и растровой электронной микроскопии.

оливкового масла: аммониевый аддукт триолеина $C_{57}H_{104}O_6$ ($m/z = 904.8$) – основной триглицерид оливкового масла, продукт его дальнейшей диссоциации ($m/z = 603.1$; 878.1), а также аммониевый аддукт триглицерида РОО (пальмитиновый и два олеиновых остатка) ($m/z = 875.1$), который является вторым наиболее распространенным триглицеридом в оливковом масле.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Госзадания НИЦ “Курчатовский институт”. Исследование морфологии частиц целлюлозы выполнено в рамках гранта РНФ 22-73-10081.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность ресурсным центрам “Нанозонд”, “Электрофизика” и “Полимер” НИЦ “Курчатовский институт” за возможность проведения исследований. Авторы признательны к.ф.м.н. Р.А. Камышинскому за проведение исследований электронной микроскопии и А.А. Ступникову за помощь в проведении исследований оптической микроскопии, а также к.фарм.н. С.В. Алешину за исследование методом масс-спектрометрии.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Warner J.C., Cannon A.S., Dye K.M. Green chemistry // Environmental Impact Assessment Review. 2004. V. 24. № 7–8. P. 775–799. <https://doi.org/10.1016/j.eiar.2004.06.006>
2. Anastas P., Eghbali N. Green chemistry: Principles and practice // Chemical Society Reviews. 2010. V. 39. № 1. P. 301–312. <https://doi.org/10.1039/b918763b>
3. Converging Technologies for Improving Human Performance: Nanotechnology, Biotechnology, Information Technology and the Cognitive Science / Eds. Roco M.C., Bainbridge W.S. Arlington, Virginia, 2002. 482 p.
4. Ковальчук М.В., Нарайкин О.С., Яцишина Е.Б. Природоподобные технологии: новые возможности и новые вызовы // Вестник Российской академии наук. 2019. Т. 89. № 5. P. 455–465. <https://doi.org/10.31857/S0869-5873895455-465>
5. Meng H., Li G. A review of stimuli-responsive shape memory polymer composites // Polymer. 2013. V. 54. № 9. P. 2199–2221. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.02.023>
6. Musarurwa H., Tavengwa N.T. Stimuli-responsive polymers and their applications in separation science // Reactive and Functional Polymers. 2022. V. 175. P. 105282. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2022.105282>
7. Безсуднов И.В., Хмельницкая А.Г., Калинина А.А. и др. Материалы и конструкции диэлектрических актюаторов // Успехи химии. 2023. Т. 92. RCR5070. <https://doi.org/10.57634/RCR5070>
8. Зарипов А.К. Упругие свойства магнитных жидкостей // Коллоидный журнал. 2021. Т. 83. № 6. С. 634–643. <https://doi.org/10.31857/S0023291221060185>
9. Русаков В.В., Райхер Ю.Л. Нелинейная восприимчивость вязкоупругого ферроколлоида: влияние поля смещения // Коллоидный журнал. 2022. Т. 84. № 6. С. 780–792. <https://doi.org/10.31857/S002329122270001X>
10. Murashkevich A.N., Alisienok O.A., Zharskii I.M. et al. Modified titania and titanium-containing composites as fillers exhibiting an electrorheological effect // Inorganic Materials. 2013. V. 49. № 2. P. 165–171. <https://doi.org/10.1134/S0020168513020209>
11. Агафонов А.В., Краев А.С., Герасимова Т.В. и др. Свойства электрореологических жидкостей на основе нанокристаллического диоксида церия // Журнал неорганической химии. 2017. Т. 62. № 5. С. 627–635. <https://doi.org/10.7868/S0044457X17050026>
12. Metayer C., Sterligov V.A., Meunier A. et al. Field induced structures and phase separation in electrorheological and magnetorheological colloidal suspensions // Journal of Physics-Condensed Matter. 2004. V. 16. № 38. P. S3975–S3986. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/38/015>
13. Park D.E., Chae H.S., Choi H.J. et al. Magnetite-poly-pyrrole core-shell structured microspheres and their dual stimuli-response under electric and magnetic fields // Journal of Materials Chemistry C. 2015. V. 3. № 13. P. 3150–3158. <https://doi.org/10.1039/c5tc00007f>
14. Kim H.M., Jeong J.Y., Kang S.H. et al. Dual electrorheological and magnetorheological behaviors of poly(N-methyl aniline) coated $ZnFe_2O_4$ composite particles // Materials. 2022. V. 15. P. 2677. <https://doi.org/10.3390/ma15072677>
15. MR Fluid Brake [Electronic resource] // Akebono Brake Industry Co., Ltd. URL: https://www.akebonobrake.com/english/product_technology/technology/next_generation.html (accessed on March 15, 2023).
16. Kuznetsov N.M., Kovaleva V.V., Belousov S.I. et al. Electrorheological fluids: From historical retrospective to recent trends // Materials Today Chemistry. 2022. V. 26. P. 101066. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2022.101066>
17. Kuznetsov N.M., Bakirov A.V., Banin E.P. et al. In situ X-ray analysis of montmorillonite suspensions in polydimethylsiloxane: Orientation in shear and electric field // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2021. V. 622. P. 126663. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126663>
18. Kuznetsov N.M., Vdovichenko A.Y., Bakirov A.V. et al. The size effect of faceted detonation nanodiamond particles on electrorheological behavior of suspensions in mineral oil // Diamond and Related Materials. 2022. V. 125. P. 108967. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.108967>

19. Кузнецов Н.М., Ковалева В.В., Загоскин Ю.Д. и др. Особенности применения композиционных пористых полимерных частиц в качестве наполнителей электрореологических жидкостей // Российские нанотехнологии. 2021. Т. 16. № 1. С. 125–132. <https://doi.org/10.1134/S199272232101012X>
20. Ma N., Dong X. Effect of carrier liquid on electrorheological performance and stability of oxalate group-modified TiO₂ suspensions // Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. 2017. V. 32. № 4. P. 854–861. <https://doi.org/10.1007/s11595-017-1679-6>
21. Sokolov M.A., Kuznetsov N.M., Belousov S.I. et al. Effect of the dispersion medium viscosity on the electrorheological behavior of halloysite suspensions in polydimethylsiloxane // ChemChemTech. 2021. V. 64. № 11. P. 79–85. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216411.6402>
22. Korobko E.V., Novikova Z.A. Features of the mechanisms of conductivity of the electrorheological fluids with double doped TiO₂ particles under external temperature effects // Frontiers in Materials. 2019. V. 6. P. 1–9. <https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00132>
23. Li X., Yan G., Wang J. et al. Effect of a temperature threshold on the electrorheological performance of ionic liquid crystal polyanilines // Journal of Molecular Liquids. 2021. V. 326. P. 115299. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115299>
24. Ковалева В.В., Кузнецов Н.М., Вдовиченко А.Ю. и др. Влияние температуры на электрореологическое поведение частиц пористого хитозана в полидиметилсилоксане // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. 2022. Т. 502. С. 54–59. <https://doi.org/10.31857/S2686953522010071>
25. Wen W., Huang X., Yang S. et al. The giant electrorheological effect in suspensions of nanoparticles // Nature Materials. 2003. V. 2. № 11. P. 727–730. <https://doi.org/10.1038/nmat993>
26. Shen R., Wang X., Lu Y. et al. Polar-molecule-dominated electrorheological fluids featuring high yield stresses // Advanced Materials. 2009. V. 21. № 45. P. 4631–4635. <https://doi.org/10.1002/adma.200901062>
27. Li J., Gong X., Chen S. et al. Giant electrorheological fluid comprising nanoparticles: Carbon nanotube composite // Journal of Applied Physics. 2010. V. 107. № 9. P. 093507. <https://doi.org/10.1063/1.3407503>
28. Lee S., Lee J., Hwang S.H. et al. Enhanced electroresponsive performance of double-shell SiO₂/TiO₂ hollow nanoparticles // ACS Nano. 2015. V. 9. № 5. P. 4939–4949. <https://doi.org/10.1021/nn5068495>
29. Lee S., Yoon C.-M., Hong J.-Y. et al. Enhanced electrorheological performance of a graphene oxide-wrapped silica rod with a high aspect ratio // Journal of Materials Chemistry C. 2014. V. 2. № 30. P. 6010–6016. <https://doi.org/10.1039/C4TC00635F>
30. Noh J., Yoon C.M., Jang J. Enhanced electrorheological activity of polyaniline coated mesoporous silica with high aspect ratio // Journal of Colloid and Interface Science. 2016. V. 470. P. 237–244. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.02.061>
31. Agafonov A.V., Kraev A.S., Teplonogova M.A. et al. First MnO₂-based electrorheological fluids: High response at low filler concentration // Rheologica Acta. 2019. V. 58. № 11–12. P. 719–728. <https://doi.org/10.1007/s00397-019-01175-7>
32. Oh S.Y., Oh M.K., Kang T.J. Characterization and electrorheological response of silica/titania-coated MWNTs synthesized by sol-gel process // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2013. V. 436. P. 354–362. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.06.037>
33. Kuznetsov N.M., Belousov S.I., Kamyshevsky R.A. et al. Detonation nanodiamonds dispersed in polydimethylsiloxane as a novel electrorheological fluid: Effect of nanodiamonds surface // Carbon. 2021. V. 174. P. 138–147. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.12.014>
34. Kuznetsov N.M., Zagoskin Y.D., Vdovichenko A.Y. et al. Enhanced electrorheological activity of porous chitosan particles // Carbohydrate Polymers. 2021. V. 256. P. 117530. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117530>
35. Choi K., Gao C.Y., Nam J. Do et al. Cellulose-based smart fluids under applied electric fields // Materials. 2017. V. 10. № 9. P. 1060–1081. <https://doi.org/10.3390/ma10091060>
36. Kovaleva V.V., Kuznetsov N.M., Istomina A.P. et al. Low-filled suspensions of α -chitin nanorods for electrorheological applications // Carbohydrate Polymers. 2022. V. 277. P. 118792. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118792>
37. Богданова О.И., Чвалун С.Н. Природные и синтетические нанокompозиты на основе полисахаридов // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2016. Т. 58. № 5. С. 407–438. <https://doi.org/10.1134/S0965545X16050047>
38. Богданова О.И., Истомина А.П., Чвалун С.Н. Композиты на основе наночастиц хитина и биоразлагаемых полимеров для медицинского применения: получение и свойства // Российские нанотехнологии. 2021. Т. 16. № 1. С. 50–79. <https://doi.org/10.1134/S1992722321010039>
39. Davies J.L., Blagbrough I.S., Staniforth J.N. Electrorheological behaviour at low applied electric fields of microcrystalline cellulose in BP oils // Chemical Communications. 1998. V. 19. P. 2157–2158. <https://doi.org/10.1039/a806533k>
40. Sung J.H., Choi H.J., Jhon M.S. Electrorheological response of biocompatible chitosan particles in corn oil // Materials Chemistry and Physics. 2003. V. 77. № 3. P. 778–783. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00167-0](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00167-0)
41. Hong C.H., Sung J.H., Choi H.J. Effects of medium oil on electroresponsive characteristics of chitosan suspensions // Colloid and Polymer Science. 2009. V. 287. № 5. P. 583–589. <https://doi.org/10.1007/s00396-009-2006-3>
42. Yavuz M., Tilki T., Karabacak C. et al. Electrorheological behavior of biodegradable modified corn starch/corn oil suspensions // Carbohydrate Polymers. 2010. V. 79.

- № 2. P. 318–324.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.08.008>
43. *Kuznetsov N.M., Zagoskin Y.D., Bakirov A.V. et al.* Is chitosan the promising candidate for filler in nature-friendly electrorheological fluids? // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2021. V. 9. P. 3802–3810.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c08793>
44. *García-Morales M., Fernández-Silva S.D., Roman C. et al.* Preliminary insights into electro-sensitive ecolubricants: A comparative analysis based on nanocelluloses and nanosilicates in castor oil // *Processes*. 2020. V. 8. № 9. P. 1060.
<https://doi.org/10.3390/pr8091060>
45. *Zarubina A.N., Ivankin A.N., Kuleznev A.S. et al.* Cellulose and nano cellulose. Review // *Forestry Bulletin*. 2019. № 135. P. 116–125.
<https://doi.org/10.18698/2542-1468-2019-5-116-125>
46. *Zhang W.L., Deng L., Liu J. et al.* Unveiling the critical role of surface oxidation of electroresponsive behaviors in two-dimensional $Ti_3C_2T_x$ MXenes // *Journal of Physical Chemistry C*. 2019. V. 123. № 9. P. 5479–5487.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11525>
47. *Jang H.S., Kwon S.H., Lee J.H. et al.* Facile fabrication of core-shell typed silica/poly(diphenylamine) composite microparticles and their electro-response // *Polymer*. 2019. V. 182. P. 121851.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.121851>
48. *Ikazaki F., Kawai A., Uchida K. et al.* Mechanisms of electrorheology: The effect of the dielectric property // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1998. V. 31. № 3. P. 336–347.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/31/3/014>
49. *Goodacre R., Vaidyanathan S., Bianchi G., Kell D.B.* Metabolic profiling using direct infusion electrospray ionisation mass spectrometry for the characterisation of olive oils // *Analyst*. 2002. V. 127. № 11. P. 1457–1462.
<https://doi.org/10.1039/B206037J>

УДК 544.33;544.34

ХАРАКТЕРИСТИКИ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ ОБЪЕМНЫХ НАНОПУЗЫРЕЙ В ВОДЕ

© 2023 г. Ю. К. Левин*

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

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

Поступила в редакцию 15.03.2023 г.

После доработки 10.04.2023 г.

Принята к публикации 10.04.2023 г.

При анализе характеристик двойного электрического слоя объемных нанопузырей в воде найдены условия существования их слоя Штерна. Учтено, что поверхность пузыря окружена тонким слоем “связанной” воды, поверх которой размещены противоионы слоя Штерна. Устойчивость этого слоя зависит от двух факторов: минимизации энергии Гиббса противоионов в диффузном слое и энергии их теплового движения, способной вырвать противоион из слоя Штерна и вернуть его в область диффузного слоя. Определен заряд нанопузырей, соответствующий как минимальной энергии Гиббса противоионов, так и термической стабильности слоя Штерна. Определена зависимость критического радиуса устойчивого слоя Штерна от концентрации растворенных солей.

DOI: 10.31857/S0023291223600220, EDN: ZQIZCK

ВВЕДЕНИЕ

Анализ нанодисперсных пузырьковых сред актуален в связи с их востребованностью в современных технологиях [1–4]. Понимание свойств нанопузырей важно для широкого применения нанодисперсных газожидкостных сред, полученных только в начале 21-го века, в современных технологиях (медицина, химия и др.). Как известно, нанопузыри в воде имеют заряд, и, подобно коллоидным частицам, на их границе образуется двойной электрический слой (ДЭС) [5, 6]. Несомненно, практически важна глобальная проблема стабильности нанопузырей, которая рассматривалась во многих работах, в том числе [7, 8]. Однако решение глобальных проблем, как показывает практика, невозможно без изучения более узких вопросов. В нашем случае это анализ детальных свойств ДЭС, в том числе его структуры и ее зависимости от размеров, заряда пузырей, а также от характеристик внешней среды. Какое влияние эти свойства окажут на решение глобальной проблемы, покажет будущее. В данной работе решено сосредоточиться на решении частных вопросов, которые могут оказаться полезными в дальнейшем.

Взгляды на структуру ДЭС постепенно уточнялись, что широко нашло свое отражение в литературе. В простой модели [9, 10] заряженный нанопузырь окружен диффузным слоем, в более сложной модели [11–17] заряженная поверхность

пузыря окружена слоем неподвижных противоионов – слоем Штерна и только лишь затем – диффузным слоем взвешенных противоионов. Следующее уточнение модели ДЭС на основе экспериментальных данных состоит в наличии гидратной прослойки между слоем Штерна и поверхностью пузыря [18–20]. Это теоретически поясняется в [21] большей удельной потенциальной энергией водородных связей, формирующих касательную гидратную оболочку, по сравнению с удельной потенциальной энергией радиально ориентированных моментов поляризации диполей молекул воды.

Из приведенного обзора видно, что структура ДЭС объемных нанопузырей неоднократно рассматривалась и уточнялась, однако детального теоретического анализа зависимости структуры ДЭС пузырей от их характеристик и внешней среды не было сделано.

Поэтому уточнение структуры ДЭС, в том числе условий существования слоя Штерна пузырей с учетом его заряда q_{st} , размеров пузырей и концентрации раствора солей углубит понимание их свойств и создаст предпосылки для технологического прогресса в данной области, что полезно и актуально.

1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В [21] определен заряд нанопузырей, при котором кулоновское притяжение достаточно для удержания

жания противоионов в слое Штерна, не позволяя тепловой энергии вырывать их, переводя в диффузный слой. Однако не только тепловая энергия противоионов является определяющим фактором стабильности ДЭС, но и другие его термодинамические характеристики, в частности энтропия. Заряд слоя Штерна q_{St} формируется противоионами диффузного слоя, которые в ходе броуновского движения закрепляются поверх заряда пузыря и удерживаются кулоновским притяжением в слое Штерна. В данной работе проведен анализ как термического, так и термодинамического равновесия структуры ДЭС. Определены условия формирования слоя Штерна в ДЭС: оценена величина заряда и размеров слоя Штерна, при которых энергия Гиббса ДЭС минимальна. Также учтена тепловая устойчивость слоя Штерна, которая реализуется, если энергия кулоновской связи противоионов слоя Штерна с зарядом пузыря на порядок больше их тепловой энергии. Определено влияние концентрации растворенных солей на критический радиус устойчивого слоя Штерна.

2. АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ

В [18] экспериментально обнаружено слоистое структурирование воды вблизи поверхности раздела фаз. Соответственно, структуру ДЭС можно представить в виде сферичных концентрических слоев, вложенных друг в друга:

1. Поверхность нанопузыря радиусом r_0 и с зарядом q_0 .
2. Гидратная оболочка нанопузыря толщиной $\Delta \approx 1$ нм – слой т.н. межфазной воды с относительной диэлектрической проницаемостью $\epsilon(\Delta) = \epsilon_{St} \approx 3$, уменьшенной за счет взаимодействия диполей воды с поверхностью нанопузыря.
3. Слой Штерна радиусом $r_{St} = r_0 + \Delta$ и зарядом q_{St} – плотный слой противоионов, удерживаемых кулоновским взаимодействием с зарядом нанопузыря q_0 ;
4. Водная среда диффузного слоя вне слоя Штерна – полярный электролит, где относительная диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 80$.

Стабильность противоионов определяется, очевидно, у внешней границы слоя Штерна при $r = r_{St}$, где имеет смысл проводить анализ. Заряд нанопузыря q_0 частично экранирован зарядом противоионов слоя Штерна q_{St} . Поэтому за пределами внешней границы слоя Штерна действует эффективный заряд q :

$$q = q_0 - q_{St}. \quad (1)$$

Оценим заряд слоя Штерна q_{St} , образованного притяжением противоионов диффузного слоя, к

заряду q_0 нанопузыря, но отделенного от него, как отмечалось выше, слоем гидратной оболочки – Δ . Модель ДЭС можно представить в виде сферического конденсатора с радиусом обкладок r_{St} и $r_{St} + L(c)$, зарядом q и емкостью $C(r_{St})$, где

$$C(r_{St}) = 4\pi\epsilon_0\epsilon r_{St} \left(1 + \frac{r_{St}}{L(c)}\right), \quad (2)$$

где c – концентрация растворенной одновалентной соли, длина Дебая:

$$L(c) = \sqrt{\frac{\epsilon_0\epsilon k_B T}{2q_e^2 N_A c}}, \quad (3)$$

N_A – число Авогадро, q_e – элементарный заряд, ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, T – температура, k_B – постоянная Больцмана.

Энергия такого сферического конденсатора с учетом (1) равна:

$$W = \frac{(q_0 - q_{St})^2}{2C(r_{St})}. \quad (4)$$

Рассмотрим процесс установления термодинамического равновесия ДЭС при формировании заряда слоя Штерна. Пусть в начальный момент пузырь с зарядом q_0 и гидратной оболочкой окружен противоионами диффузного слоя, общий заряд которых равен заряду q_0 пузыря (по условию нейтральности среды), а заряд слоя Штерна $q_{St}^0 = 0$. Постепенно кулоновские силы втягивают часть противоионов диффузного слоя в слой Штерна, и система приходит к некоторому термодинамическому равновесию, при котором установится искомое значение заряда слоя Штерна q_{St} . Этот процесс описывается уравнением Гиббса [22] $dG = dU - TdS$, где dU – изменение внутренней энергии U . В нашем случае электростатической формой dU является dW , а TdS – изменение энтропийной (тепловой) энергии. Таким образом, изменение энергии Гиббса ДЭС dG равно:

$$dG = dW - TdS. \quad (5)$$

Дифференциал энергии (4) имеет вид: $dW = \frac{-2(q_0 - q_{St})dq_{St}}{2C(r_{St})}$, а $TdS = T \frac{S^0}{N_A} \left(-\frac{dq_{St}}{q_e}\right)$, где $S^0 = 58.45$ Дж/К моль – энтропия ионов Na^+ в водном растворе при стандартных условиях и концентрации раствора солей $c_0 = 1$ моль/кг (моль соли в 1 кг воды) [23], что соответствует концентрации 10^{-3} моль/м³. При пересчете справочного значения S^0 к значению $S(c)$ при используемой концентрации c получим: $S(c) = cS^0 \times 10^{-3}$. Поясним также, что $\left(-\frac{dq_{St}}{q_e}\right)$ – число противоионов диффузного слоя, перешедших в слой Штерна при

переносе заряда ($-dq_{St}$). Знак минус здесь отображает уменьшение числа противоионов диффузного слоя, когда их часть переходит в слой Штерна. Из (5) при условии равновесия системы $dG = 0$ получим:

$$q_{St} = q_0 - \frac{C(r_{St})TS^0c10^{-3}}{N_Aq_e}. \quad (6)$$

Убыль энергии (4) конденсатора с ростом радиуса r_{St} постепенно снижает количество противоионов диффузного слоя, захваченных слоем Штерна.

Наконец, при некотором значении r_{St}^* радиуса слоя Штерна (назовем его критическим) противоионы диффузного слоя перестают закрепляться на пузырьре и $q_{St} = 0$, когда сниженный электростатический фактор перестает уравновешивать энтропийный. Слой Штерна не образуется. С учетом этого из (6) найдем нижнюю границу зависимости заряда пузыря с критическим радиусом слоя Штерна $q_0(r_{St}^*)$ от этого радиуса при термодинамическом равновесии ДЭС:

$$q_0(r_{St}^*) = \frac{C(r_{St}^*)TS}{N_Aq_e}. \quad (7)$$

Однако стабильность слоя Штерна может нарушаться, если тепловая энергия kT вырывает противоионы из него. Условие термической стабильности слоя Штерна имеет вид [21]:

$$q_{0T}(r_{St}) \geq \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon(\Delta)r_{St}10k_B T}{q_e}, \quad (8)$$

с учетом критерия термической стабильности [24]: $W_q > 10k_B T$, где энергия электростатической связи заряда q_e противоионов диффузного слоя с зарядом q_0 пузыря $W_q = \frac{q_0q_e}{4\pi\epsilon_0\epsilon(\Delta)r_{St}}$.

На рис. 1 показана нижняя граница зависимости (7) заряда пузыря $q_0(r_{St}^*)$ от критического радиуса его слоя Штерна при различных концентрациях c растворенной соли, а также (пунктиром) — линейная зависимость (8) заряда пузыря $q_{0T}(r_{St})$ от радиуса термически стабильного слоя Штерна, причем значения заряда нанопузыря должны одновременно удовлетворять условиям (7) и (8).

Обсудим смысл полученного графика на рис. 1. Согласно (7), $q_0(r_{St}^*)$ — заряд пузыря со слоем Штерна с зарядом $q_{St} = 0$ и такого радиуса, при котором этот слой термодинамически равновесен для соответствующей концентрации c . Одновременно при анализе (8) получим, что $q_{0T}(r_{St})$ — нижняя граница заряда пузыря с термически стабильным слоем Штерна. Поэтому в общем случае $q_{St} > 0$ стабильному слою Штерна соответствуют только

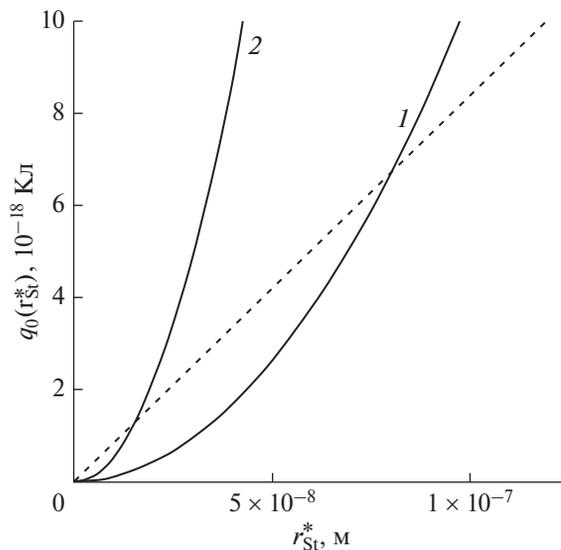


Рис. 1. Графики зависимости заряда нанопузыря $q_0(r_{St}^*)$ от критического радиуса его слоя Штерна при концентрациях растворенной соли $c_1, c_2 = 3, 8$ моль/м³ (сплошные кривые: слоя Штерна при концентрациях растворенной соли $c = 3$ (кривая 1) и 8 моль/м³ (кривая 2). Штриховая линия: зависимость заряда объемного нанопузыря с термически устойчивым слоем Штерна $q_{0T}(r_{St})$ от его радиуса r_{St} .

значения левее и выше параболических кривых заряда пузыря над штриховой прямой, поскольку ниже нее происходит отрыв противоионов из слоя Штерна за счет их термической энергии.

Остановимся на применимости (7) и (8). Равенство (7) изначально получено при условии $q_{St}(r_{St}) = 0$. С неравенством (8) ситуация сложнее. Заряд $q_{St}(r_{St})$ слоя Штерна экранирует заряд пузыря q_0 , согласно (1). Для определенности в [21] был принят заряд $q_{St} = 0$ из-за неизвестности его реального значения. Однако там же было показано, что величина q_{St} на стабильность слоя Штерна не влияет. Поэтому неравенство (8) остается справедливым и при условии $q_{St}(r_{St}) = 0$. Это делает возможным совместное применение (7) и (8).

Из приведенных на рис. 1 графиков видно, что крутизна зависимости заряда пузыря с термодинамически стабильным слоем Штерна от радиуса этого слоя возрастает с повышением концентрации раствора. При этом минимальные размеры критического радиуса слоя Штерна пузыря с повышением концентрации уменьшаются.

3. АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ СОЛЕЙ НА РАЗМЕР СЛОЯ ШТЕРНА

Понятно, что зона заряда пузыря с устойчивым слоем Штерна (термодинамически и терми-

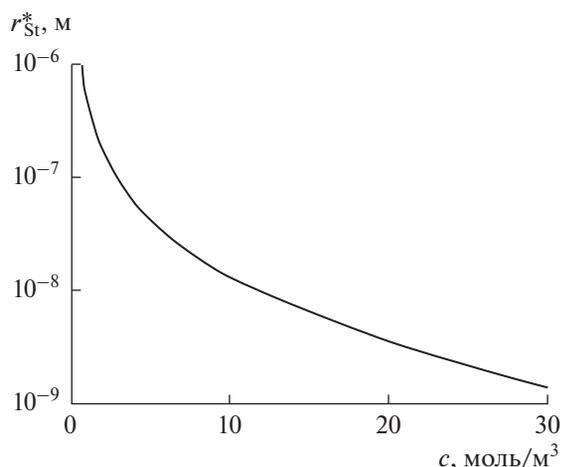


Рис. 2. График зависимости критического радиуса r_{St}^* слоя Штерна нанопузыря от концентрации c раствора соли.

чески) зависит от концентрации солей и лежит выше графиков, соответствующих уравнениям (7) и (8), одновременно. Приравняем эти функции и из полученного уравнения $q_0(r_{St}^*) = q_{0T}(r_{St}^*)$ определим с учетом (2) и (3) зависимость критического радиуса r_{St}^* слоя Штерна от концентрации c растворенной соли:

$$r_{St}^*(c) = \left(\frac{10\epsilon(\Delta)k_B N_A}{\epsilon S(c)} - 1 \right) L(c). \quad (9)$$

График зависимости (9) приведен на рис. 2.

Поскольку при критическом радиусе r_{St}^* слоя Штерна пузыря его заряд $q_{St} = 0$, то для общего случая $q_{St} > 0$ зона реальных значений r_{St}^* ограничена сверху графиком на рис. 2.

В качестве примера укажем, что в пресной воде ($c = 0.01$ М) стабильны пузыри с радиусом слоя Штерна $r_{St}^*(c) < 13$ нм, что близко к результату авторов [10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ показал, что общего ответа о наличии или отсутствии слоя Штерна у объемных нанопузырей в воде нет. Этот слой формируется при определенных условиях: заряде и размере нанопузырей, а также концентрации раствора соли. Физическая основа этого следующая:

– стабильность слоя Штерна нанопузырей обеспечивается, когда энтропийная составляющая энергии Гиббса противоионов диффузного слоя уравновешивается кулоновской энергией противоионов, достаточной для термической устойчивости слоя Штерна;

– с ростом концентрации раствора граница стабильности смещается в сторону меньших размеров и зарядов пузыря.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chaplin M.* Water Structure and Science, Web site: www1.lsbu.ac.uk/water/water_structure_science.html (2018).
2. *Nazary S., Hassanzadeh A., He Y., Khoshdast H., Kowalczyk P.B.* Recent developments in generation, detection and application of nanobubbles in flotation // *Minerals*. 2022. V. 12. № 4. P. 462. <https://doi.org/10.3390/min12040462>
3. *Nirmalkar N., Pacek A.W., Barigou M.* On the existence and stability of bulk nanobubbles // *Langmuir*. 2018. V. 34. № 7. P. 10964–10973. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b01163>
4. *Singh S.B., Shukla N., Cho C.H., Kim B.S., Park M.H., Kim K.* Effect and application of micro- and nanobubbles in water purification // *Toxicology and Environmental Health Sciences*. 2021. V. 13. P. 9–16. <https://doi.org/10.1007/s13530-021-00081-x>
5. *Гамаюнов Н.И.* Воздействие постоянного магнитного поля на движущиеся растворы и суспензии // *Коллоидный журнал*. 1994. Т. 56. № 2. С. 290–298.
6. *Kelsall G.H., Tang S., Yurdakult S., Smith A.L.* Electrostatic behaviour of bubbles in aqueous electrolytes // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1996. V. 92. № 20. P. 3887–3893.
7. *Meegoda J.N., Hewage S.A., Batagoda J.H.* Stability of nanobubbles // *Environmental Engineering Science*. 2018. V. 35. № 11. P. 1216–1227. <https://doi.org/10.1089/ees.2018.0203>
8. *Koshoridze S.I., Levin Yu.K.* Comment on “Can bulk nanobubbles be stabilized by electrostatic interaction?” by S. Wang, L. Zhou and Y. Gao // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2022. V. 24. P. 10622–10625.
9. *Chan D.Y.C., Mitchell D.J.* The free energy of an electrical double layer // *J. Colloid Interface Sci.* 1983. V. 95. № 1. P. 193–197. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(83\)90087-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(83)90087-5)
10. *Бункин Н.Ф., Бункин Ф.В.* Бабстонная структура воды и водных растворов электролитов // *Успехи физических наук*. 2016. Т. 186. № 9. С. 933–952. <https://doi.org/10.3367/UFN.2016.05.037796>
11. *Hewage S.A., Kewalramani J., Meegoda J.N.* Stability of nanobubbles in different salts solutions // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2021. V. 609. P. 125669. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125669>

12. *Meegoda J.N., Hewage S.A., Batagoda J.H.* Application of the diffused double layer theory to nanobubbles // *Langmuir* 2019. V 35. № 37. P. 12100–12112. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b01443>
13. *Lopez-Garsia J.J., Moya A. A., Horno J., Delgado A. Lez-Caballero F.G.* A network model of the electrical double layer around a colloid particle // *J. Colloid Interface Sci.* 1996. V. 183. P. 124–130. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0525>
14. *Ma X., Li M., Pfeiffer P.* Ion adsorption stabilizes bulk nanobubbles // *J. Colloid Interface Sci.* 2022. V. 606. P. 1380–1394. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.08.101>
15. *Wang H., Varghese J., Pilon L.* Simulation of electric double layer capacitors with mesoporous electrodes: Effects of morphology and electrolyte permittivity // *Electrochim. Acta.* 2011. V. 56. P. 6189–6197. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.03.140>
16. *Kyzas G.Z.* From bubbles to nanobubbles // *Nanomaterials.* 2021. V. 11. № 10. P. 2592. <https://doi.org/10.3390/nano11102592>
17. *Leroy P.* A double layer model of the gas bubble/water interface // *J. Colloid Interface Sci.* 2012. V. 388. № 1. P. 243–256. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.07.029>
18. *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>
19. *Fumagalli L., Esfandiar A., Fabregas R., et al.* Anomalous low dielectric constant of confined water // *Science.* 2018. V. 360. № 6395. P. 1339–1342. <https://doi.org/10.1126/science.aat41>
20. *Velasco-Velez J.-J.* The structure of interfacial water on gold electrodes studied by X-ray absorption spectroscopy // *Science.* 2014. V. 346. № 6211. P. 831–834. <https://doi.org/10.1126/science.1259>
21. *Левин Ю.К.* Условия стабильности слоя Штерна объемных нанопузырей в воде // *Изв. вузов. Физика.* 2022. Т. 65. № 12. С. 55–59.
22. *Стромберг А.Г., Семченко Д.П.* Физическая химия: Учеб. для хим. спец. вузов / под ред. Стромберга А.Г. 4-е изд., испр. М.: Высшая школа, 2001.
23. *John A. Dean.* Lange's Handbook of Chemistry Tennessee, Knoxville Fifteenth Edition, McGraw-hill, Inc. 1999.
24. *Lipus L.C., Kroppe J., Crepinsek L.* Dispersion destabilization in magnetic water treatment // *J. Colloid Interface Sci.* 2001. V. 236. № 1. P. 60–66. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.7392>

ДИНАМИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ФИБРИНА

© 2023 г. О. Ю. Миляева¹ *, А. Р. Рафикова¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,
Университетский просп., 26, Санкт-Петербург, 198504 Россия

*e-mail: o.milyaeva@spbu.ru

Поступила в редакцию 13.12.2022 г.

После доработки 23.03.2023 г.

Принята к публикации 24.03.2023 г.

Фибрин образуется при полимеризации одного из основных белков крови – фибриногена под действием фермента тромбина. Динамическая поверхностная упругость и динамическое поверхностное натяжение смешанных растворов фибриногена и тромбина измерялись как функции времени жизни поверхности и концентрации фермента (от 50 до 800 Ед./л). Немонотонный характер зависимости динамической поверхностной упругости указывает на многостадийный характер формирования пленки фибрина и позволяет проследить переход от разворачивания белка к отдельным нитевидным агрегатам, сетке разветвленных фибрилл, а затем к сплошной пленке. Динамическая поверхностная упругость пленок фибрина превышает соответствующие значения для фибриногена в 2 раза (115 и 55 мН/м соответственно). Применение различных видов микроскопии позволило оценить морфологию полученных пленок.

DOI: 10.31857/S0023291222600675, EDN: ZOFJQ

ВВЕДЕНИЕ

Применение фибрина и материалов на его основе имеет долгую историю. Одним из первых применений было создание фибриновых герметиков. В начале XX века было создано первое кровоостанавливающее средство на основе фибрина [1]. С конца XX века нарастала популярность материалов на основе фибрина, применявшихся в качестве гемостатиков в хирургии и клеев для прикрепления кожного трансплантата пациентам с ожогами [2]. В тканевой инженерии фибриновые гели используются в качестве двумерных и трехмерных каркасов [1, 3]. С помощью фибриновых гелей успешно осуществляется доставка таких лекарств, как липофильные противоопухолевые препараты [4] и малорастворимые антибиотики [5].

Изучению фибриновых сгустков и объемных материалов на их основе [6, 7] уделяется большое внимание: исследуются механические свойства фибрина, морфология фибриновых сгустков, их пористость, толщина волокон, степень разветвления, рассматривается влияние различных условий (рН, концентрация фибриногена, концентрация тромбина, ионная сила, содержание ионов Ca^{2+} , температура) на образование фибрина [8–10]. Активно изучается механизм полимеризации фибриногена [8, 11–15].

2D материалы и фибриновые пленки на границе жидкость–газ исследуются реже [16–20]. Исследование пленок на границе раздела фаз представля-

ет собой сложную задачу, поскольку протяженность такого объекта по нормали к поверхности сопоставима с молекулярными размерами [21]. Лишь ограниченное число экспериментальных методов позволяет получить новую информацию о подобных системах. В то же время морфология и структурно-механические свойства фибриновых пленок представляют интерес как с фундаментальной, так и с практической точки зрения, поскольку именно образование фибриновых пленок препятствует кровопотере и инфицированию раны [16–19].

Динамические поверхностные свойства фибриногена – одного из основных белков крови, из которого под действием факторов свертывания, в первую очередь тромбина, может быть получен фибрин, определялись в нескольких работах [19, 22–26], в том числе с применением методов дилатационной поверхностной реологии [19, 22]. Полученные результаты показывают, что динамические поверхностные свойства фибриногена имеют ряд особенностей по сравнению с динамическими поверхностными свойствами других белков. В частности, значения динамической поверхностной упругости растворов фибриногена оказываются ниже соответствующих значений для глобулярных белков (55 и 80 мН/м соответственно). Вероятной причиной этого является различие в структуре молекулы фибриногена и типичных глобулярных белков. Молекула фибриногена имеет большой размер (молекулярная масса около 340 кДа, размеры мо-

лекулы $47.5 \text{ нм} \times 5 \text{ нм}$) и состоит из трех основных последовательно расположенных доменов [25, 27]. Характер кинетических зависимостей динамической поверхностной упругости для растворов фибриногена различной концентрации и результаты других методов позволили предположить изменение ориентации молекул по мере увеличения поверхностной концентрации и формирование более протяженного поверхностного слоя с большим содержанием воды [22–26].

Несмотря на то, что сканирующая электронная микроскопия указывает на различную морфологию поверхностных пленок фибриногена и фибрина, поверхностное натяжение их растворов оказывается одинаковым [18, 19]. Динамическая поверхностная упругость оказывается более чувствительной к образованию фибрина из фибриногена, чем поверхностное натяжение. Недавно было показано, что на основе результатов измерения динамической поверхностной упругости можно обнаружить начало формирования фибриновых волокон на межфазной границе [19]. Они представляют собой длинные нитевидные агрегаты, протяженностью более 5 микрон, толщиной около 20 нм [14, 19]. Однако число волокон невелико и в рассмотренном концентрационном диапазоне динамические поверхностные свойства, как правило, определяются свободным фибриногеном. При этом исследования динамических поверхностных свойств дисперсий амилоидных фибрилл, также представляющих собой нитевидные белковые агрегаты, показывают, что существенное влияние фибрилл на поверхностные свойства возможно, только если их поверхностная концентрация оказывается достаточно высокой [28–30].

Цель данной работы – определение механизма формирования фибрина на границе жидкость–газ под действием относительно высоких концентраций тромбина (свыше 50 Ед./л). Можно ожидать, что добавление фермента к растворам фибриногена приведет к образованию фибрина не только в объеме раствора, но и в поверхностном слое. В этом случае можно ожидать изменения динамических поверхностных свойств от типичных для растворов чистого фибриногена к динамическим поверхностным свойствам фибрина, зависящим от структуры образующейся пленки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для измерений динамической поверхностной упругости был использован метод осциллирующего кольца [31, 32]. Этот метод основан на регистрации отклика поверхностного натяжения на небольшие гармонические колебания площади поверхности жидкости. Стеклообразное кольцо с шероховатой внутренней поверхностью частично погружается в жидкость. Движение кольца вверх и вниз вдоль своей оси приводит к периодическим изме-

нениям формы мениска у внутренней части кольца. Это в свою очередь приводит к колебаниям поверхностного натяжения внутри кольца, которые измеряются с помощью пластинки Вильгельми. Если деформации площади поверхности достаточно малы и описываются гармоническим законом, то колебания поверхностного натяжения также оказываются синусоидальными. В этом случае мы можем определить поверхностную упругость с помощью следующей формулы:

$$E(\omega) = E_{re} + iE_{im} = \frac{\delta\gamma}{\delta \ln A}, \quad (1)$$

где γ – поверхностное натяжение, A – площадь поверхности жидкости и ω – круговая частота. Если фазовый сдвиг между колебаниями поверхностного натяжения и площади поверхности отсутствует, то мнимая часть поверхностной упругости равна нулю. Амплитуда и частота осцилляций площади поверхности составляли 7% и 0.1 Гц соответственно.

Для исследуемых в данной работе систем мнимая часть динамической поверхностной упругости была меньше действительной части. Поэтому в дальнейшем представлены результаты только для модуля динамической поверхностной упругости.

С помощью прибора ISR (KSV NIMA, Финляндия) были определены изотермы сжатия полученных пленок фибрина. Смешанный раствор фибриногена и тромбина заливался в ванну Ленгмюра и по прошествии 15 ч осуществлялось сжатие адсорбционного слоя при постоянной скорости 5 мм/мин. Поверхностное натяжение измерялось методом пластинки Вильгельми, расположенной посередине между двумя барьерами.

Эллипсометрические измерения проводились с помощью нуля эллипсометра Multiskop (Optrel GBR, Германия) с длиной волны света 632.8 нм при постоянном значении угла падения 49° вблизи угла Брюстера. Разность Δ_{surf} между эллипсометрическими углами Δ для исследуемого раствора и чистой воды пропорциональна величине адсорбции [32].

Для определения морфологии пленок фибрина был использован метод атомно-силовой микроскопии (АСМ) – прибор Nte-MDT (Россия). Пленки фибрина переносились на поверхность слюды с помощью метода Ленгмюра–Шеффера. После переноса пленка высушивалась в эксикаторе при комнатной температуре в течение двух дней. Все измерения проводились в полуконтактном режиме.

Для определения мезоскопической морфологии пленок была применена микроскопия при угле Брюстера (прибор BAM 1, Nanofilm Technology, Германия).

Фибриноген (Sigma-Aldrich, Германия) и тромбин (Sigma-Aldrich, Германия) использовались без дополнительной очистки. Концентрация тромбина

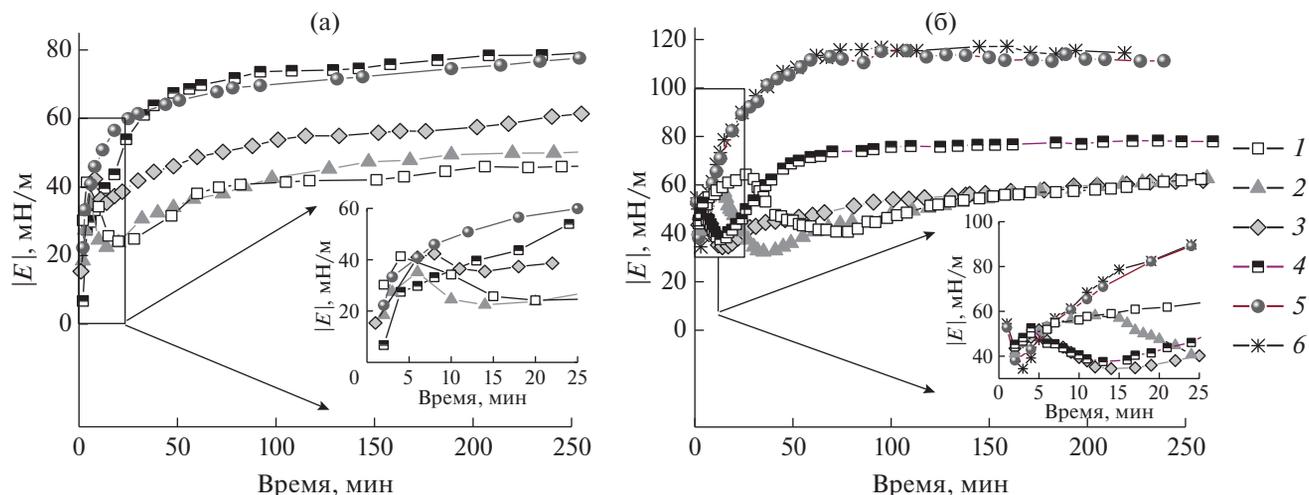


Рис. 1. Кинетические зависимости динамической поверхностной упругости растворов фибриногена концентрацией 1×10^{-2} (а) и 3×10^{-7} М (б) и различных концентраций тромбина. Концентрация тромбина: 50 (1), 100 (2), 200 (3), 300 (4), 500 (5) и 800 Ед./л (6).

выражена в единицах ферментативной активности. 1 Ед. определяется как количество фермента, которое катализирует превращение одного микромоля субстрата в минуту при стандартных условиях. Тромбин (1000 Ед.) был растворен в 10 мл буферного раствора и разделен на порции объемом 1 мл, которые хранились в холодильнике при -18°C . Для приготовления исследуемых растворов размораживалась порция тромбина, которая хранилась при 4°C не дольше пяти дней. Также для приготовления исследуемых растворов исходный раствор фибриногена с концентрацией $C = 1$ г/л разбавлялся до заданной концентрации. Исходный раствор фибриногена хранился при 4°C не дольше пяти дней. Добавление тромбина к раствору фибриногена осуществлялось путем смешения исходных растворов.

Исследуемые растворы готовились в фосфатном буфере (растворы Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4 (Sigma-Aldrich, Германия) с рН 7. Ионная сила раствора задавалась путем добавления 0.9 мас. % NaCl .

При приготовлении растворов использовалась трижды перегнанная вода. Две последние перегонки осуществлялись на установке, целиком сделанной из стекла. Поверхностное натяжение буферного раствора без белка составляло 72.8 мН/м.

Все измерения проводились при температуре $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В области малых концентраций тромбина (5–25 Ед./л) поверхностные свойства смешанных растворов фибриногена и тромбина определяются первым компонентом [19]. С увеличением концентраций компонентов влияние тромбина оказывается сильнее и изменение динамических поверхност-

ных свойств позволяет проследить за процессом формирования фибрина в поверхностном слое.

В области концентраций тромбина от 50 до 300 Ед./л (рис. 1) кинетические зависимости поверхностной упругости оказываются немонотонными. На кинетических зависимостях динамической поверхностной упругости появляется локальный максимум при небольших временах жизни поверхности (до 30 мин) (рис. 1). С повышением содержания фермента локальный максимум сдвигается в область меньших времен жизни поверхности и становится менее выраженным. На кинетических зависимостях динамической поверхностной упругости также наблюдается выраженный локальный минимум (рис. 1), глубина которого достигает 22–33 мН/м (рис. 1а). Снижение динамической поверхностной упругости в этом случае оказывается больше (более 20 мН/м), чем наблюдавшееся ранее для малых концентраций тромбина [19]. Скорость образования пленки возрастает с увеличением концентрации фермента, и при концентрации ≥ 300 Ед./л локальный максимум пропадает, зависимости становятся монотонными (рис. 1).

Для концентраций 50 и 100 Ед./л значения поверхностной упругости не достигают значений динамической поверхностной упругости для чистого белка за время эксперимента. Однако увеличение концентрации тромбина позволяет достичь более высоких поверхностных упругостей, чем для раствора чистого фибриногена. Так при добавлении 300–1000 Ед./л фермента к 1×10^{-7} М раствору фибриногена значения динамической поверхностной упругости при больших временах жизни поверхности превышают результаты для чистого белка (55 мН/м) [19, 22] и составляют 75–80 мН/м (рис. 1а). Для более высокой concentra-

ции фибриногена 3×10^{-7} М этот эффект выражен сильнее (рис. 16), и динамическая поверхностная упругость в два раза превышает значения для чистого белка (115 и 55 мН/м соответственно).

По-видимому, немонотонный характер изменения динамической поверхностной упругости связан с последовательным изменением структуры пленки. На начальном этапе при малых временах жизни поверхности фибриноген быстро адсорбируется на границе раздела жидкость–газ. Динамическая поверхностная упругость достигает значений, близких к результатам для чистого белка. Появление максимума на зависимостях динамической поверхностной упругости ранее наблюдалось для растворов белков с добавлением денатурантов и было связано с разворачиванием макромолекул в поверхностном слое и вытеснением отдельных участков молекул белка в дальнюю область поверхностного слоя – область петель и хвостов [21]. Действие тромбина может оказаться более сложным по сравнению с действием денатурантов. Однако и в этом случае оказывается возможна релаксация поверхностных напряжений за счет вытеснения отдельных участков молекулы фибриногена в дальнюю область поверхностного слоя. Можно предположить, что разрезание фибринопептидов А и В под действием тромбина на начальном этапе формирования фибрина [27], а также возможное денатурирующее влияние границы раздела фаз [21], приводит к тому, что молекула фибриногена становится более гибкой, частично разворачивается и способна формировать дальнюю область поверхностного слоя.

Дальнейшее образование агрегатов фибрина приводит к увеличению поверхностной упругости. Различия в полученных величинах динамической поверхностной упругости при больших временах жизни поверхности для разных концентраций тромбина, вероятно, связано с различием в числе и/или морфологии образованных агрегатов фибрина.

Динамическое поверхностное натяжение в отличие от динамической поверхностной упругости оказывается менее чувствительным к изменениям структуры поверхностного слоя, связанным с превращением фибриногена в фибрин. Для концентраций фибриногена 1×10^{-7} и 3×10^{-7} М скорость адсорбции велика и динамическое поверхностное натяжение оказывается близко к постоянным значениям уже в первые минуты жизни поверхности (рис. 2) для всех исследованных концентраций тромбина. Увеличение концентрации тромбина слабо влияет на кинетические зависимости поверхностного натяжения. На протяжении всего эксперимента его значения для всех исследованных смешанных растворов составляют около 58–60 мН/м, что превышает значения для чистого фибриногена при соответствующей

концентрации примерно на 4 мН/м. Также стоит отметить небольшой рост поверхностного натяжения при временах жизни поверхности около двух часов в пределах 2 мН/м для систем, в которых предположительно образуется сплошная пленка фибрина. Похожее поведение ранее наблюдалось для полимеризации гидрохлорида дофамина за счет действия фермента лакказы [33] и также было связано с процессами образования сплошной пленки на границе жидкость–газ.

Изотермы сжатия были получены для поверхностных слоев смешанных растворов фибриногена и тромбина при приближении к равновесию и больших временах жизни поверхности (15 ч). Зависимости поверхностного давления от относительной площади (A/A_0) (рис. 3) оказываются близки друг к другу. Для чистого фибриногена сначала происходит довольно медленное возрастание поверхностного давления, но после сжатия примерно в два раза, когда поверхностное давление достигает 25–30 мН/м, дальнейшее уменьшение площади вызывает его быстрое увеличение до 50 мН/м. Добавление тромбина приводит к тому, что поверхностное давление для равновесной пленки до сжатия оказывается немного выше (на 3–4 мН/м) и изотерма имеет больший угол наклона. Разница в начальных значениях поверхностного давления для растворов тромбина и для смешанных растворов, вероятно, связана с формированием агрегатов в поверхностном слое. При этом так же, как и для чистого фибриногена, в конце сжатия достигается поверхностное давление 50 мН/м. Несмотря на то, что кинетические зависимости динамической поверхностной упругости указывают на значительные изменения структуры поверхностного слоя, изотермы сжатия меняются слабо при повышении содержания фермента.

Если представить полученные результаты в виде зависимости статической упругости ϵ_{st} от относительной площади (рис. 3б), видно, что сжатие поверхности приводит к уменьшению различий в ходе зависимостей для растворов смесей фибриногена и тромбина. Можно предположить, что в начале равновесная пленка состоит из различного числа и типа агрегатов фибрина (волокон более широких лент), однако по мере сжатия образуется более однородная пленка. Максимальная упругость для смешанных растворов (около 24 мН/м) наблюдалась при концентрации тромбина 500 Ед./л. В этом случае сплошная пленка, вероятно, образовывалась сразу, без дополнительного сжатия, поэтому ход зависимости отличается от зависимостей для растворов с меньшей концентрацией.

Разность Δ_{surf} между эллипсометрическими углами Δ для исследуемого раствора и чистой воды пропорциональна величине адсорбции (числу молей вещества в поверхностном слое на единицу площади поверхности) [32, 34]. Для растворов, со-

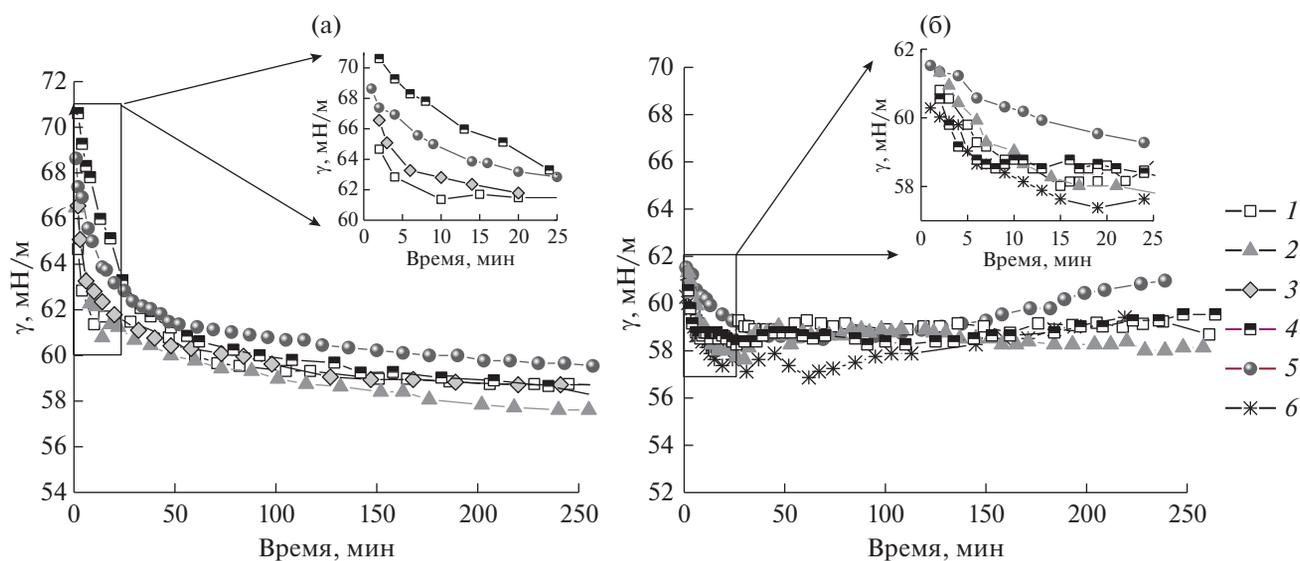


Рис. 2. Кинетические зависимости динамического поверхностного натяжения растворов фибриногена концентрации 1×10^{-7} (а) и 3×10^{-7} М (б) и различных концентраций тромбина. Концентрация тромбина: 50 (1), 100 (2), 200 (3), 300 (4), 500 (5) и 800 Ед./л (6).

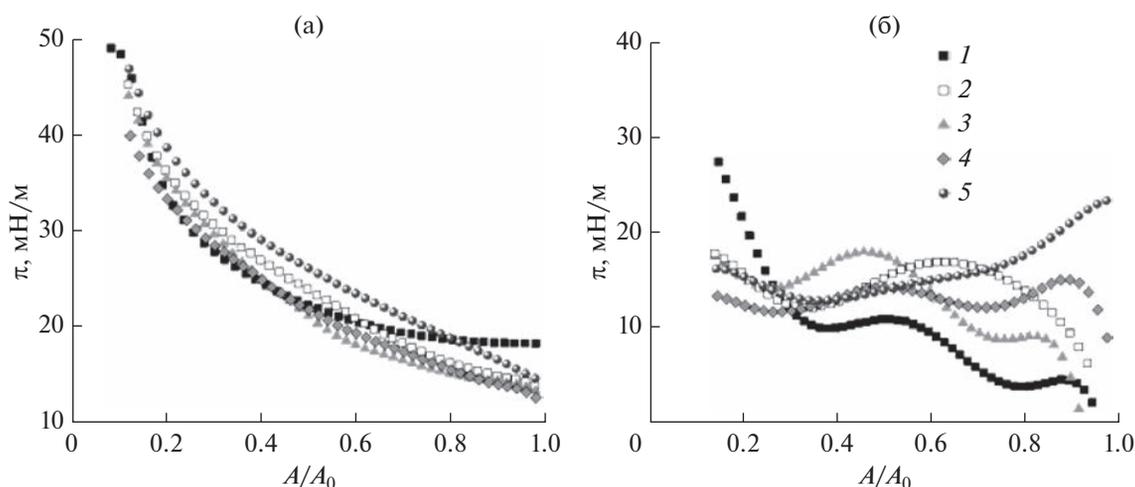


Рис. 3. Изотермы сжатия адсорбционных пленок фибриногена и его смесей с тромбином (а) и рассчитанные на их основе зависимости статической упругости от относительной площади (б). Концентрация тромбина: 0 (1), 50 (2), 100 (3), 200 (4) и 500 Ед./л (5).

держащих 1×10^{-7} М фибриногена, добавление тромбина от 50 до 500 Ед./л приводит к увеличению как скорости адсорбции, так и предельных значений эллипсометрического угла Δ_{surf} по сравнению с чистым фибриногеном такой же концентрации (рис. 4). Для чистого фибриногена значение Δ_{surf} при приближении к равновесию составляет 3.9° , для смешанных растворов фибриногена с тромбином возрастает с увеличением концентрации последнего вплоть до 5° . Этот эффект схож с результатами, полученными ранее для концентрации фермента 25 Ед./л [19], и, вероятно, связан с

появлением фибриновых агрегатов в поверхностном слое. Для концентраций тромбина выше 100 Ед./л кинетические зависимости угла Δ_{surf} оказываются близки, что может быть связано с большим числом формирующихся волокон фибрина и образованием практически сплошной пленки. Предельные значения Δ_{surf} для растворов, содержащих 50 Ед./л фермента, оказываются ниже (около 4.1°). Можно предположить, что в этом случае сплошная пленка не образуется, и в поверхностном слое присутствуют отдельные агрегаты фибрина.

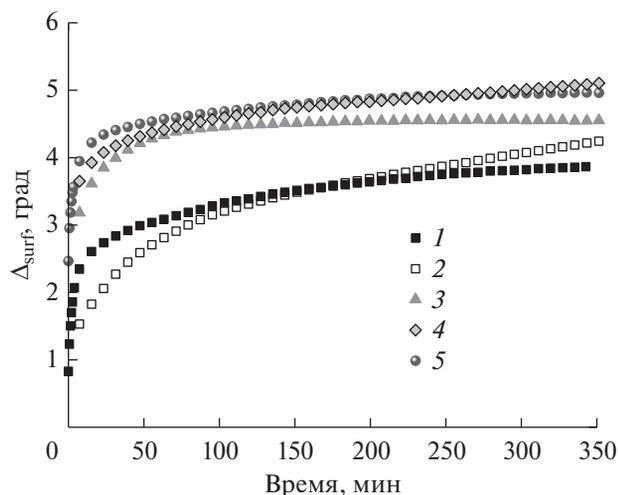


Рис. 4. Кинетические зависимости эллипсометрического угла Δ_{surf} растворов фибриногена концентрации 1×10^{-7} М и различных концентраций тромбина. Концентрация тромбина: 0 (1), 50 (2), 100 (3), 200 (4) и 500 Ед./л (5).

Хотя полученные значения эллипсометрического угла Δ_{surf} оказываются больше полученных для растворов фибриногена при заданной концентрации белка, эти различия оказываются невелики и говорят лишь о слабом увеличении поверхностной концентрации в результате формирования фибриновой пленки из смешанных растворов. Можно предположить, что в первую очередь в процессе образования фибрина принимают участие молекулы фибриногена, адсорбированные при отно-

сительно небольших временах жизни поверхности. Однако для дальнейшего формирования пленки фибрина требуется постоянный подвод вещества из объемной фазы.

Наглядное представление о морфологии полученных пленок можно получить с помощью АСМ и микроскопии при угле Брюстера. На АСМ изображениях, полученных для 1×10^{-7} М раствора чистого фибриногена, видна пленка, обладающая небольшой шероховатостью (рис. 5а) [19]. В ряде случаев применение метода АСМ позволяет различить отдельные домены фибриногена [3]. Полученное изображение (рис. 5а) типично для пленок из растворов с высокой концентрацией белка.

При добавлении 25 Ед./л фермента образуются длинные нитевидные и небольшие сферические агрегаты (рис. 5б). Протяженность нитей достигает несколько сотен нм, а высота и сечение — 10–20 нм. На фоне более протяженных нитей можно различить более короткие и тонкие протофибриллы. Эти агрегаты не образуют сплошной пленки и, вероятно, основным компонентом пленки остается фибриноген, что подтверждает предположение о разворачивании только части молекул белка в поверхностном слое для этой концентрации тромбина.

Добавление 50 Ед./л тромбина к 1×10^{-7} М раствору фибриногена существенно меняет морфологию полученных пленок и позволяет получить широкие и переплетающиеся фибриновые волокна (рис. 5в). Длина волокон заметно превышает 500 нм, а их ширина составляет около 100 нм. Сжатие поверхности в 10 раз приводит к образованию сплошной пленки, в которой тем не менее

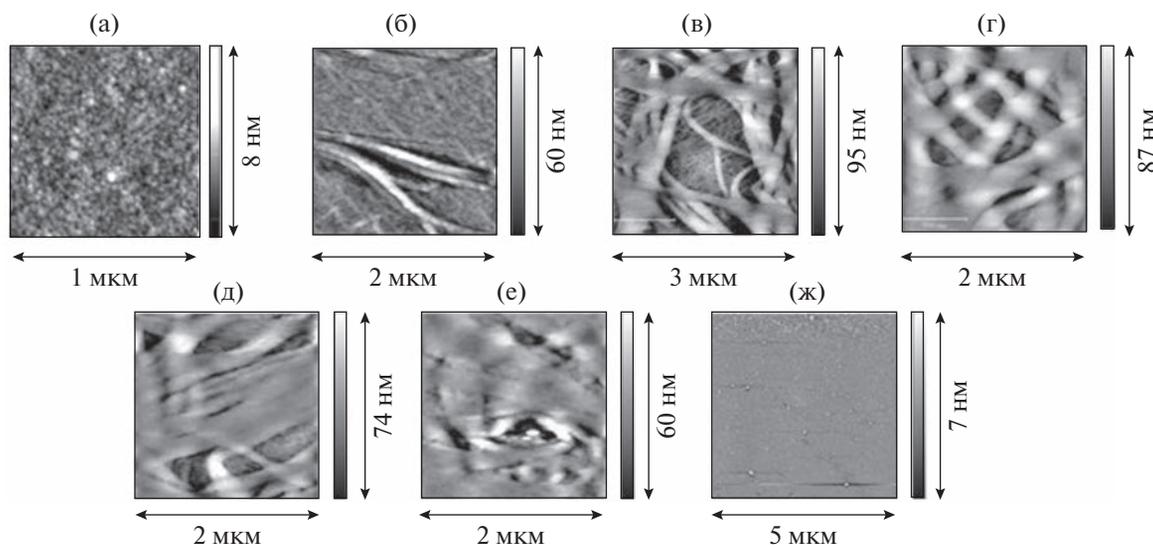


Рис. 5. Изображения адсорбционных пленок растворов смеси фибриногена концентрацией 1×10^{-7} М и тромбина концентрацией 0 (а), 25 (б), 50 (в), 100 (г), 200 (д), 300 (е), 500 Ед./л (ж), полученные с помощью атомно-силовой микроскопии после их переноса на поверхность слюды. Пленки формировались в течение 15 ч.

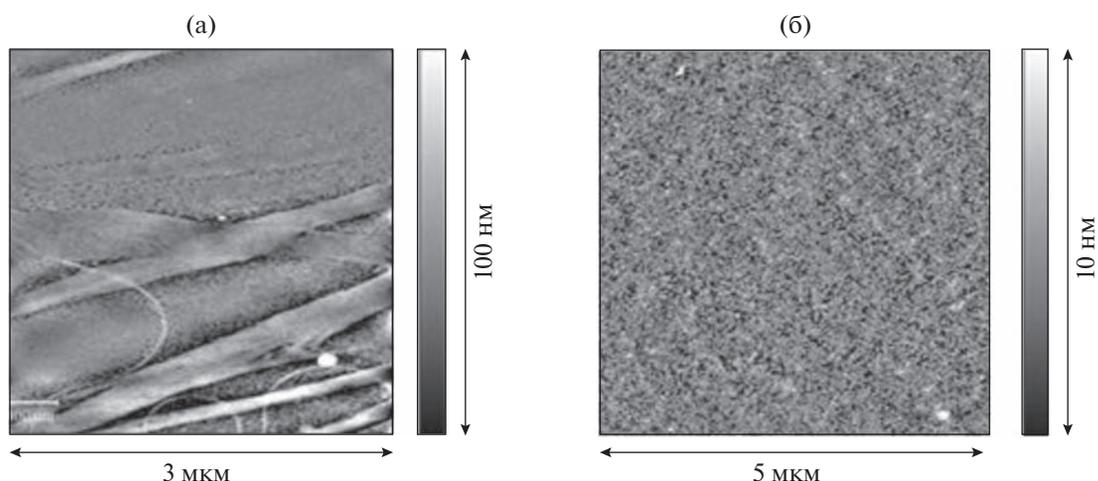


Рис. 6. Изображения адсорбционных пленок растворов смеси фибриногена концентрацией 1×10^{-7} М и тромбина концентрацией 50 (а) и 100 Ед./л (б), полученные с помощью атомно-силовой микроскопии после их переноса на поверхность слюды. Пленки формировались в течение 15 ч, затем осуществлялось сжатие поверхности в 10 раз.

еще можно различить некоторое количество широких волокон (рис. 6а).

Для того, чтобы установить, как связано наличие локального максимума на зависимостях динамической поверхностной упругости с процессом образования агрегатов, были получены АСМ-изображения для смеси 1×10^{-7} М и тромбина концентрацией 50 Ед./л при переносе в точке локального максимума динамической поверхностной упругости (рис. 7). На этих изображениях хорошо видно отсутствие каких-либо крупных нитевидных агрегатов или волокон. Таким образом, можно предположить, что фибрин формируется в поверхностном слое уже после локального максимума. Максимуму же соответствует процесс разворачивания белка и начало образования протофибрилл. Структура поверхностного слоя оказывается похожей на пленку чистого фибриногена, однако более неоднородную, что также подтверждает предположение о начале денатурации белка и вытеснении отдельных частей молекулы из ближней области поверхностного слоя в области локального максимума упругости.

При добавлении 100 Ед./л фермента (рис. 5г) даже в несжатом виде можно увидеть в поверхностном слое сплошные участки пленки среди переплетающихся волокон, ширина которых заметно увеличилась до 250 нм. Сжатие в 10 раз приводит к образованию сплошной однородной пленки (рис. 6б).

Для пленок, полученных из растворов с концентрацией тромбина 200 (рис. 5д) и 300 Ед./л (рис. 5е), видно дальнейшее срастание волокон в широкие ленты, переходящие в сплошную пленку. При высоких концентрациях тромбина (500 Ед./л и выше) пленка становится однородной (рис. 5ж).

С помощью микроскопии при угле Брюстера были получены изображения пленок для 1×10^{-7} М раствора фибриногена при добавлении 200 Ед./л тромбина (рис. 8). При малых временах жизни поверхности (5 мин) изображения представляют собой серый фон, что говорит об образовании пленки, однородной в мезоскопическом масштабе. С увеличением времени жизни поверхности (>30 мин) на изображении можно различить небольшую шероховатость (рис. 8а). Для малых концентраций тромбина подобную шероховатость

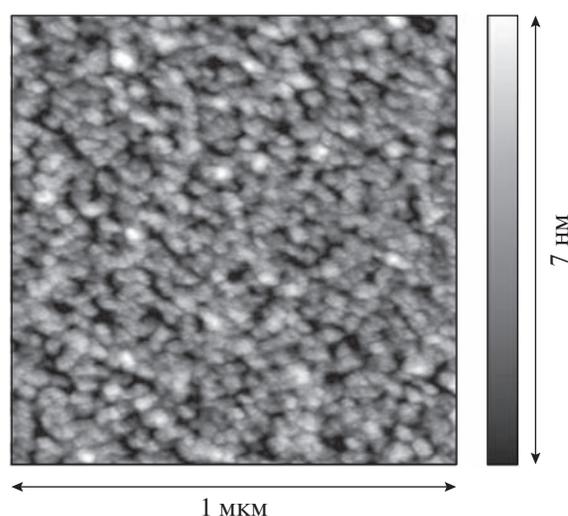


Рис. 7. Изображения адсорбционных пленок растворов смеси фибриногена концентрацией 1×10^{-7} М и тромбина концентрацией 50 Ед./л, полученные с помощью атомно-силовой микроскопии после их переноса на поверхность слюды. Время жизни поверхности соответствует максимуму динамической поверхностной упругости (7 мин).

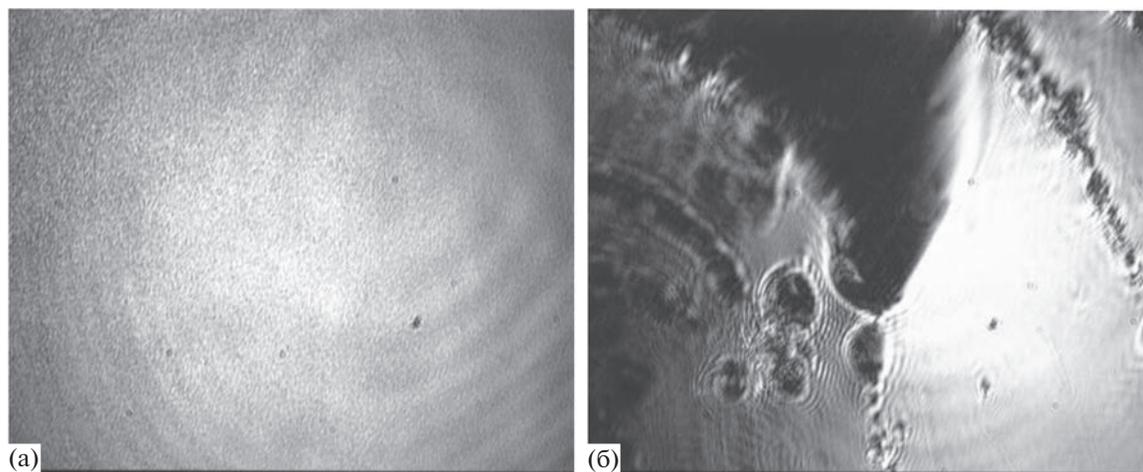


Рис. 8. Изображения, полученные с помощью микроскопии при угле Брюстера для адсорбционных пленок фибриногена концентрацией 1×10^{-7} М с добавлением тромбина 200 Ед./л (а). Пленки формировались течение 5 ч. Изображение (б) было получено после сжатия поверхности на 50% и небольшого механического возмущения поверхности.

можно было наблюдать только при сжатии. Сжатие же пленки, полученной при высоких концентрациях тромбина (200 Ед./л), не позволяет обнаружить каких-то серьезных изменений. Однако небольшое механическое возмущение показывает, что на поверхности имеется сплошная пленка (рис. 8б). На изображении видны светлые области, отвечающие пленке фибрина, и темные области, отвечающие воде.

Таким образом, применение АСМ и микроскопии при угле Брюстера позволило обнаружить изменение морфологии поверхностного слоя при формировании пленки фибрина под действием различных концентраций тромбина и подтвердило предположения, выдвинутые при анализе зависимостей динамической поверхностной упругости. Полученные результаты, совместно с вывода-

ми, представленными в [19], позволяют предложить следующую схему структуры пленки фибрина для различных концентраций тромбина. В отсутствие фермента при концентрациях белка выше 2×10^{-8} М молекулы фибриногена, окруженные молекулами воды, располагаются почти перпендикулярно поверхности (рис. 9). При добавлении 5 Ед./л тромбина кинетические зависимости динамической поверхностной упругости имеют немонотонный вид. Это позволяет выдвинуть предположение о разворачивании небольшого количества молекул белка и вытеснению отдельных их частей в виде хвостов и петель в дальнюю область поверхностного слоя. Повышение концентрации тромбина до 10 Ед./л, вероятно способствует образованию некоторого количества протофибрилл, при этом зависимость поверхностной упру-

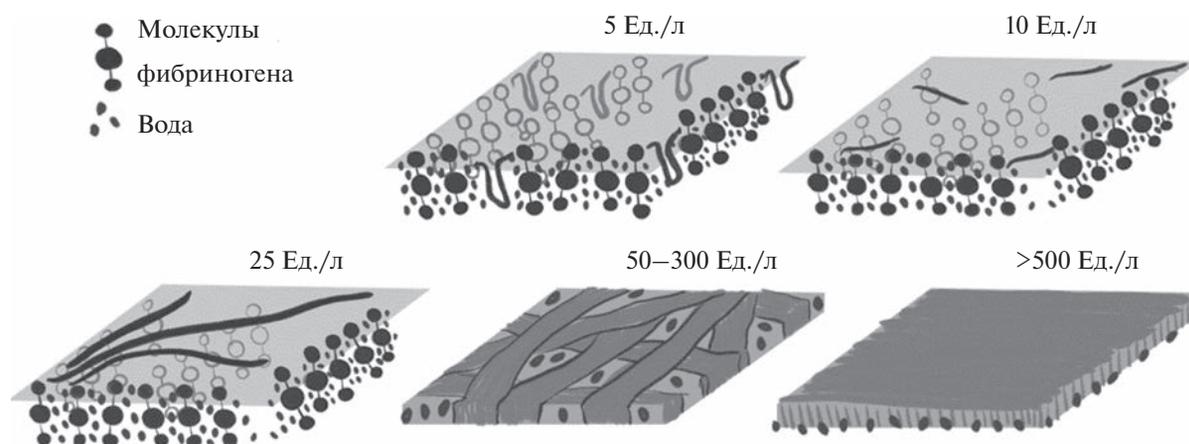


Рис. 9. Схема изменения структуры равновесного поверхностного слоя фибрина, полученного при разных концентрациях тромбина.

гости от времени становится монотонной, а значения этой величины оказываются близки к результатам для чистого белка. Добавление 25 Ед./л тромбина приводит к росту динамической поверхностной упругости на 30% по сравнению со значениями для чистого белка. Такое поведение было ранее обнаружено для дисперсий амилоидных фибрилл [35] и позволило предположить, что в этом случае в поверхностном слое также сформировалось некоторое количество длинных нитевидных агрегатов, придающих дополнительную жесткость полученной пленке. В области высоких концентраций тромбина (50–1000 Ед./л) происходит разворачивание практически всех молекул белка, сопровождающееся максимумом на зависимостях поверхностной упругости и дальнейшим увеличением ее значений. Ранее было показано, что формирование полимерной пленки на поверхности жидкость–газ ведет к росту динамической поверхностной упругости [33]. Для концентраций тромбина свыше 50 Ед./л все больше молекул фибриногена принимают участие в полимеризации. Отдельные нитевидные агрегаты, образованные на предыдущем этапе, становятся более широкими и разветвленными и при высоких концентрациях тромбина (свыше 500 Ед./л) образуют сплошную пленку фибрина, обладающую упругостью, двукратно превышающей значения для чистого белка. Такое действие тромбина оказывается противоположным тому, что наблюдалось для объемной фазы. При формировании фибриновых сгустков в объеме раствора увеличение концентрации фибрина ведет к получению более длинных и менее разветвленных агрегатов [4].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комплексный подход на основе методов дилатационной поверхностной реологии, эллипсометрии и различных видов микроскопии позволил предложить механизм формирования пленок фибрина на границе жидкость–газ и определить морфологию таких пленок. Обнаружен немонотонный характер зависимостей динамической поверхностной упругости, отвечающий различным этапам формирования пленки фибрина. Интерпретация кинетических зависимостей поверхностных свойств, результаты АСМ и микроскопии при угле Брюстера позволили показать, что с увеличением концентрации тромбина происходит переход от отдельных нитевидных агрегатов к структуре, состоящей из разветвленных волокон, а затем к сплошной пленке фибрина. Таким изменениям морфологии отвечают различные значения динамической поверхностной упругости. При этом зависимости динамического поверхностного натяжения для всех исследованных смешанных растворов оставались близки, что указывает на большую чувствительность динамической поверх-

ностной упругости к изменению структуры поверхностного слоя по сравнению с поверхностным натяжением.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность проф. Б.А. Носкову за обсуждение результатов работы. Авторы также признательны ресурсным центрам СПбГУ (Центр оптических и лазерных исследований, Междисциплинарный ресурсный центр по направлению “Нанотехнологии”, Центр методов анализа состава вещества, Центр термогравиметрических и калориметрических методов исследования, Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники) за использование их оборудования.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа была выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых (проект № МК-2176.2021.1.3).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Li Y., Meng H., Liu Y., Lee B.P.* Fibrin gel as an injectable biodegradable scaffold and cell carrier for tissue engineering // *Scientific World Journal*. 2015. V. 2015. Article ID 685690. <https://doi.org/10.1155/2015/685690>
2. *Spotnitz W.D.* Fibrin sealant: Past, present, and future: A brief review // *World J. Surg.* 2010. V. 34. № 4. P. 632–634. <https://doi.org/10.1007/s00268-009-0252-7>
3. *Al Kayal T., Losi P., Pierozzi S., Soldani G.A.* New method for fibrin-based electrospun/sprayed scaffold fabrication // *Sci. Rep.* 2020. V. 10. № 1. P. 1–4. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-61933-z>
4. *Janmey P.A., Winer J.P., Weisel J.W.* Fibrin gels and their clinical and bioengineering applications // *J. R. Soc. Interface*. 2009. V. 6. № 30. P. 1–10. <https://doi.org/10.1098/rsif.2008.0327>
5. *Woolverton C.J., Fulton J.A., Salstrom S.J., Hayslip J., Haller N.A., Wildrout M.L., MacPhee M.* Tetracycline delivery from fibrin controls peritoneal infection without measurable systemic antibiotic // *J. Antimicrob. Chemother.* 2001. V. 48. № 6. P. 861–867. <https://doi.org/10.1093/jac/48.6.861>
6. *Karp J.M., Sarraf F., Shoichet M.S., Davies J.E.* Fibrin-filled scaffolds for bone-tissue engineering: An *in vivo* study // *J. Biomed. Mater. Res. Part A*. 2004. V. 71. № 1. P. 162–171. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.30147>
7. *Ho W., Tawil B., Dunn J.C.Y., Wu B.M.* The behavior of human mesenchymal stem cells in 3D fibrin clots: Dependence on fibrinogen concentration and clot struc-

- ture // *Tissue Eng.* 2006. V. 12. № 6. P. 1587–1595. <https://doi.org/10.1089/ten.2006.12.ft-134>
8. *Stamboroski S., Joshi A., Noeske P.-L.M., Koppen S., Bruggemann D.* Principles of fibrinogen fiber assembly *in vitro* // *Macromol. Biosci.* 2021. V. 21. P. 2000412. <https://doi.org/10.1002/mabi.202000412>
 9. *Hämisch B., Büngeler A., Kielar C., Keller A., Strube O., Huber K.* Self-assembly of fibrinogen in aqueous, thrombin-free solutions of variable ionic strengths // *Langmuir.* 2019. V. 35. № 37. P. 12113–12122. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b01515>
 10. *Konings J., Govers-Riemslog J.W.P., Philippou H., Mutch N.J., Borisssoff J.L., Allan P., Mohan S., Tans G., Ten Cate H., Ariëns R.A.S.* Factor XIIa regulates the structure of the fibrin clot independently of thrombin generation through direct interaction with fibrin // *Blood.* 2011. V. 118. № 14. P. 3942–3951. <https://doi.org/10.1182/blood-2011-03-339572>
 11. *Litvinov R.I., Gorkun O.V., Owen S.F., Shuman H., Weisel J.W.* Polymerization of fibrin: Specificity, strength, and stability of knob–hole interactions studied at the single-molecule level // *Blood.* 2005. V. 106. № 9. P. 2944–2951. <https://doi.org/10.1182/blood-2005-05-2039>
 12. *Litvinov R.I., Gorkun O.V., Galanakis D.K., Yakovlev S., Medved L., Shuman H., Weisel J.W.* Polymerization of fibrin: Direct observation and quantification of individual B:b knob–hole interactions // *Blood.* 2007. V. 109. № 1. P. 130–138. <https://doi.org/10.1182/blood-2006-07-033910>
 13. *Weisel J.W., Medved L.* The structure and function of the α C domains of fibrinogen // *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 2001. V. 936. P. 312–327. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.2001.tb03517.x>
 14. *Zavyalova E.G., Protopenova A.D., Kopylov A.M., Yaminsky I.V.* Investigation of early stages of fibrin association // *Langmuir.* 2011. V. 27. P. 4922–4927. <https://doi.org/10.1021/la200148n>
 15. *Yesudasan S., Averett R.D.* Multiscale network modeling of fibrin fibers and fibrin clots with protofibril binding mechanics // *Polymers.* 2020. V. 12. № 6. <https://doi.org/10.3390/polym12061223>
 16. *Gu S.X., Lentz S.R.* Fibrin films: Overlooked hemostatic barriers against microbial infiltration // *J. Clin. Invest.* 2018. V. 128. № 8. P. 3243–3245. <https://doi.org/10.1172/JCI121858>
 17. *Leslie D.C., Waterhouse A., Berthet J.B., Thomas M.V., Watters A.L., Abhishek J., Kim P., Hatton B.D., Nedder A., Donovan K., Super E.H., Howell C., Johnson C.P., Vu T.L., Bolgen D.E., Rifai S., Hansen A.R., Aizenberg M., Super M., Aizenberg J., Ingber D.E.* A bioinspired omni-phobic surface coating on medical devices prevents thrombosis and biofouling // *Nat. Biotechnol.* 2014. V. 32. № 11. P. 1134–1140. <https://doi.org/10.1038/nbt.3020>
 18. *Macrae F.L., Duval C., Papareddy P., Baker S.R., Yuldasheva N., Kearney K.J., McPherson H.R., Asquith N., Konings J., Casini A., Degen J.L., Connell S.D., Philippou H., Wolberg A.S., Herwald H., Ariëns R.A.S.* A fibrin biofilm covers blood clots and protects from microbial invasion // *J. Clin. Invest.* 2018. V. 128. № 8. P. 3356–3368. <https://doi.org/10.1172/JCI98734>
 19. *Миляева О.Ю., Рафикова А.Р.* Влияние малых концентраций тромбина на динамические поверхностные свойства растворов фибриногена // *Коллоид. журн.* 2022. Т. 84. № 1. С. 58–66. <https://doi.org/10.31857/S0235009222010024>
 20. *O'Brien E.T., Falvo M.R., Millard D., Eastwood B., Taylor R.M., Superfine R.* Ultrathin self-assembled fibrin sheets // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2008. V. 105. № 49. P. 19438–19443. <https://doi.org/10.1073/pnas.0804865105>
 21. *Noskov B.A.* Protein conformational transitions at the liquid–gas interface as studied by dilational surface rheology // *Adv. Colloid Interface Sci.* V. 2014. V. 206. P. 222–238. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.10.024>
 22. *Milyaeva O.Y., Gochev G., Loglio G., Miller R., Noskov B.A.* Influence of polyelectrolytes on dynamic surface properties of fibrinogen solutions // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2017. V. 532. P. 108–115. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.06.002>
 23. *Ariola F.S., Krishnan A., Vogler E.A.* Interfacial rheology of blood proteins adsorbed to the aqueous–buffer/air interface // *Biomaterials.* 2006. V. 27. № 18. P. 3404–3412. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.02.005>
 24. *Hernandez E.M., Franses E.I.* Adsorption and surface tension of fibrinogen at the air / water interface // *Colloids Surf. A.* 2003. V. 214. № 1. P. 249–262. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(02\)00403-X](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00403-X)
 25. *Hassan N., Maldonado-Valderrama J., Gunning A.P., Morris V.J., Ruso J.M.* Surface characterization and AFM imaging of mixed fibrinogen–surfactant films // *J. Phys. Chem. B.* 2011. V. 115. № 19. P. 6304–6311. <https://doi.org/10.1021/jp200835j>
 26. *Damodaran S.* *In situ* measurement of conformational changes in proteins at liquid interfaces by circular dichroism spectroscopy // *Anal. Bioanal. Chem.* 2003. V. 376. № 2. P. 182–188. <https://doi.org/10.1007/s00216-003-1873-6>
 27. *Weisel J.W., Litvinov R.I.* *Fibrin Formation, Structure and Properties* / ed. Parry D.A.D., Squire J.M. Cham: Springer International Publishing. 2017. P. 405–456. https://doi.org/10.1007/978-3-319-49674-0_13
 28. *Peng D., Yang J., Li J., Tang C., Li B.* Foams stabilized by β -Lactoglobulin amyloid fibrils: effect of pH // *J. Agric. Food Chem.* 2017. V. 65. № 48. P. 10658–10665. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b03669>
 29. *Thi-Yen Le T., Hussain S., Tsay R.Y., Noskov B.A., Akentiev A., Lin S.Y.* On the equilibrium surface tension of aqueous protein solutions – Bovine serum albumin // *J. Mol. Liq.* 2022. V. 347. P. 118305. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118305>
 30. *Jordens S., Rühls P.A., Sieber C., Isa L., Fischer P., Mezzena R.* Bridging the gap between the nanostructural organization and macroscopic interfacial rheology of amyloid fibrils at liquid interfaces // *Langmuir.* 2014.

- V. 30. № 33. P. 10090–10097.
<https://doi.org/10.1021/la5020658>
31. *Bykov A.G., Lin S.-Y., Loglio G., Miller R., Noskov B.A.* Kinetics of adsorption layer formation in solutions of polyacid/surfactant complexes // *J. Phys. Chem. C*. 2009. V. 113. № 14. P. 5664–5671.
<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp810471y>
32. *Motschmann H., Teppner R.* Ellipsometry in interface science / In: *Moebius D., Miller R., Eds. Novel Methods to Study Interfacial Layers. Studies in Interface Science*. Vol. 11. Elsevier, 2001. P. 1–42.
[https://doi.org/10.1016/S1383-7303\(01\)80014-4](https://doi.org/10.1016/S1383-7303(01)80014-4)
33. *Milyaeva O.Y., Bykov A.G., Campbell R.A., Loglio G., Miller R., Noskov B.A.* The dynamic properties of PDA-laccase films at the air–water interface // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2020. V. 599. P. 124930.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124930>
34. *Campbell R.A., Tummino A., Varga I., Milyaeva O.Y., Krycki M.M., Lin S.Y., Laux V., Haertlein M., Forsyth V.T., Noskov B.A.* Adsorption of denaturated lysozyme at the air–water interface: structure and morphology // *Langmuir*. 2018. V. 34. № 17. P. 5020–5029.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b00545>
35. *Noskov B.A., Akentiev A. V., Bykov A.G., Loglio G., Miller R., Milyaeva O.Yu.* Spread and adsorbed layers of protein fibrils at water–air interface // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2022. V. 220. P. 112942.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2022.112942>

УДК 541.6

ВОДОРАСТВОРИМЫЙ ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЙ КОМПЛЕКС НА ОСНОВЕ ПОЛИДИАЛЛИЛДИМЕТИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА И ПОЛИАКРИЛАТА НАТРИЯ КАК КОМПОНЕНТ ДЛЯ СОЗДАНИЯ УСТОЙЧИВЫХ БИОЦИДНЫХ ПОКРЫТИЙ

© 2023 г. В. А. Пигарева^{1, *}, А. В. Большакова^{1, 2}, В. И. Марина¹, А. В. Сыбачин¹

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Ленинские горы д. 1, Москва, 119991 Россия

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

*e-mail: vla_dislava@mail.ru

Поступила в редакцию 01.02.2023 г.

После доработки 31.03.2023 г.

Принята к публикации 01.04.2023 г.

Покрывтия на основе поликатионов представляют собой перспективный класс защитных антимикробных покрытий. Водорастворимые комплексы полидиаллилдиметиламмоний хлорида (ПДАДМАХ) с полиакрилатом натрия (ПАНа) исследовали методом турбидиметрии. Показано, что добавление 12 мол. % полианиона к поликатиону приводит к образованию интерполиэлектrolитного комплекса (ИПЭК), устойчивого к фазовому расслоению в водно-солевых средах с концентрацией соли до 0.1–0.2 М. В отличие от традиционного способа получения покрытий из ИПЭК методом послойного нанесения, в работе исследовано получение покрытий непосредственно из раствора водорастворимых ИПЭК на гидрофильной стеклянной поверхности и поверхности из более гидрофобного поликарбоната. Установлено, что формирование ИПЭК позволяет повысить устойчивость покрытия к смыыванию водой по сравнению с индивидуальным покрытием ПДАДМАХ на обоих типах подложек.

DOI: 10.31857/S0023291223600190, EDN: ZPYSCB

ВВЕДЕНИЕ

Размножение микроорганизмов на стенах в пищевых цехах, а также на поверхностях оборудования для хранения, транспортировки и производства пищи могут привести к ее заражению и последующим серьезным отравлениям. Другой важной проблемой пищевой безопасности является формирование биопленок – сложных микробных экосистем, которые образуются одним или несколькими видами бактериальных культур, погруженных во внеклеточный матрикс (различного состава в зависимости от типа среды производства пищевых продуктов и колонизирующих видов) [1]. Такие системы трудно удалить физически, а также биопленки плохо реагируют на обычные антибиотики и могут развить устойчивость к дезинфицирующим средствам [2, 3]. Поэтому, несмотря на наличие многочисленных сильнодействующих антибиотических препаратов и других современных антибактериальных средств, бактериальные инфекции по-прежнему представляют собой серьезную угрозу. Классические низкомолекулярные биоциды являются эффективным средством для уничтожения бактерий, но демонстри-

руют слабую адгезию к обрабатываемым поверхностям. Таким образом, существует необходимость в эффективных антибактериальных системах пролонгированного действия, а также материалах, препятствующих образованию биопленок.

Среди полимеров в качестве биоцидов хорошо себя зарекомендовали поликатионы, в частности, макромолекулы с четвертичными аминогруппами [4]. Одним из ярких представителей биоцидных поликатионов является полидиаллилдиметиламмоний хлорид (ПДАДМАХ) [5], нашедший применение в качестве биоцидной добавки в стоматологических материалах, в компонентах раневых повязок [6, 7]. Модификация ПДАДМАХ при помощи малой доли полианиона приводит к образованию водорастворимого интерполиэлектrolитного комплекса (ИПЭК) [8], содержащего области со свободными заряженными группами, способными обеспечить биоцидное действие и адгезию к гидрофильным поверхностям. Помимо того, в модифицированном полианионом ПДАДМАХ содержатся и гидрофобные области, повышающие адгезию к гидрофобным поверхностям и дающие возможность модифициро-

вать такие системы низкомолекулярными антибактериальными агентами.

В литературе можно встретить работы, посвященные исследованию функциональных покрытий, в том числе и антибактериальных, из ИПЭК на основе ПДАДМАХ и различных полианионов, в частности, полиакриловой кислоты (ПАК) и ее солей, а также сополимеров ПАК-ПДАДМАХ [9, 10]. Однако, предлагаемые методы обладают рядом недостатков, связанных, к примеру, со сложным синтезом сополимеров, вследствие чего будет возрастать их цена. Также в литературных данных основным методом нанесения покрытий преимущественно является метод послойного нанесения (*layer-by-layer method*) [11], существенным недостатком которого является то, что не все поверхности представляется возможным обработать таким способом, особенно в условиях промышленных цехов на пищевых производствах.

В данной работе проводится исследование возможности получения покрытий из готового раствора водорастворимого ИПЭК. Такой способ получения антибактериальных покрытий более удобен для практического применения. В качестве полианиона была выбрана натриевая соль поликарбиловой кислоты (ПАНа) различных молекулярных масс. Было изучено влияние молекулярной массы ПАНа на формирование водорастворимых комплексов ПДАДМАХ с полианионами, проведена оценка устойчивости покрытий, сформированных непосредственно из водного раствора ИПЭК, к смыванию водой, а также проведена оценка возможности иммобилизовать отрицательно заряженные патогенные микроорганизмы с использованием модельных систем.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалы

В работе использованы ПДАДМАХ со средней молекулярной массой 400–500 кДа и ПАНа молекулярных масс: 100, 15, 8 и 2.1 кДа (ПАНа100, ПАНа15, ПАНа8 и ПАНа2 соответственно) (Sigma-Aldrich, США), электронейтральный диолеилфосфатидилхолин (ДОФХ), отрицательно заряженный диолеилфосфатидилглицерол (ДОФГ) – все фирмы Avanti Polar Lipids (США), трисгидроксиметиламинометан (Трис), ацетат натрия, хлорид натрия – все Реахим (Россия) марки “ч.д.а.”.

Для исследования полимерных покрытий в качестве подложек были выбраны пластины из стекла и поликарбоната площадью 1.8×1.8 см. Перед экспериментом подложки тщательно очищались и обезжиривались метанолом. Активация стеклянной поверхности проводилась путем выдерживания обезжиренных стекол в 1 М растворе КОН с последующим промыванием бидистиллированной водой.

В качестве подложек для экспериментов по атомно-силовой микроскопии использовались оптические боросиликатные стекла диаметром 1.5 см от Edmund Optics (США).

Для моделирования взаимодействия микроорганизмов с покрытиями из ПДАДМАХ и его комплекса с ПАНа были использованы отрицательно заряженные латексные микросферы размером 2 мкм (Диа-М, Россия), модифицированные липидным бислоем. Для этого предварительно были синтезированы липосомы из смеси ДОФХ и ДОФГ с мольной долей анионного липида 0.3 по методике, описанной ранее [12].

Биометические липидные мембраны (модельные бактериальные мембраны) готовили по методике, описанной ранее [13] – 2 мг 2-микронных латексных частиц диспергировали в 1 мл этанола и затем отделяли от этанола центрифугированием. Промытые этанолом частицы диспергировали в 1 мл 1 М раствора КОН, затем разделяли центрифугированием и промывали деионизированной водой и Трис-буфером с рН 7 для очистки поверхности. Затем 2 мг частиц в 1 мл Трис-буфера с рН 7 диспергировали с суспензией липосом ДОФХ/ДОФГ концентрации липосом 0.064 мг/мл на вортексе Biosan (Латвия) при 600 об./мин в течение 30 мин. Далее непрореагировавшие липосомы отделяли центрифугированием и получали латексные частицы, модифицированные липидной мембраной (ЛМЛ).

Во всех экспериментах использовалась бидистиллированная вода с проводимостью 0.05 мкСм/см.

Методы

Формирование ИПЭК, а также устойчивость комплексов к фазовому разделению изучали методом турбидиметрии с использованием спектрофотометра Shimadzu UV-3600 (Япония).

Оценку устойчивости покрытий из ПДАДМАХ и ИПЭК к смыванию проводили при помощи гравиметрического анализа на весах ВЛА-120 М производства Госметр (Россия) по описанной ранее методике [14]. Свежеочищенную подложку взвешивали, на нее наносили 200 мкл раствора поликатиона или ИПЭК с концентрацией 20 мг/мл, а затем сушили на воздухе. При этом вся поверхность подложки была покрыта раствором. Далее образец еще раз взвешивали и рассчитывали массу пленки как разность масс подложки с покрытием и чистой подложки. Циклы смывания проводили следующим образом: на подложку наносили объем воды в количестве 200 мкл так, чтобы она полностью покрывала поверхность полимерной пленки. После двух минут инкубации жидкость удаляли, а образец оставляли сушиться на воздухе. Затем образец взвешивали и рассчитывали потерю массы.

Первоначальную толщину получаемых покрытий фиксировали с помощью оптического микроскопа Люм-1 (Альтаи, Россия). Морфологию и толщину покрытий из поликатиона и ИПЭК после нескольких циклов смывания определяли с помощью атомно-силового микроскопа Multi-mode Nanoscope V компании Veeco (США) в полуконтактном и контактном режиме с использованием кантиллеров из поликремния с зондами с высоким аспектным соотношением НА-ФМ фирмы TipsNano (Россия) с резонансной частотой 76 кГц и добротностью около 300. Толщина полимерного покрытия определялась с помощью скретч-теста (scratch-test) следующим образом. Сначала исходную морфологию покрытия исследовали в полуконтактном режиме (кадр 3×3 мкм²), затем режим сканирования переключали в контактный и сканировали меньшую область (кадр 1×1 мкм²) в течение 10 мин со скоростью сканирования 10 Гц. При таких условиях покрытие “сметается” зондом с поверхности подложки, обнажая ее поверхность. После этого режим переключали в стандартный режим сканирования полимерных пленок (полуконтактный режим, скорость сканирования 1–1.5 Гц) и снимали общий вид покрытия на большем масштабе (кадр 3×3 мкм²). В середине кадра наблюдали квадрат площадью 1×1 мкм², с которого в ходе скретч-теста было удалено полимерное покрытие. Глубина квадрата соответствовала равной толщине покрытия. Данная методика позволяет с высокой степенью точности определить толщину нанесенного покрытия [15].

Электрофоретическую подвижность (ЭФП) растворов ПДАДМАХ и ИПЭК на его основе измеряли методом лазерного микроэлектрофореза на приборе ZetaPlus компании Brookhaven (США) с использованием термостатируемой ячейки.

Исследование возможности покрытий из ПДАДМАХ и ИПЭК иммобилизовать модельные патогенные микроорганизмы проводили следующим образом. На заранее очищенном и обезжиренном предметном стекле с помощью двух полосок скотча сформировали дорожку размером 5 мм \times 26 мм. На дорожку по всей площади наносили 80 мкл ИПЭК с концентрацией 20 мг/мл и оставляли высушиваться в термощкафу при 30°C. После полного высыхания пленки стекло располагали под углом 45° и на верхний край сформированной дорожки наносили 80 мкл суспензии ЛМЛ с концентрацией 1 мг/мл. Жидкость с неадсорбированным ЛМЛ собирали внизу дорожки и удаляли. Далее предметное стекло оставляли высушиваться в термощкафу при 30°C для удаления остаточных следов воды. Связывание частиц латекса, выступавших моделью отрицательно заряженных бактерий, с поверхностью пленки из полиэлектролитного комплекса фиксировали с помо-

щью оптического микроскопа Люм-1 (Альтаи, Россия).

Также была проведена оценка минимальных ингибирующих концентраций (МИК) ПДАДМАХ и его комплексов. Оценка значений МИК проводили для грамположительных бактерий *Bacillus subtilis* и грамотрицательных бактерий *Escherichia coli* KanR в среде лизогенного бульона (LB). МИК определяли с помощью анализа серийного микроразведения в бульоне с шагом в 2 раза. Концентрацию клеток доводили до 10⁶ клеток/мл. В качестве тестируемого соединения использовали растворы ПДАДМАХ и его ИПЭК с исходной концентрацией 20 мг/мл. Растворы серийно разбавляли в два раза в 96-луночном микропланшете (по 100 мкл на лунку) с 1 по 10 лунку включительно, в 11 лунке находился положительный контроль – среда с клетками без добавления тестируемого соединения, а в 12 – отрицательный контроль – чистая среда LB. Микропланшеты инкубировали при 37°C при равномерном помешивании в течении 16 ч. Затем измеряли оптическую плотность и определяли МИК – минимальную ингибирующую концентрацию тестируемого соединения, при которой наблюдалось отсутствие роста бактериальной культуры по сравнению с контрольной точкой, где была добавлена только среда LB (12 лунка). Рост бактериальных клеток измеряли при 590 нм с помощью микропланшетного ридера (VICTOR X5 Light Plate Reader, PerkinElmer, Уолтем, Массачусетс, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На растворимость ИПЭК в воде влияет множество факторов, основными из них являются природа и количественное соотношение функциональных групп макромолекул, соотношение их степеней полимеризации, рН среды и ионная сила раствора [16–18]. В ходе данной работы гидрофобизация поликатионов осуществлялась путем формирования комплексов с рН-зависимым полианионом, характеристическая константа диссоциации pK_0 которого, согласно литературным данным, составляет 4.6 [19, 20]. Для полиакрилата натрия различных степеней полимеризации методом турбидиметрического титрования были определены области существования водорастворимых ИПЭК с ПДАДМАХ при различных рН. Результаты турбидиметрического титрования раствора ПДАДМАХ растворами ПАНа различных молекулярных масс в буфере с рН 5 представлены на рис. 1 в виде зависимости относительной мутности ($\tau/\tau_{\text{макс}}$) от соотношения анионных и катионных групп полимеров $\chi = [\text{PANa}]/[\text{ПДАДМАХ}]$.

Добавление раствора ПАНа2 к раствору ПДАДМАХ при рН 5 вплоть до значения $\chi = 0.45$ не приводит к изменению мутности раствора,

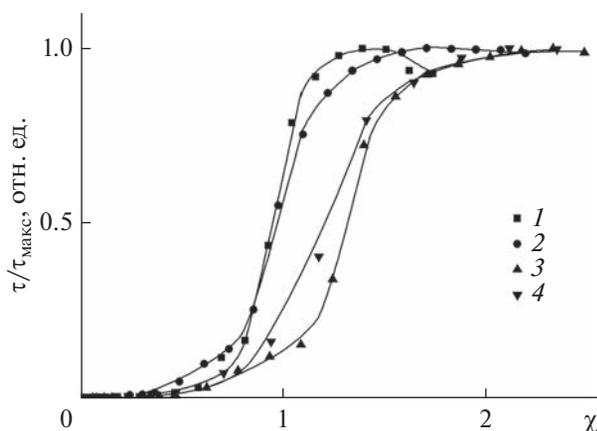


Рис. 1. Кривая турбидиметрического титрования раствора ПДАДМАХ раствором ПАНа2 (1), ПАНа8 (2), ПАНа15 (3), ПАНа100 (4). $C_{\text{NaCl}} = 0.005 \text{ M}$, $C_{\text{ПДАДМАХ}} = 6 \times 10^{-4}$ осново-моль/л, ацетатный буфер с pH 5.0 концентрации 0.01 M.

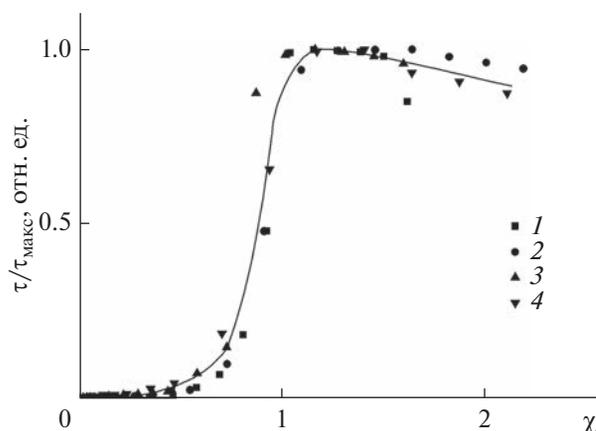


Рис. 2. Кривая турбидиметрического титрования раствора ПДАДМАХ раствором ПАНа2 (1), ПАНа8 (2), ПАНа15 (3), ПАНа100 (4). $C_{\text{NaCl}} = 0.005 \text{ M}$, $C_{\text{ПДАДМАХ}} = 6 \times 10^{-4}$ осново-моль/л, Трис-буфер с pH 7.0 концентрации 0.01 M.

свидетельствуя об образовании водорастворимых ИПЭК. Дальнейшее добавление ПАНа2 приводит к резкому увеличению мутности, что свидетельствует об образовании гетерогенной системы, т.е. фазовом разделении. При этом следует отметить интервал $0.45 < \chi < 0.8$ – в данном диапазоне наблюдалось увеличение мутности с увеличением доли ПАНа в смеси, но не такое выраженное, как при больших составах. Ранее подобный эффект был продемонстрирован на системе ПДАДМАХ – полистиролсульфонат натрия [14]. По-видимому, вследствие полидисперсности образцов происходит формирование агрегатов, не являющихся термодинамически соответствующими системе с заданными средними молекулярными массами. Доля этих агрегатов незначительна, но она вносит вклад в формирование гетерогенной системы. Максимум на турбидиметрической кривой соответствует полной нейтрализации заряда ПДАДМАХ полианионом. Увеличение молекулярной массы ПАНа до 8000, не приводило к изменению области существования водорастворимых комплексов с ПДАДМАХ в подкисленной среде (см. кривые 1 и 2 на рис. 1). Дальнейшее увеличение молекулярной массы ПАНа до 15000 и 100000 приводило к смещению турбидиметрической кривой в область больших составов, однако, полностью водорастворимые комплексы удавалось получить также только в интервале $\chi \leq 0.45$. При pH 5 для всех турбидиметрических кривых наблюдался максимум при значениях χ , превышающих единицу. Это связано с тем, что при pH 5 большая часть карбоксильных групп находится в протонированном состоянии [21, 22], а, следовательно, для нейтрализации всех кватернизованных аминогрупп требуется большее количество ПАНа, чем в случае, когда все звенья полианиона несут отрицательный заряд.

На рис. 2. представлены кривые турбидиметрического титрования раствора ПДАДМАХ растворами ПАНа в нейтральной среде.

Из приведенных зависимостей видно, что степень полимеризации ПАНа практически не оказывает существенного влияния на область существования водорастворимых ИПЭК. Для всех исследованных фракций ПАНа фазового разделения не наблюдалось вплоть до составов комплексов $\chi = 0.65\text{--}0.75$. При этом максимумы мутности на турбидиметрических кривых наблюдаются при значении $\chi \sim 1$. Несмотря на то, что при pH 7 доля депротонированных карбоксильных групп меньше 1.0, формирование ИПЭК приводит к их дополнительной ионизации [21–23].

При pH 9 все группы ПАНа находятся в заряженном состоянии [21, 22]. Результаты турбидиметрического титрования раствора ПДАДМАХ растворами ПАНа различных молекулярных масс в буфере с pH 9 представлены на рис. 3.

Все пары ПАНа/ПДАДМАХ формировали водорастворимые комплексы в одном и том же диапазоне значений $\chi \leq 0.75$ для всех исследованных значений степеней полимеризации ПАНа. Таким образом, формирование водорастворимых комплексов ПАНа/ПДАДМАХ при составах $\chi \leq 0.45$ возможно для широкого диапазона молекулярных масс ПАНа диапазоне pH от кислой до щелочной области.

Известно, что при уменьшении степени полимеризации блокирующего полиэлектролита будет происходить понижение устойчивости комплекса в растворах с высокой ионной силой при соблюдении условия, что его степень полимеризации много меньше степени полимеризации лиофилизующего полиэлектролита [16]. Поэтому для дальней-

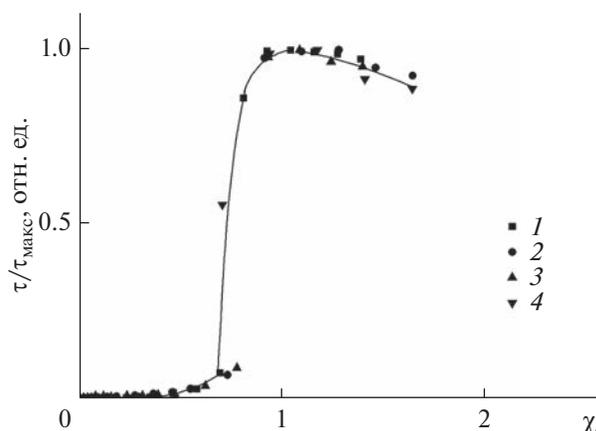


Рис. 3. Кривая турбидиметрического титрования раствора ПДАДМАХ раствором ПАНa2 (1), ПАНa8 (2), ПАНa15 (3), ПАНa100 (4). $C_{\text{NaCl}} = 0.005 \text{ M}$, $C_{\text{ПДАДМАХ}} = 6 \times 10^{-4}$ осново-моль/л, Трис-буфер с pH 9.0 концентрации 0.01 M.

ших исследований в качестве полианиона была выбрана ПАНa100 (в дальнейшем просто ПАНa).

Водорастворимые ИПЭК весьма чувствительны к ионной силе раствора. Увеличение последней может привести к солево-фазовому расслоению ИПЭК [24]. По методике, описанной ранее, были получены критические концентрации низкомолекулярной соли NaCl (C_{NaCl}^*), соответствующие началу фазового разделения в растворах ИПЭК различного состава. Результаты представлены на рис. 4 в виде фазовой диаграммы.

Из графика видно, что для малых значений $\chi \leq 0.06$ значения C_{NaCl}^* увеличением доли ПАНa значения C_{NaCl}^* закономерно снижаются, достигая значения 0.005 M для ИПЭК с $\chi = 0.65$. Поэтому, для создания покрытий и исследования их свойств нами был выбран ИПЭК состава $\chi = 0.12$, обладающий оптимальным набором свойств. С одной стороны, данный ИПЭК содержит высокую долю гидрофобных блоков, сохраняя при этом устойчивость к фазовому разделению в растворах с относительно высокой ионной силой. С другой стороны, данный ИПЭК имеет большую долю свободных катионных групп, обеспечивающих биоцидное действие — значение ЭФП для ИПЭК данного состава составляло 3.1 ± 0.2 (мкм/с)/(В/см), в то время как для раствора ПДАДМАХ значение ЭФП составляло 3.3 ± 0.2 (мкм/с)/(В/см).

Покрытия из ИПЭК с $\chi = 0.12$ на гидрофильной стеклянной поверхности (угол смачивания $\approx 38^\circ$) и относительно гидрофобной поверхности поликарбоната (угол смачивания $\approx 85^\circ$) получали путем нанесения раствора ИПЭК на подложку и

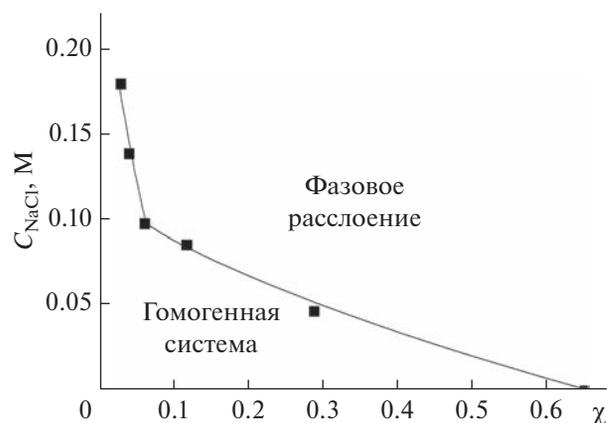


Рис. 4. Значения критической концентрации соли NaCl, соответствующие началу фазового расслоения в зависимости от состава ИПЭК χ . Трис-буфер, pH 7.0.

последующим удалением растворителя высушиванием.

Устойчивость к смыванию покрытий из ПДАДМАХА и ИПЭК с $\chi = 0.12$ количественно оценивали методом гравиметрии. Результаты для покрытий, сформированных на стеклянной поверхности представлены на рис. 5 в виде зависимостей остаточной массы покрытий от номера цикла смывания ($n_{\text{см}}$). Для поликатиона около 70% потери веса покрытия наблюдалось после первого цикла смывания, а после четырех циклов покрытие перестало фиксироваться на поверхности гравиметрически. Для покрытия, полученного из раствора ИПЭК с $\chi = 0.12$, сохранялось около 55–60% массы после первого цикла смывания и около 10% после четырех циклов, и только после шести циклов точность весов оказалась недостаточной для оценки массы сохранившейся пленки.

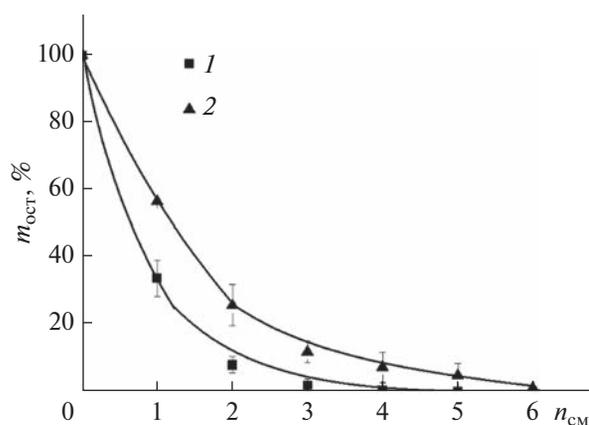


Рис. 5. Зависимость процента оставшейся массы пленок ($m_{\text{ост}}$), сформированных из ПДАДМАХ (1) и ИПЭК (2) на поверхности стекла от количества циклов смывания ($n_{\text{см}}$).

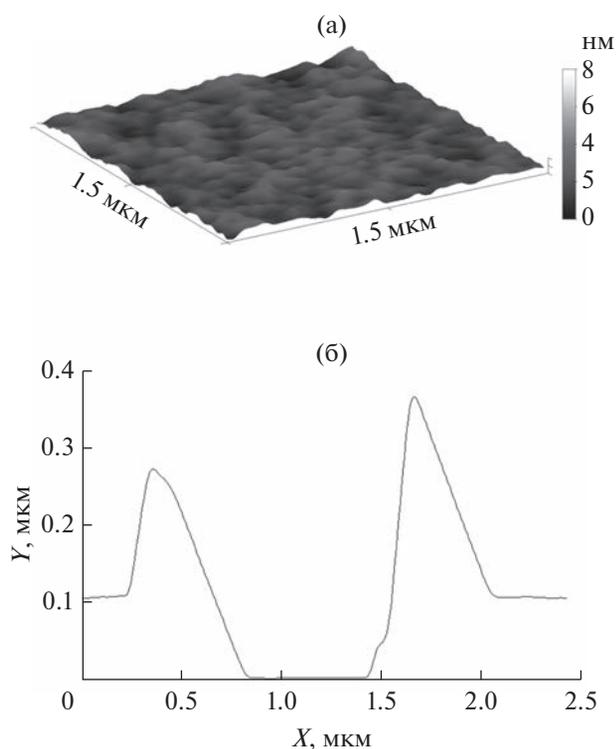


Рис. 6. АСМ-изображение покрытия из ПДАДМАХ после четырех циклов смывания (а), и поперечное сечение покрытия после скретч-теста (б).

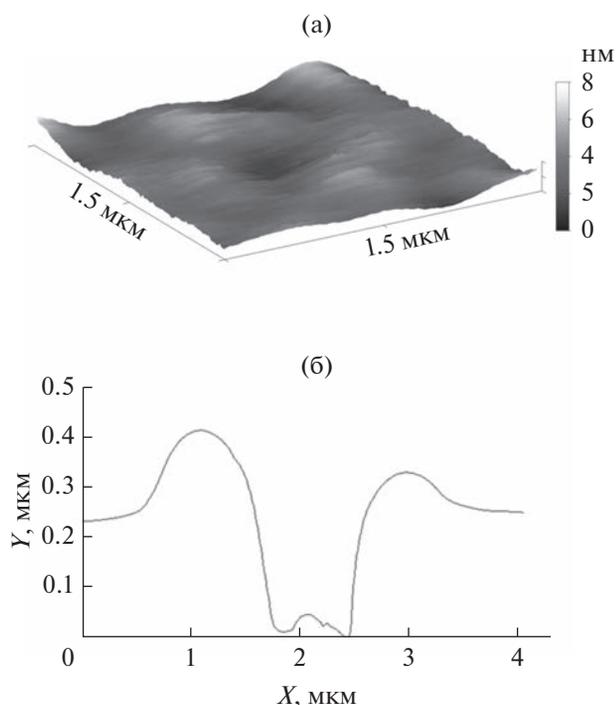


Рис. 7. АСМ-изображение покрытия из ИПЭК после четырех циклов смывания (а), и поперечное сечение покрытия после скретч-теста (б).

Очевидно, что значительная потеря массы покрытий при первом цикле смывания обусловлена наличием макромолекул, не связанных с поверхностью стекла. Такие ИПЭК и ПДАДМАХ обладают повышенной мобильностью и легко могут быть удалены при смывании.

На следующем этапе были изучены морфология и толщина покрытий, формируемых из ПДАДМАХ и ИПЭК. Для начала методом оптической микроскопии были определены начальные толщины покрытий, которые составили порядка 6–7 мкм для покрытий из ПДАДМАХ и покрытий из ИПЭК.

Далее покрытия были проанализированы после четвертого цикла смывания, поскольку в этих условиях покрытия из ПДАДМАХ уже не регистрировались гравиметрически. По описанной выше методике были приготовлены покрытия из ПДАДМАХ и ИПЭК на стеклянной подложке, затем проведены четыре цикла смывания водой. Полученные образцы были исследованы методом АСМ. Изображения покрытий из ПДАДМАХ и ИПЭК представлены на рис. 6а и 7а соответственно. Видно, что и для индивидуального поликатиона, и для комплекса равномерные покрытия сохраняются даже после четвертого цикла смывания. С помощью скретч-теста было установлено, что покрытие из ИПЭК обладает большей толщиной после четвертого цикла смывания, чем покрытие из ПДАДМАХ. Так, толщина покрытия из ПДАДМАХ после четвертого цикла смывания составляла порядка 100 нм (рис. 6б), в то время как покрытие из комплекса ПАНа/ПДАДМАХ обладало толщиной не менее 250 нм (рис. 7б). В результате анализ покрытий методом АСМ позволяет зарегистрировать наличие полноценных покрытий, даже несмотря на невозможность их фиксации гравиметрически.

Таким образом, гидрофобизация ПДАДМАХ с помощью ПАНа приводит к формированию покрытий, обладающих большей толщиной по сравнению с покрытиями из индивидуального ПДАДМАХ.

Устойчивость покрытий из ПДАДМАХ и ИПЭК, сформированных на поликарбонате, также исследовали методом гравиметрии. Результаты представлены на рис. 8. Видно, что покрытия, сформированные из ИПЭК на поликарбонатной подложке, также оказались более устойчивыми к смыванию, чем покрытия из ПДАДМАХ. Так, масса пленки из поликатиона перестала фиксироваться гравиметрически уже после третьего цикла смывания, а за массой ИПЭК все еще можно было следить до шестого цикла. Для индивидуального ПДАДМАХ покрытия, сформированные на поликарбонате, удалялись при смывании незначительно быстрее, чем покрытия, сформированные на стекле.

Таким образом, вне зависимости от типа подложки (гидрофильный/гидрофобный субстрат) покрытия из ИПЭК демонстрировали повышенную

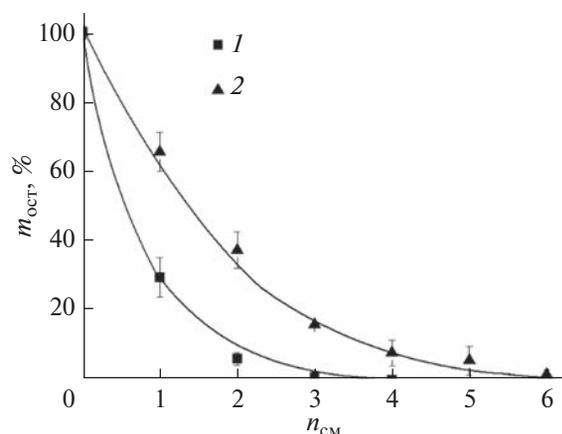


Рис. 8. Зависимость процента оставшейся массы пленок ($m_{остр}$), сформированных из ПДАДМАХ (1) и ИПЭК (2) на поверхности поликарбоната, от количества циклов смывания ($n_{см}$).

устойчивость к смыванию водой по сравнению с покрытиями из индивидуального поликатиона.

Важно определить, влияет ли гидрофобизация ПДАДМАХ на способность покрытий на его основе к взаимодействию с микроорганизмами. Известно, что мембраны бактерий содержат значительное число отрицательно заряженных групп, что обеспечивает возможность их электростатического взаимодействия с положительно заряженными поверхностями, в том числе поликатионами [25]. Очевидный интерес представляет механизм взаимодействия полимерных покрытий на основе ПДАДМАХ и ИПЭК на его основе с бактериальными микроорганизмами и, в частности, роль в этом функциональных групп, локализованных во внешних слоях полимерного покрытия. Поскольку большинство бактерий имеет размер в несколько микрон, для работы были использованы латексные шарики размером 2 мкм, покрытые липидным бислоем, моделирующим оболочку бакте-

рий. Суспензию ЛМЛ наносили на: очищенную стеклянную подложку; подложку, модифицированную ПДАДМАХ; подложку, модифицированную ИПЭК. После удаления жидкости с неадсорбированными ЛМЛ покрытия анализировали с помощью оптической микроскопии. Результаты представлены на рис. 9.

На микрофотографии, полученной на чистом стекле, присутствует малое количество адсорбированных микрочастиц (рис. 9а). По-видимому, их адсорбция на отрицательно заряженную поверхность стекла обусловлена адсорбцией за счет вандерваальсовых сил. Этот результат имеет принципиальное значение, поскольку демонстрирует, что электростатические силы отталкивания не позволяют полностью предотвратить адсорбцию бактерий на чистое стекло. Для покрытий из ПДАДМАХ и ИПЭК продемонстрировано, что на поверхности пленок адсорбировалось значительное количество ЛМЛ (рис. 9б, 9в). Таким образом, покрытие из ПДАДМАХ эффективно связывает отрицательно заряженные биомиметические мембраны, а формирование покрытия из ИПЭК не приводит к потере этой способности поликатиона.

Аналогичный эксперимент был также проведен для покрытий после 4 циклов смывания водой для ПДАДМАХ и 6 циклов смывания водой для ИПЭК, поскольку в этих условиях покрытия уже не фиксировались гравиметрически. На поверхности покрытий из ПДАДМАХ и ИПЭК было также зафиксировано наличие ЛМЛ (рис. 10). Из полученных результатов можно сделать вывод, что даже после интенсивного смывания водой биоцидные покрытия на основе ПДАДМАХ не утратят способности иммобилизовать отрицательно заряженные микроорганизмы.

Отдельно был проанализирован супернатант суспензии ЛМЛ, которая была удалена после контакта с покрытием на основе ПДАДМАХ и ИПЭК. ЭФП суспензии ЛМЛ до контакта с покрытиями составляла -1.20 ± 0.15 (мкм/с)/(В/см). Суспензия

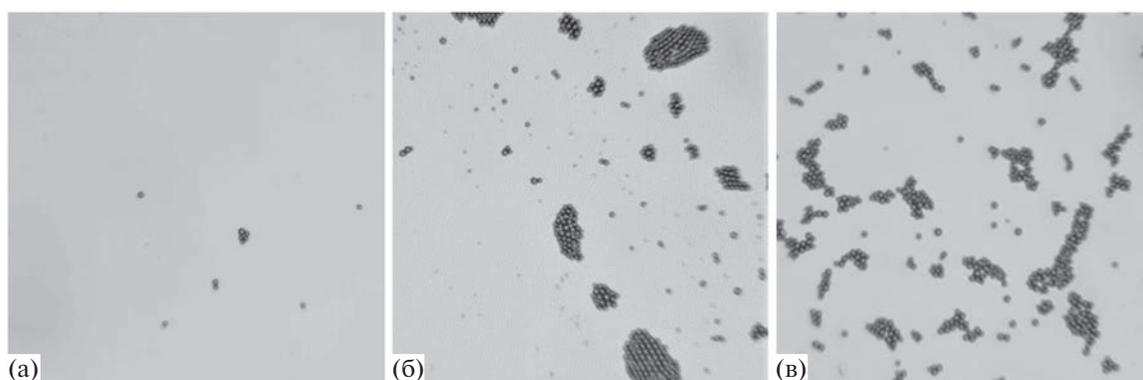


Рис. 9. Микрофотографии стеклянной подложки (а), стеклянной подложки с покрытием из ПДАДМАХ (б) и стеклянной подложки с покрытием из ИПЭК (в), полученные после обработки суспензией ЛМЛ.

Таблица 1. МИК для ПДАДМАХ и его ИПЭК с $\chi = 0.12$

Штамм	Образец	
	ПДАДМАХ	ИПЭК $\chi = 0.12$
<i>B. subtilis</i>	0.025 мг/мл	0.025 мг/мл
<i>E. coli</i> KanR	0.05 мг/мл	0.05 мг/мл

супернатанта ЛМЛ после контакта с покрытиями из ПДАДМАХ составляла 1.13 ± 0.15 (мкм/с)/(В/см), а в случае контакта с поверхностью ИПЭК составляла 1.21 ± 0.08 (мкм/с)/(В/см). Таким образом, для частиц ЛМЛ в супернатантах наблюдалась перезарядка поверхности, свидетельствующая о взаимодействии с макромолекулами поликатиона.

Движущей силой адсорбции ЛМЛ на поверхности пленок является электростатическое притяжение отрицательно заряженных групп на поверхности ЛМЛ и свободных катионных звеньев ПДАДМАХ. Таким образом, при анализе механизма действия ИПЭК на микроорганизмы следует учитывать, как способность покрытий из ИПЭК иммобилизовать микронные частицы на своей поверхности, так и способность поликатиона в составе комплекса взаимодействовать с микрочастицами, адсорбируясь на их поверхности без иммобилизации на пленке. Из полученных результатов можно предположить, что иммобилизация микроорганизмов позволит вызвать их гибель и предотвратить формирование биопленок, а при дальнейшем смывании покрытия водой поликатионы в составе комплексом могут обеспе-

чить нарушение функционирования микроорганизмов [26, 27].

Ранее было показано, что исследуемый поликатион обладает биоцидной активностью [28]. Для оценки влияния введения 12 мол. % полианиона на антибактериальные свойства ПДАДМАХ были проведены эксперименты по определению МИК – минимальных ингибирующих концентраций, необходимых для подавления роста бактериальных культур (табл. 1). Из полученных результатов можно сделать вывод, что образование комплекса с ПАНa при соотношении групп $\chi = 0.12$ не снижает биоцидного действия ПДАДМАХ.

ВЫВОДЫ

Модификация катионной макромолекулы ПДАДМАХ противоположно заряженными молекулами ПАНa приводит к образованию положительно заряженного водорастворимого ИПЭК в диапазоне составов $\chi \leq 0.45$ в широком диапазоне рН с устойчивостью к фазовому разделению в растворах с высокой ионной силой (до 0.1–0.2 М хлорида натрия). Методом гравиметрии установлено, что модификация ПДАДМАХ противоположно заряженным ПАНa приводит к увеличению устойчивости к смыванию покрытий, формируемых из водного раствора положительно заряженного ИПЭК с соотношением анионных и катионных групп полимеров $\chi = 0.12$, как с гидрофильной стеклянной поверхности, так и с менее гидрофильной поверхности из поликарбоната. В то время как покрытие из свободного ПДАДМАХ

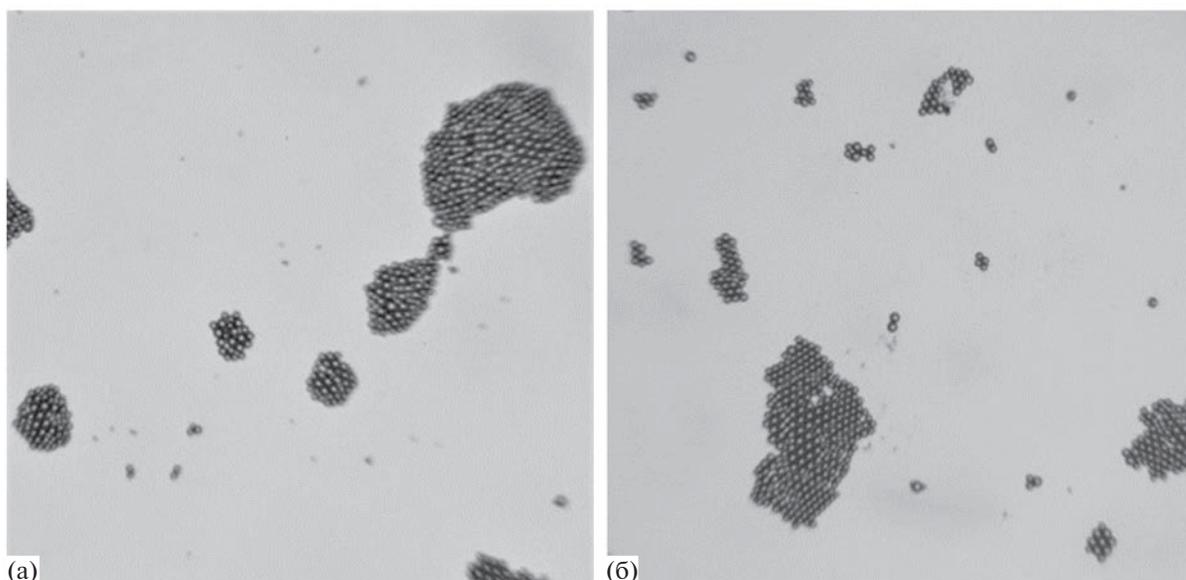


Рис. 10. Микрофотографии поверхностей после обработки суспензией ЛМЛ стеклянной подложки с покрытием из ПДАДМАХ (а) и стеклянной подложки с покрытием из ИПЭК (б), подвергнутых предварительно 4 (а) и 6 (б) циклам смывания.

было практически удалено с поверхности стекла или поликарбоната, ИПЭК с $\chi = 0.12$ сохранил около 10% своей первоначальной массы. Методом АСМ в ходе скретч-теста было установлено, что при одинаковом количестве циклов смывания средняя толщина покрытия из ИПЭК превышает среднюю толщину покрытия из ПДАДМАХ. С помощью метода оптической микроскопии на примере модельных клеточных мембран была показана способность покрытий из комплексов связывать отрицательно заряженные микроорганизмы. Также методом определения минимальных ингибирующих концентраций было установлено, что введение 12 мол. % полианиона не снижает биоцидного действия ПДАДМАХ. Полученные результаты делают исследуемые ИПЭК перспективными для применения в качестве функциональных катионных покрытий для поверхностей различной природы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства науки и высшего образования (075-15-2020-775).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Giaouri E., Heir E., Desvaux M. et al.* Intra- and interspecies interactions within biofilms of important food-borne bacterial pathogens // *Front. Microbiol.* 2015. V. 6. P. 841.
2. *Carrascosa C., Raheem D., Ramos F. et al.* Microbial biofilms in the food industry — A comprehensive review // *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 2021. V. 18. № 4.
3. *Galié S., García-Gutiérrez C., Miguélez E. et al.* Biofilms in the food industry: Health aspects and control methods // *Front. Microbiol.* 2018. V. 9. P. 898.
4. *Ji W., Koepsel R.R., Murata H. et al.* Bactericidal specificity and resistance profile of poly(quatery ammonium) polymers and protein-poly(quatery ammonium) conjugates // *Biomacromolecules.* 2017. V. 18. № 8. P. 2583–2593.
5. *Zhao X., Zhang Yu.* Bacteria-removing and bactericidal efficiencies of PDADMAC composite coagulants in enhanced coagulation treatment // *Clean.* 2013. V. 41. P. 37–42.
6. *Dos Santos R.L.O., Sarra G., Lincopan N., Petri D.F.S., Aliaga J., Marques M.M., Dias R.B., Coto N.P., Sugaya N.N., Paula C.R.* Preparation, antimicrobial properties, and cytotoxicity of acrylic resins containing poly(diallyldimethylammonium chloride) // *Int. J. Prosthodont.* 2021. V. 34. № 5. P. 635–641.
7. *Tran P.L., Huynh E., Hamood A.N., de Souza A., Schultz G., Liesenfeld B., Mehta D., Webster D., Reid T.W.* The ability of quaternary ammonium groups attached to a urethane bandage to inhibit bacterial attachment and biofilm formation in a mouse wound model // *Int. Wound J.* 2017. V. 14. № 1. P. 79–84.
8. *Panova I., Drobyazko A., Spiridonov V., Sybachin A., Kydraliev K., Jorobekova S., Yaroslavov A.* Humics-based interpolyelectrolyte complexes for antierosion protection of soil: Model investigation // *Land Degradation and Development.* 2019. V. 30. P. 337–347.
9. *Vitorazi L., Ould-Moussa N., Sekar S., Fresnais J., Loh W., Chapel J.-P., Berret J.-F.* Evidence of a two-step process and pathway dependency in the thermodynamics of poly(diallyldimethylammonium chloride)/poly(sodium acrylate) complexation // *Soft Matter.* 2014. V. 10. P. 9496–9505.
10. *Wang X., Sun S., Zhu, Xing G., Peiyong L., Xinhua L., Chunlin L., Meng L.* Application of amphoteric polymers in the process of leather post-tanning // *J. Leather Sci. Eng.* 2021. V. 3. P. 1–9.
11. *Chen C., Illergård J., Wågberg L., Ek M.* Effect of cationic polyelectrolytes in contact-active antibacterial layer-by-layer functionalization // *Holzforschung.* 2017. V. 71. № 7–8. P. 649–658.
12. *Yaroslavov A.A., Efimova A.A., Sybachin A.V. et al.* Stability of anionic liposome-cationic polymer complexes in water-salt media // *Colloid J.* 2011. V. 73. P. 430–435.
13. *Kusaia V.S., Kozhunova E.Y., Stepanova D.A., Pigareva V.A., Sybachin A.V., Zezin S.B., Bolshakova A.V., Shchelkunov N.M., Vavaev E.S., Lyubin E.V., Fedyanin A.A., Spiridonov V.V.* Synthesis of magneto-controllable polymer nanocarrier based on poly(*N*-isopropylacrylamide-co-acrylic acid) for doxorubicin immobilization // *Polymers.* 2022. V. 14. № 24. P. 5440.
14. *Pigareva V., Senchikhin I., Bolshakova A., Sybachin A.* Modification of polydiallyldimethylammonium chloride with sodium polystyrenesulfonate dramatically changes the resistance of polymer-based coatings towards wash-off from both hydrophilic and hydrophobic surfaces // *Polymers.* 2022. V. 14. № 6. P. 1247.
15. *Yan Y., Chang S., Wang T., Geng Y.* Scratch on polymer materials using AFM tip-based approach: A review // *Polymers.* 2019. V. 11. № 10. P. 1590.
16. *Izumrudov V.A., Sybachin A.V.* Phase separation in solutions of polyelectrolyte complexes: The decisive effect of a host polyion // *Polym. Sci., Series A.* 2006. V. 48. № 10. P. 1098–1104.
17. *Izumrudov V.A., Paraschuk V.V., Sybachin A.V.* Controlled phase separations in solutions of polyelectrolyte complexes-potential for gene delivery // *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* 2006. V. 16. № 4. P. 267–274.
18. *Queirós M.V.A., Loh W.* Preparation of poly(acrylate)/poly(diallyldimethylammonium) coacervates without small counterions and their phase behavior upon salt addition towards poly-ions segregation // *Polymers.* 2021. V. 13. № 14. P. 2259.
19. *Pochard I., Couchot P., Geffroy C., Foissy A., Persello J.* Counterions contributions in polyelectrolyte adsorption // *Rev. Inst. Français Pétrole.* 1997. V. 52. № 2. P. 251–253.
20. *Vleugels L.F.W., Ricois S., Voets I.K., Tuinier R.* Determination of the 'apparent pK_a ' of selected food hydrocolloids using ortho-toluidine blue // *Food Hydrocoll.* 2018. V. 81. P. 273–283.
21. *Anufrieva E.V., Birshstein T.M., Nekrasova T.N., Ptitsyn O.B., Sheveleva T.V.* The models of the denaturation of globular proteins. II. Hydrophobic interactions and

- conformational transition in polymethacrylic acid // *J. Polym. Sci.* 1967. № 16. P. 3519.
22. *Yoshida K., Dubin P.L.* Complex formation between polyacrylic acid and cationic/nonionic mixed micelles: Effect of pH on electrostatic interaction and hydrogen bonding // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 1999. V. 147. P. 161–167.
23. *Kabanov V.A.* Physical and chemical foundations and prospects for the use of soluble interpolyelectrolyte complexes // *Polym. Sci.* 1994. V. 36. № 2. P. 183.
24. *Izumrudov V.A., Parashchuk V.V., Sybachin A.V.* Unusual behavior of saline solutions of polyelectrolyte complexes containing guest oligomers // *Polym. Sci. Ser. B.* 2006. V. 48. № 2. P. 78–79.
25. *Alfei S., Schito A.M.* Positively charged polymers as promising devices against multidrug resistant Gram-negative bacteria: A review // *Polymers.* 2020. V. 12. № 5. P. 1195.
26. *Pan Y., Xia Q., Xiao H.* Cationic polymers with tailored structures for rendering polysaccharide-based materials antimicrobial: An overview // *Polymers.* 2019. V. 11. № 8. P. 1283.
27. *Qiu H., Si Z., Luo Y., Feng P., Wu X., Hou W., Zhu Y., Chan-Park M.B., Xu L., Huang, D.* The mechanisms and the applications of antibacterial polymers in surface modification on medical devices // *Front. Bioeng. Biotechnol.* 2020. V. 8. P. 910.
28. *Pigareva V.A., Marina V.I., Sybachin A.V.* Biocide coating from polydiallyldimethylammonium chloride. What molecular weight should we choose? // *Physchem.* 2023. V. 3. P. 147–155.

СИНТЕЗ МОНОДИСПЕРСНЫХ СИЛИКАТНЫХ ЧАСТИЦ МЕТОДОМ КОНТРОЛИРУЕМОГО ДОРАЩИВАНИЯ

© 2023 г. Б. Н. Хлебцов¹, *, А. М. Буров¹

¹Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов, ФИЦ “Саратовский научный центр РАН” (ИБФРМ РАН), пр. Энтузиастов, д. 13, Саратов, 410049 Россия

*e-mail: khlebtsov_b@ibppm.ru

Поступила в редакцию 17.03.2023 г.

После доработки 05.05.2023 г.

Принята к публикации 05.05.2023 г.

Разработка простого и воспроизводимого протокола синтеза изодисперсных коллоидов кремнезема в широком диапазоне размеров от десятков нанометров до нескольких микрометров представляет значительный интерес с точки зрения их многочисленных приложений в фотонике, биосенсинге и биомедицине. При использовании широко известного метода Штобера происходит непрерывное образование и рост зародышевых частиц, что приводит к получению полидисперсных коллоидов. В работе использован метод последовательного доращивания силикатных частиц, получаемых гидролитической конденсацией тетраэтилортосиликата в спирто-водной среде с использованием щелочного катализатора. Показано, что данная методика позволяет получать коллоиды с размером частиц от 50 нм до 3 мкм и стандартным отклонением менее 5%. Дополнительным преимуществом методики постадийного доращивания является возможность включать в состав силикатной матрицы функциональные молекулы и наночастицы, например, флуорофоры или репортеры гигантского комбинационного рассеяния.

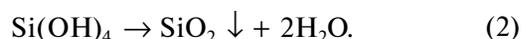
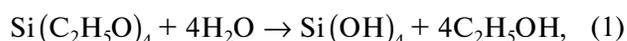
DOI: 10.31857/S0023291223600293, EDN: ZQMCQA

ВВЕДЕНИЕ

Силикатные (кремнеземные, SiO₂) наночастицы представляют значительный интерес для множества приложений, включая фотонику [1], биомедицину [2], биосенсинг [3], катализ [4] и многие другие [5, 6], благодаря простоте синтеза, возможности получать частицы в широком диапазоне размеров, биоинертности и высокой химической стабильности. Следует отметить, что для ряда перспективных приложений требуется строгий контроль размеров и полидисперсности образцов. Например, для получения плотноупакованных двумерных коллоидных кристаллов, которые используются в качестве компонентов детекторов газа [7] или фотонных устройств [8], подходят только коллоиды с полидисперсностью менее 5%, а положения максимума отражения света в таком кристалле определяется размером частиц согласно закону Брэгга [9]. Отмечалось также, что полидисперсность частиц является существенным препятствием для получения высококачественных синтетических опалов [10] и золотых наноболочек на кремнеземных ядрах [11].

В 1968 г. Штобер и соавторы опубликовали метод получения силикатных наночастиц путем гидролитической конденсации силикатных прекур-

соров в среде одноатомного спирта с использованием аммиака в качестве катализатора [12]. Метод заключался в простом смешивании реагентов при комнатной температуре и реакции в течение 2–3 ч при постоянном перемешивании. Размер частиц в оригинальной работе составлял от десятков до сотен нанометров и контролировался путем изменения концентрации аммиака, вида спирта (метанол, этанол, изопропанол), а также вида силанового прекурсора. Метод Штобера оказался настолько прост, что за последующие пятьдесят лет тысячи научных коллективов успешно применили его модификации для синтеза SiO₂ наночастиц в своих лабораториях, а оригинальная статья имеет более двенадцати тысяч цитирований. На сегодняшний день есть консенсус, что наиболее простой и воспроизводимой является модификация метода с использованием этанола в качестве растворителя и тетраэтилортосиликата в качестве прекурсора [13]. Контроль размера здесь осуществляется путем варьирования концентрации тетраэтилортосиликата, аммиака и воды. Двухстадийная реакция гидролитической конденсации имеет вид:



Несмотря на простоту и воспроизводимость реакции, метод Штобера имеет ряд ограничений. Во-первых, с помощью него невозможно получить коллоиды с диаметром частиц менее 50 нм (некоторые авторы указывают нижний порог 70 нм [14]). Следует отметить, что для синтеза таких малых частиц чаще используют другие методики, такие как синтез в мицеллах и микроэмульсиях [15, 16] или гидролиз в присутствии аминокислот в водной среде [17, 18], распространен также синтез пористых силикатных наночастиц с добавлением ПАВ [19]. Однако эти подходы уступают в простоте и воспроизводимости методу Штобера. Во-вторых, сравнительно монодисперсные коллоиды (<5%) получаются только для размеров частиц 120–500 нм [20, 21], в то время как для меньших и больших частиц полидисперсность достигает 20% [20]. Это обусловлено тем, что при синтезе происходит непрерывное образование и рост зародышевых частиц, а добавление в реакционную смесь слишком малого или слишком большого количества тетраэтилортосиликата нарушает баланс между скоростью гидролиза и конденсации. За последние 50 лет было предпринято множество попыток построить кинетические кривые реакции и получить оптимальные соотношения компонентов для получения монодисперсных коллоидов. Были исследованы множество различных параметров, включая концентрации реагентов, скорость и порядок их добавления, температуру реакции, скорость перемешивания и многие другие [5]. Особенно следует отметить работу Богуша и Жуковски [22], в которой предлагался процесс многоступенчатого дорастивания частиц, состоящий в разделении общего требуемого количества ТЭОС на порции и постадийного их добавления в реакционную среду после завершения предыдущей стадии роста. В дальнейшем метод многостадийного дорастивания частиц для получения частиц заданного размера широко использовался многими исследователями [20, 23]. Несмотря на это, до настоящего времени нет единого универсального подхода, позволяющего получать монодисперсные коллоиды в широком диапазоне размеров.

Одним из возможных решений проблемы полидисперсности может стать использование многостадийного протокола, при котором частицы, полученные на определенной стадии, используются как центры конденсации (“зародыши”) для роста более крупных частиц. Основными задачами на пути реализации этого подхода являются получение малых (менее 50 нм) монодисперсных зародышевых частиц для первой стадии дорастивания и дальнейший контроль отсутствия образования вторичных зародышей. Данная идеология применялась ранее для получения силикатных наночастиц с диаметрами от 20 до 200 нм путем гидролиза тетраэтилортосиликата в водной среде в присутствии L-аргинина [21]. Ранее авторы работы

[21] и мы в работе [24] показали, что эти частицы могут использоваться в качестве зародышей для дорастивания в более крупные частицы модифицированным методом Штобера. В настоящей работе мы демонстрируем, что методика многостадийного дорастивания может быть использована для получения силикатных наночастиц с контролируемым размером в диапазоне 50–3000 нм и полидисперсностью менее 5%. Дополнительными преимуществами разработанной методики постадийного дорастивания являются отсутствие необходимости использовать абсолютизированный этанол и возможность включать в состав силикатной матрицы функциональные молекулы и наночастицы, например, флуорофоры или репортеры гигантского комбинационного рассеяния (ГКР).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В работе использовались следующие реагенты. Аммиак (30% водный раствор, CAS-номер: 1336-21-6), флуоресцин изотиоцианат (ФИТЦ, >97%), 4-нитротиофенол (97%), цитрат натрия (>99%), золотохлористоводородная кислота (99.99%), полиакриловая кислота (мол. масса 1800, CAS-номер: 9003-01-4), поливинилпирролидон (мол. масса 10000, CAS-номер: 9003-39-8) были получены из Sigma-Aldrich. Тетраэтилортосиликат (ТЭОС, 98%) был получен из Maclin. В работе использовали 96% этиловый спирт (Кировский БиоХим завод) и деионизированную воду, очищенную с помощью установки УВОЙ-МФ (Медиана-фильтр), удельное сопротивление 18.2 МОм/см.

Синтез силикатных “зародышей” диаметром 30–50 нм

Для получения силикатных частиц диаметром 50 нм 2.5 мг полиакриловой кислоты растворяли в 30 мл этанола. Затем к этому раствору добавляли 1.5 мл раствора аммиака (здесь и далее использовался 30% раствор без разбавления). Далее с помощью шприцевого насоса добавляли 0.75 мл тетраэтилортосиликата по каплям в течение 4 ч при комнатной температуре и постоянном перемешивании (700 об./мин). После завершения добавления ТЭОС, реакцию продолжали при перемешивании еще 2 ч. Полученные частицы использовали в дальнейшем без дополнительной очистки. Для получения силикатных частиц среднего размера 30 нм протокол был абсолютно таким же, за исключением того, что количество добавляемой полиакриловой кислоты было 5 мг.

*Метод последовательного доращивания
для синтеза силикатных частиц
с диаметром от 80 до 3000 нм*

Разработанная методика синтеза силикатных наночастиц схематически показана на рис. 1. Каждый шаг синтеза заключался в следующем. В колбу объемом 50 мл наливали 24 (или 18 для доращивания частиц размером более 1 мкм) мл этанола, 2 мл воды, 1.5 мл раствора аммиака, 6 (или 12 для доращивания частиц размером более 1 мкм) мл коллоида “зародышевых” частиц. Помещали коллоид на магнитную мешалку при 700 об./мин. Далее с использованием шприцевого насоса добавляли 0.75 мл тетраэтилортосиликата по каплям в течение 4 ч. После завершения добавления ТЭОС реакцию продолжали при перемешивании еще 2 ч до полной конденсации прекурсора. Этот процесс можно наблюдать визуально по остановке помутнения коллоида. Полученные частицы центрифугировали при 10000–200 g в зависимости от размера частиц и ресуспендировали в 30 мл этанола с помощью ультразвука. Процедуру центрифугирования/ресуспендирования осадка повторяли 6 раз для полной отмытки от продуктов реакции и вторичных частиц малых размеров. В завершении полученный на каждом этапе коллоид использовался в качестве “зародышей” на следующем этапе доращивания. Синтез считался законченным при достижении размера частиц требуемого значения.

*Получение силикатных наночастиц
со встроенными флуоресцентными молекулами*

В качестве модельного флуорофора использовался флуоресцин изотиоцианат. На первом этапе получали силанизированный прекурсор красителя путем смешивания 1 мг ФИТЦ с 5 мг 3-аминопропилтриметоксисилана в 2 мл этанола. Инкубировали раствор в течение 24 ч. На втором этапе в колбу объемом 50 мл наливали 24 мл этанола, 2 мл воды, 1.5 мл раствора аммиака, 6 мл коллоида “зародышевых” частиц с диаметрами 302 ± 12 нм и концентрацией кремнезема 8 мг/мл. Помещали коллоид на магнитную мешалку при 700 об./мин. Далее каждые 12 мин добавляли 30 мкл ТЭОС и 5 мкл раствора силинизированного флуорофора. Проводили 10 добавлений. Полученные частицы центрифугировали при 5000 g и ресуспендировали в 30 мл воды с помощью ультразвука.

*Получение наночастиц
со встроенными ГКР-метками*

На первом этапе получали 13 нм золотые наночастицы методом Френса [25]. Для этого 100 мл 0.01% водного раствора золотохлористоводородной кислоты нагревали в колбе с обратным водным холодильником до 100°C при постоянном перемешивании на магнитной мешалке (700 об./мин). Да-

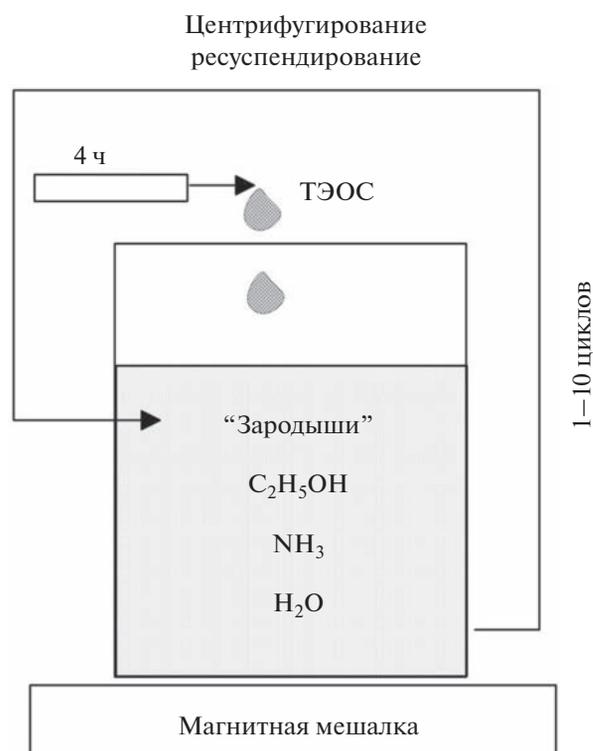


Рис. 1. Схематическое изображение процесса синтеза кремнеземных наночастиц методом многостадийного доращивания.

лее к полученному кипящему раствору добавляли 3 мл 1% раствора цитрата натрия. Реакцию восстановления золота можно визуально наблюдать по изменению цвета коллоида с бледно-желтого до ярко-красного. На втором этапе к коллоиду силикатных частиц добавляли 3-аминопропилтриметоксисилан (финальная концентрация 1%). Инкубировали 1 ч при комнатной температуре. Полученные аминированные частицы центрифугировали при 5000 g 10 мин и ресуспендировали в 30 мл воды с помощью ультразвука. На третьем этапе 6 мл коллоида силикатных частиц добавляли к 100 мл коллоида 13 нм золотых наночастиц. За счет электростатического взаимодействия отрицательно заряженные золотые частицы сорбировались на поверхность положительно заряженных аминированных силикатных частиц. Важно использовать как минимум 10-кратный избыток золотых наночастиц для предотвращения агрегации коллоидов. Инкубировали смесь 1 ч при перемешивании 700 об./мин. Для дополнительной стабилизации добавляли поливинилпирролидон до финальной концентрации 1 мг/мл. Инкубировали дополнительно 1 ч при перемешивании 700 об./мин. Далее частицы центрифугировали 4000 g 10 мин и ресуспендировали в 6 мл этанола. Добавляли 20 мкл 2 мМ спиртового раствора 4-нитротиофенола и инкубировали 1 ч. За счет образования Au–S ре-

портерные молекулы связываются с поверхностью золотой наночастицы. Полученный коллоид, состоящий из силикатных ядер с золотыми наночастицами и молекулами 4-тионитрофенола на поверхности, использовали в качестве “зародышей” для дальнейших циклов доращивания, как было описано ранее.

Характеризация образцов

В качестве основного метода для определения размеров и полидисперсности наночастиц использовалась просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Среди преимуществ данной методики следует отметить возможность одновременного определения размера, степени полидисперсности частиц, а также, во многих случаях, визуализацию структуры частиц (например, для объектов вида ядро/оболочка). Хорошо известные недостатки ПЭМ, связанные с трудоемкостью, ограниченной выборкой анализируемых частиц и агрегацией при сушке, не столь актуальны для нашего вида образцов.

Силикатные наночастицы исследовали с помощью электронного микроскопа “Libra 120” (Карл Цейсс, Германия) с ускоряющим напряжением 120 кВ в центре коллективного пользования “Симбиоз” при ИБФРМ РАН. Медные сетки, покрытые формваровой пленкой, использовали в качестве подложек. На подложку наносили 3 мкл этаноловой дисперсии наночастиц и выдерживали в течение 30 мин.

Концентрация наночастиц определялась гравиметрически, путем взвешивания на аналитических весах сухого остатка после лиофилизации коллоида. Общий вес частиц в 1 мл коллоида вместе с данными ПЭМ позволяют однозначно определять числовую концентрацию частиц по формуле:

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

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

Спектры оптической плотности образцов измеряли с помощью спектрофотометра Specord S300 (Analytik Jena, Германия) в диапазоне длин волн 350–800 нм с использованием кювет с длиной оптического пути 1 см. Для измерения исходные коллоиды ресуспендировались в десятикратном объеме этанола.

Измерение гидродинамического размера наночастиц проводили с использованием установки Zetasizer ZS (Malvern). Измерения проводили в четырехсторонних пластиковых кюветах, частицы диспергировали в этаноле, оптическая плотность коллоида на длине волны 633 нм составляла

около 0.1. Использовали стандартную процедуру накопления и обработки корреляционной функции, предложенную производителем установки.

Спектры флуоресценции образцов наночастиц с инкорпорированными флуорофорами измеряли с использованием спектрофлуориметра Cary Eclipse (США) в 1 см четырехсторонних кварцевых кюветах при возбуждении длиной волны 488 нм. Для уменьшения эффекта внутреннего фильтра [26] исходные коллоиды разводились в 40 раз.

Спектры гигантского комбинационного рассеяния образцов наночастиц с инкорпорированными ГКР-репортерами измеряли с использованием установки PeakSeeker Pro (Ocean optics, США) в 1 см четырехсторонних кварцевых кюветах при возбуждении длиной волны 785 нм. Мощность лазерного излучения равнялась 30 мВт, время накопления сигнала 10 с. Для уменьшения эффекта внутреннего фильтра лазерный луч был сфокусирован вблизи стенки кюветы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для синтеза силикатных “зародышевых” частиц с размерами в диапазоне 30–50 нм мы использовали модифицированный метод Штобера с добавлением в реакционную смесь полиакриловой кислоты (ПАК). В присутствии аммиака происходит агрегация молекул ПАК с образованием нерастворимого в этаноле комплекса ПАК-NH₃ [27]. Данный комплекс служит затравкой для дальнейшего синтеза кремнезема. Это, совместно с постепенным добавлением тетраэтилортосиликата в течение 4 ч, приводит к отсутствию вторичного “зародышеобразования” и синтезу монодисперсного коллоида. Следует отметить, что важность постепенного добавления ТЭОС для получения монодисперсных коллоидов отмечалась в работе Богуша и Жуковски [22]. Детальное исследование влияния скорости добавления прекурсоров было позже проведено также в работе [23]. Одновременное введение большого количества ТЭОС приводит к значительному превышению критической концентрации по продуктам гидролиза и, как следствие, к мультимодальности распределения частиц по размерам и их коагуляции.

На рис. 2а показано электронно-микроскопическое изображение силикатных наночастиц, полученных при добавлении 2.5 мг ПАК в реакционную смесь. Видно, что частицы имеют квазисферическую форму. Гистограмма распределения по диаметрам представлена на вставке рис. 2а. Средний размер частиц составляет 48 нм, а среднеквадратичное отклонение диаметров 2 нм. Здесь и далее в статье электронно-микроскопическое определение среднего размера и стандартного отклонения выполнялось при обсчете 200 наночастиц на изображениях. Следует отметить принци-

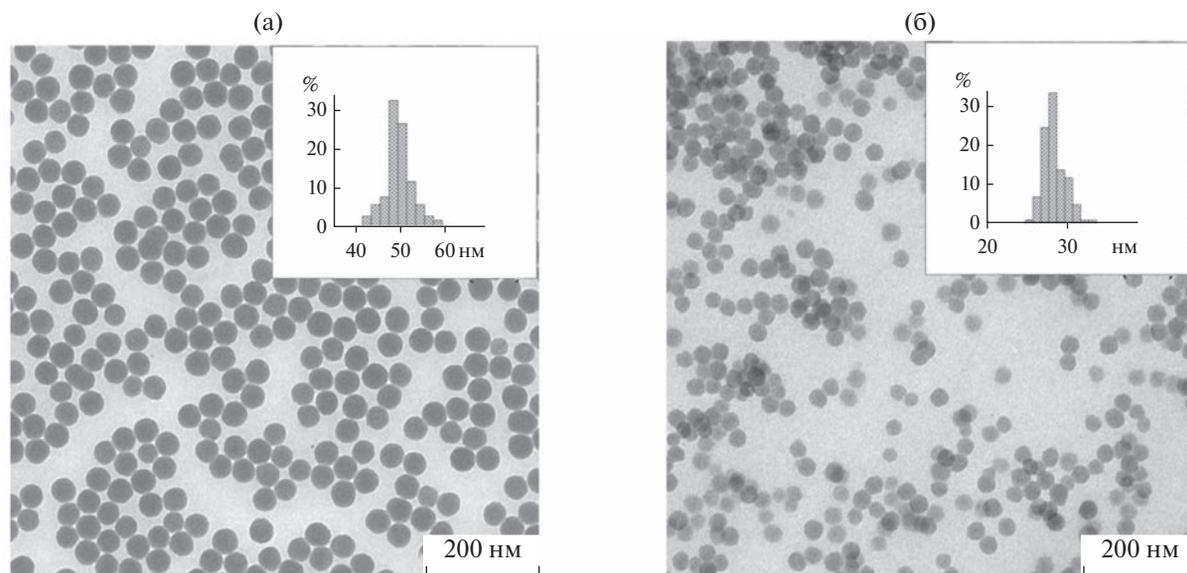


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения силикатных наночастиц, получаемых гидролитической конденсацией тетраэтилортосиликата при добавлении 2.5 (а) и 5 (б) мг полиакриловой кислоты в реакционную смесь. На вставках показаны гистограммы распределения частиц по размерам. Масштабный отрезок на ПЭМ изображениях равен 200 нм.

пиально важную роль ПАК в формировании относительно монодисперсного коллоида с диаметром частиц менее 70 нм. Например, при соблюдении всех условий синтеза за исключением добавления ПАК, происходит формирование полидисперсного коллоида со средним диаметром частиц 170 нм (см. Приложение рис. 7). Увеличение концентрации ПАК приводит к увеличению центров конденсации и, следовательно, к уменьшению среднего размера силикатных частиц. Например, на рис. 2б показано электронно-микроскопическое изображение частиц, полученных при добавлении 5 мг ПАК в реакционную смесь. Видно сохранение квазисферической формы кремнезема, уменьшение среднего диаметра до 29 нм. Дальнейшее увеличение количества добавляемой ПАК до 10 мг приводит к формированию малых частиц различных форм со средним размером менее 20 нм. Предположительно эти структуры можно охарактеризовать как комплекс из конденсированного силиката и полиакриловой кислоты. Еще одним важным моментом на пути к получению монодисперсных частиц с диаметром менее 70 нм является низкая скорость поступления ТЭОС в реакционную смесь. Мы заметили, что изменение протокола реакции с четырехчасового введения на одномоментное добавление всего прекурсора приводит к формированию агрегированного коллоида (см. Приложение рис. 8). Наконец, мы обнаружили важность использования ПАК с низким молекулярным весом (1.8 кДа). При использовании ПАК с молекулярными весами 35 и 100 кДа наблюдается помутнение ростового раствора и выпадение осадка еще

до начала добавления тетраэтилортосиликата. Очевидно, что при взаимодействии аммиака с полиакриловой кислотой с высокой молекулярной массой образуются полидисперсные микро и наночастицы, которые не могут служить “зародышами” для дальнейшего синтеза монодисперсных силикатных частиц.

Следующим этапом в работе была реализация методики доразщивания “зародышевых” частиц до требуемого размера. В качестве первичных “зародышей” мы использовали частицы, показанные на рис. 2а. На рис. 3 показаны типичные электронно-микроскопические изображения силикатных частиц, полученных на 1–9 шагах доразщивания. Видно, что все частицы имеют сферическую форму, относительно изодисперсны и не агрегированы. Размер получаемых частиц последовательно растет с каждой стадией доразщивания от 50 нм для изначальных частиц до 3 мкм на последнем шаге. Измеренные по данным электронной микроскопии средние диаметры частиц совместно с их стандартными отклонениями (по результатам обсчета не менее 200 частиц) показаны в табл. 1.

Следует отметить, что во всех случаях стандартное отклонение не превышало 5%. На каждом шаге доразщивания с первого по шестой размер частиц увеличивается в среднем на 70%, что хорошо согласуется с данными массового баланса. Действительно, отношение добавляемого ТЭОС к гидролизованному при получении зародышей равно 5 к 1. Следовательно, размер частиц должен увеличиваться в корень кубический из 5 раз, то есть около 1.7 раз. Массовый баланс косвенно свиде-

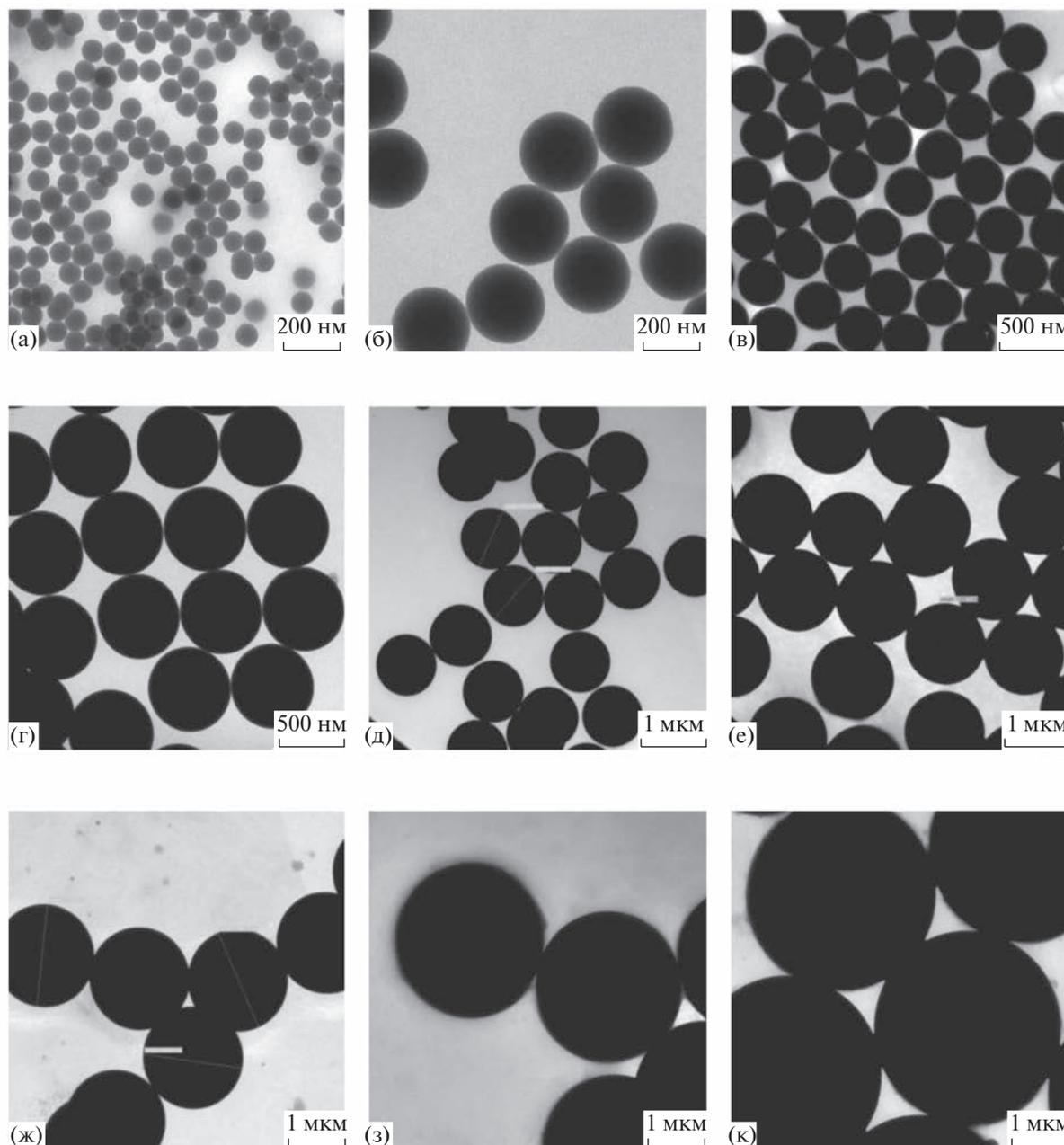


Рис. 3. Типичные электронно-микроскопические изображения силикатных частиц, полученных на 1(а)–9(к) шагах доращивания “зародышевых” частиц. Масштабный отрезок на ПЭМ изображениях равен: 200 нм (а, б), 500 нм (в, г) и 1 мкм (д–к).

тельствует о том, что не образуется новых зародышей, т.е. площади поверхности затравок достаточно, чтобы в данных конкретных условиях проведения процесса “утилизировать” все формы образующегося кремнезема. Обратная ситуация наблюдается для более поздних шагов доращивания. Мы заметили, что при использовании 6 мл “зародышевых” частиц в реакции наблюдается лишь небольшое увеличение их размеров, а коллоид содержит огромное количество дополни-

тельных силикатных частиц малого размера (см. Приложение рис. 9). Мы предполагаем, что это связано с существенным уменьшением суммарной площади поверхности “зародышевых” частиц на поздних шагах доращивания. Действительно, если измеренная массовая концентрация диоксида кремния во всех коллоидах отличалась не сильно (варьировалась от 8 до 11 мг/мл), то число частиц отличается в 10^4 раз для первого и шестого шага доращивания согласно формуле (3).

Таблица 1. Размеры частиц, полученных на различных шагах многостадийной реакции гидролитической конденсации, а также параметры реакции.

Этап	Начальный размер, нм	Конечный размер, нм	Стандартное отклонение, нм	Количество ТЭОС, мл	Объем дисперсии “зародышей”, мл*
Шаг 1	48	80	3	0.75	6
Шаг 2	80	176	7	0.75	6
Вариант 1	80	128	4	0.3	6
Шаг 2	80	128	4	0.3	6
Вариант 2	80	128	4	0.3	6
Шаг 3	176	302	12	0.75	6
Шаг 4	302	595	20	0.75	6
Шаг 5	595	1010	30	0.75	6
Вариант 1	595	700	25	0.25	6
Шаг 5	595	700	25	0.25	6
Вариант 2	595	700	25	0.25	6
Шаг 5	595	860	27	0.5	6
Вариант 3	595	860	27	0.5	6
Шаг 6	1010	1330	40	0.75	12
Шаг 7	1330	1690	51	0.75	12
Шаг 8	1690	2200	43	0.75	12
Шаг 9	2200	2500	56	0.75	12
Шаг 10	2500	3000	65	0.75	12

* Концентрация кремнезема 8 мг/мл.

Таким образом, даже несмотря на увеличение размера, суммарная площадь поверхности падает в 20 раз. В случае получения целевых силикатных частиц диаметром 1 мкм и более, отмывка от вторичных частиц (размеры которых согласно ПЭМ менее 200 нм) не составляет труда. В нашей работе мы использовали шестикратное осаждение/ресуспендирование, причем ускорение при центрифугировании подбиралось таким образом, чтобы минимизировать осаждение вторичных наночастиц. Дополнительно мы увеличили количество добавляемых на шагах 6–10 доращивания “зародышей” в два раза – с шести до двенадцати миллилитров. Это позволило уменьшить потери ТЭОС на образование побочных частиц, однако уменьшило максимально возможный шаг увеличения размера при каждом этапе доращивания с 70 до 30%. Следует также отметить, что контроль размеров частиц может осуществляться не только числом шагов доращивания, но и количеством добавляемого ТЭОС на каждом этапе. Например, уменьшение количества ТЭОС с 0.75 до 0.3 мл на втором шаге позволяет уменьшить размер получаемых частиц со 176 до 128 нм (см. табл. 1). Аналогично уменьшение количества ТЭОС на пятом шаге до 0.25 и 0.5 мл позволяет получать частицы с размерами 700 и 860 нм.

Обсудим теперь оптические свойства получаемых частиц. На рис. 4 показаны спектры оптиче-

ской плотности силикатных наночастиц, получаемых на 1–10 шаге доращивания, а также спектр исходных 50 нм “зародышей”. Все кривые на графиках нормированы к концентрации кремнезема 4 мг/мл. Полученные спектры типичны для непоглощающих сферических частиц. В частности, для частиц с размерами менее 2 мкм наблюдаются спадающие кривые без экстремумов, что объясняется более эффективным рассеянием света в коротковолновом спектральном диапазоне. Для более крупных частиц существует максимум рассеяния в видимой области за счет интерференционных эффектов. При выполнении условий однократности рассеяния [28], оптическая плотность коллоида является суммой потери энергии светового пучка на отдельных частицах и может быть представлена в виде:

$$\tau = N\pi R^2 Q(R, n), \quad (4)$$

где N – число рассеивающих частиц в единице объема, R – их радиус, n – относительный показатель преломления частиц, $Q(R, n)$ – коэффициент рассеяния. Плавный характер зависимости мутности или оптической плотности на небольшом интервале длин волн позволяет аппроксимировать спектр мутности соотношением Ангстрема [29]:

$$\tau \sim \lambda^{-w}. \quad (5)$$

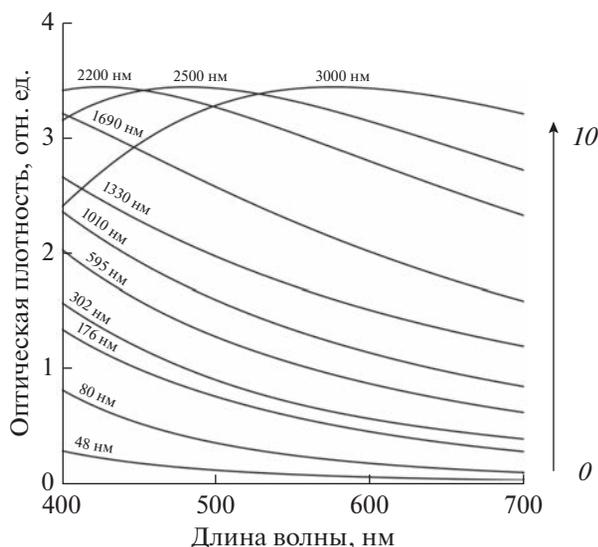


Рис. 4. Нормированные спектры оптической плотности “зародышевых” силикатных частиц (кривая 0) и силикатных частиц, полученных на 1–10 шагах доращивания. Спектры нормированы к длине оптического пути 1 см и концентрации кремнезема 4 мг/мл.

Показатель степени или волновой экспонент w численно равен тангенсу угла наклона спектра мутности в двойных логарифмических координатах, взятому со знаком минус.

Подстановкой (4) в (5) можно получить зависимость волнового экспонента от радиуса частиц и их показателя преломления. Ранее нами были получены калибровочные зависимости для определения среднего размера монодисперсных силикатных частиц по волновому экспоненту [30].

Другим распространенным методом определения размеров частиц является динамическое рассеяние света [31]. Мы решили сравнить результаты определения размеров частиц тремя методами:

ПЭМ, спектротурбидиметрия (СТТ) и динамическое светорассеяние (ДРС). Результаты сравнительных измерений показаны в табл. 2. Видно хорошее согласие данных для методов электронной микроскопии и спектротурбидиметрии, что ожидаемо, учитывая монодисперсность и сферичность коллоидов. Следует также отметить завышение результатов метода ДРС по сравнению с другими методиками, которое часто объясняется наличием приповерхностного слоя, влияющего на гидродинамические свойства частиц.

В последние годы большое внимание уделяется получению и использованию функциональных наночастиц и наноматериалов [32]. С этой точки зрения разработанная многостадийная методика доращивания представляется перспективной в связи с возможностью включать послойно в объем или на поверхность частиц функциональные молекулы и/или наночастицы. Для демонстрации этой возможности мы синтезировали наночастицы с включенными флуоресцентными молекулами. Методика синтеза соответствовала этапу 4 доращивания силикатных частиц, однако в момент доращивания в реакционную смесь добавлялся конъюгированный с аminosиланом краситель (флуоресцин изотиоцианат, ФИТЦ). Следует отметить, что методика позволяет получать частицы с любым красителем, способным реагировать с аминогруппой. Например, аналогичные результаты мы получали с активированными эфирами бордипиррометена.

На рис. 5а показаны электронно-микроскопические изображения синтезированных силикатных частиц с инкорпорированными в поверхностный слой молекулами ФИТЦ. Средний размер полученных частиц равнялся 388 нм. На увеличенном изображении частицы на вставке рис. 5а можно различить поверхностный флуоресцентный слой толщиной около 40 нм. Отметим, что инкорпора-

Таблица 2. Средние диаметры частиц, полученных на различных шагах многостадийной реакции гидролитической конденсации, определенные с помощью методов ПЭМ, СТТ и ДРС

Диаметр ПЭМ, нм	Волновой экспонент	Диаметр СТТ, нм	Диаметр ДРС, нм
48	3.98	56	72
80	3.79	83	112
176	2.76	180	225
302	2.52	286	340
595	2.12	592	670
1010	1.83	930	1090
1330	1.59	1310	1450
1690	—	—	1805
2200	—	—	2500
2500	—	—	2670
3000	—	—	3300

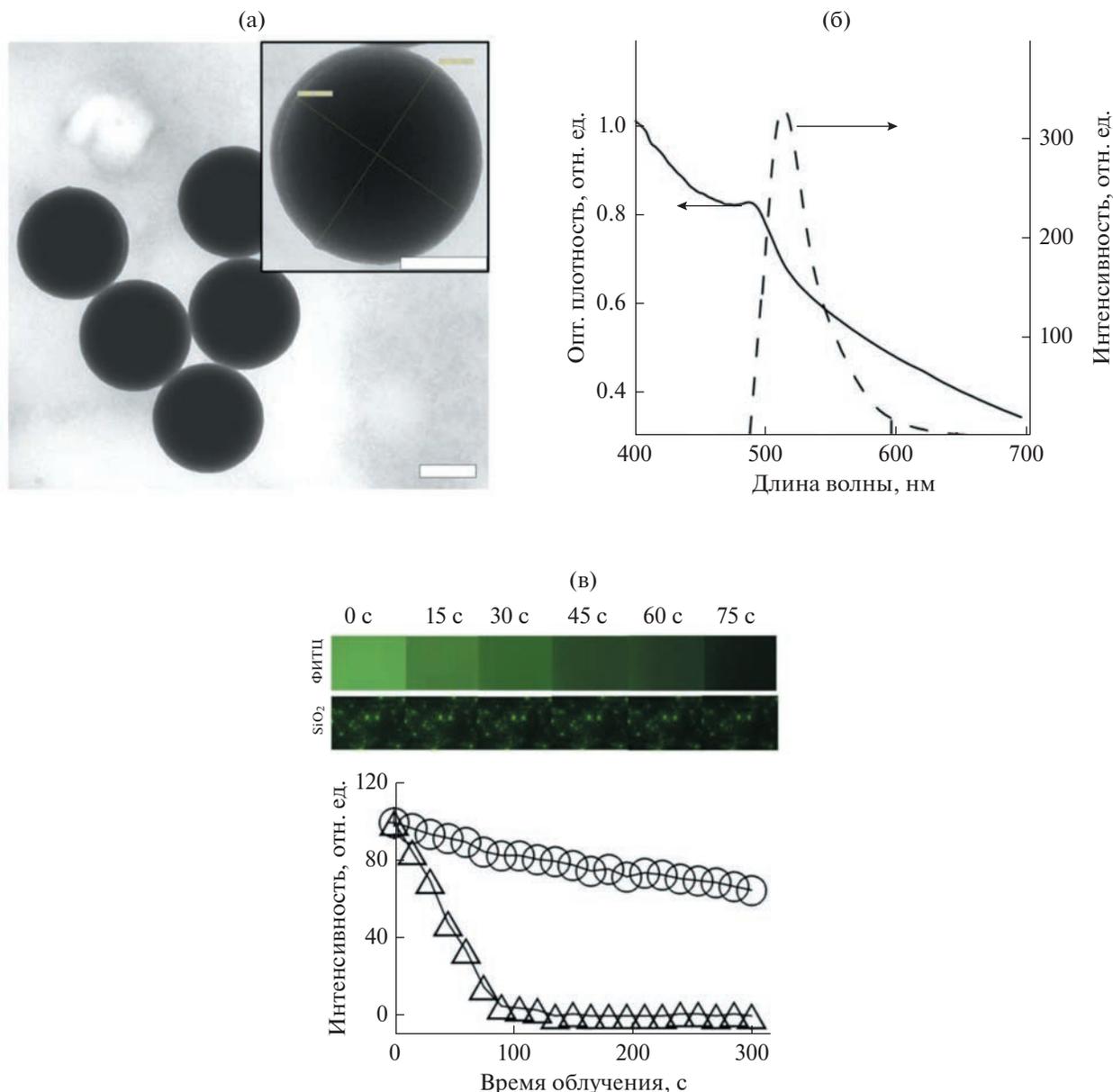


Рис. 5. (а) Типичные электронно-микроскопические изображения силикатных частиц с инкорпорированными молекулами ФИТЦ. На вставке показано увеличенное изображение единичной частицы. Масштабные отрезки равны 200 нм. (б) Нормированные спектры оптической плотности и флуоресценции указанных частиц. Измерение спектра флуоресценции проводили при возбуждении светом длиной волны 488 нм. (в) Серии изображений флуоресценции ФИТЦ и кремнеземных наночастиц, полученные в течение 75 с облучения. Кинетика фотообесцвечивания ФИТЦ (треугольники) и кремнеземных наночастиц (круги) в течение 300 с облучения.

ция флуоресцентных молекул не влияла на коллоидные свойства, то есть не приводила к повышению степени полидисперсности, агрегации частиц или их способности выступать в качестве зародышей для дальнейшего доразвивания. На рис. 5б показаны спектры оптической плотности и флуоресценции полученных композитных частиц. Спектр флуоресценции измерен при возбуждении светом с длиной волны 488 нм. Экстинкция композитных частиц представляет собой суперпо-

зицию спектра экстинкции силикатного коллоида и молекулярного красителя. Это позволяет провести оценку количества молекул красителя в одной частице. Определенная по взвешиванию сухого остатка массовая концентрация кремнезема в коллоиде составляет 4 мг/мл. Учитывая плотность кремнезема 1.7 г/см^3 и диаметр частиц 400 нм, числовая концентрация частиц равна 7.4×10^{10} шт/мл. Определенная по спектрофотометрической калибровке [33] концентрация

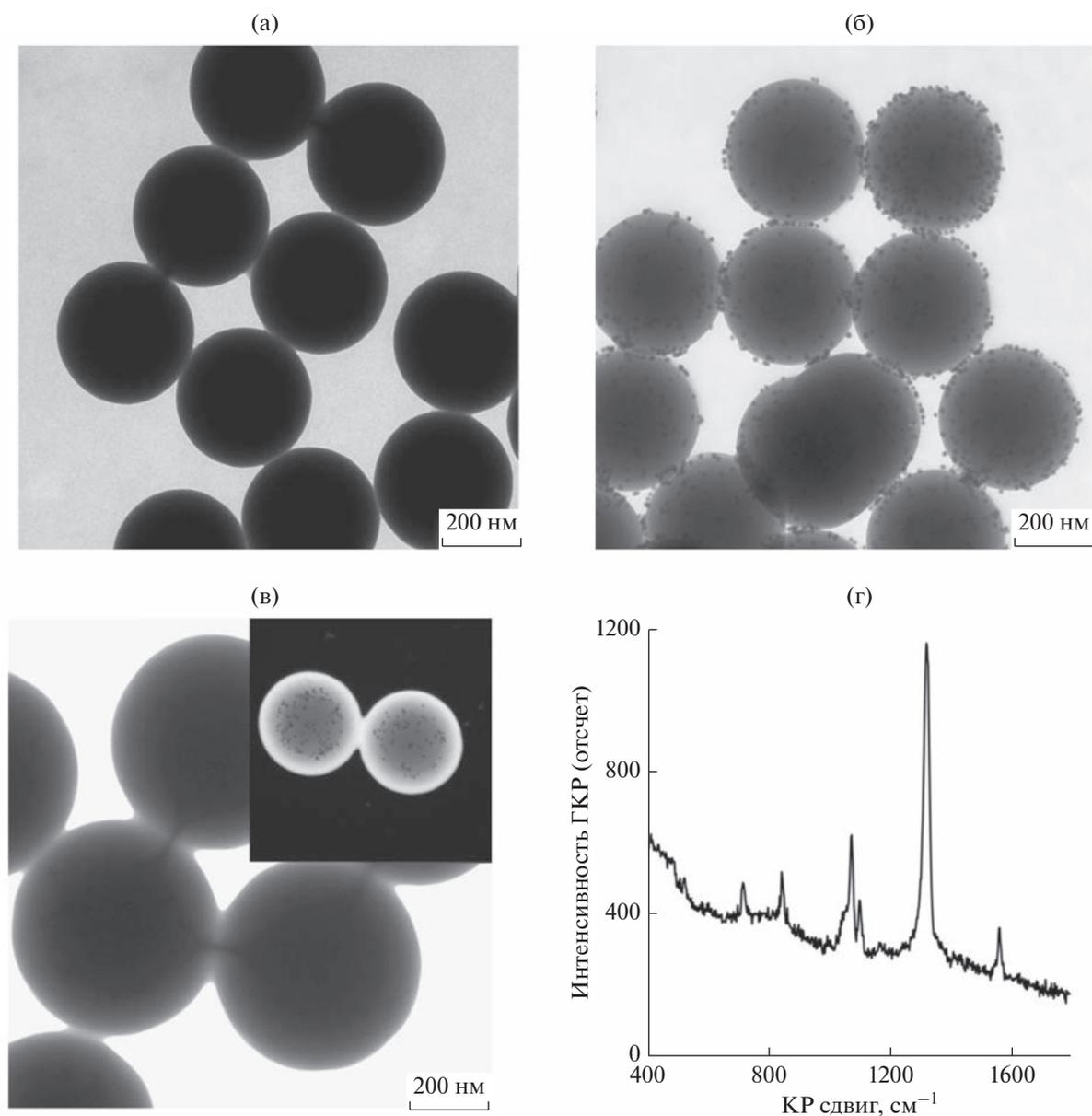


Рис. 6. Типичные электронно-микроскопические изображения 300 нм силикатных частиц, используемых в качестве ядер для синтеза композитных частиц (а), силикатных наночастиц с адсорбированными ГКР метками (б), и покрытых дополнительным слоем кремнезема композитных частиц (в). На вставке показано изображение в режиме рассеяния электронов, которое позволяет визуализировать ГКР метки внутри кремнеземной матрицы. Масштабный отрезок на всех ПЭМ изображениях равен 200 нм. (г) Спектр гигантского комбинационного рассеяния от коллоида композитных наночастиц.

ФИТЦ равна 0.27 мкг/мл. Учитывая молярную массу ФИТЦ, равную 389 г/моль, числовая концентрация молекул красителя равна 4.16×10^{14} шт./мл. Таким образом, на одну частицу приходится около 5600 молекул красителя. Если предположить равномерное распределение молекул красителя в 40-нанометровой оболочке, то среднее межмолекулярное расстояние будет равно около 14 нм. При таких расстояниях эффект концентрацион-

ного тушения флуоресценции маловероятен. Это подтверждается наблюдаемым спектром флуоресценции наночастиц (рис. 5б), который точно соответствует спектру молекулярного красителя, как по положению, так и по интенсивности. Следует также отметить, что яркость единичной метки (частицы с инкорпорированными молекулами красителя) достаточна для визуализации единичных частиц. В качестве примера на рис. 10 в При-

ложении показано конфокальное флуоресцентное микроскопическое изображение клетки HeLa, инкубированной с флуоресцентными наночастицами. Существенным препятствием на пути использования органических красителей в методике флуоресцентной микроскопии является фотообесцвечивание. В настоящее время считается, что основной механизм фотообесцвечивания заключается в фотохимической реакции с синглетным кислородом [34]. С этой точки зрения включение флуоресцентных красителей в кремнеземную матрицу должно повышать их фотостабильность. Для проверки этого предположения мы провели измерение интенсивности флуоресценции от 1 мМ раствора ФИТЦ и кремнеземных частиц с инкорпорированным красителем при постоянном облучении в течение 300 с. Облучение проводили с использованием флуоресцентного микроскопа Leica DMI 3000-B с использованием 40× объектива и синего светофильтра (средняя длина волны 480 нм). Через каждые 15 с проводилось фотографирование флуоресценции с постоянной экспозицией и диафрагмой. Далее средняя интенсивность пикселей на изображении оцифровывалась с помощью программы ImageJ и нормировалась на максимальную интенсивность в начальный момент времени. На рис. 5в в верхнем ряду показаны серии изображений флуоресценции ФИТЦ и кремнеземных наночастиц (и их агрегатов), полученные в течение 75 с облучения. Очевидно практически полное фотообесцвечивание красителя в растворенном состоянии, в то время как при включении ФИТЦ в кремнеземную матрицу интенсивность флуоресценции сокращается не более чем на 15% за 75 с облучения. На рис. 5в также представлена динамика фотообесцвечивания при облучении в течение 300 с. Треугольниками показаны данные для раствора ФИТЦ, кружками для наночастиц и их агрегатов. Определенная как тангенс угла наклона кривой в нулевой точке, скорость фотообесцвечивания сокращалась в пять раз при включении красителя в кремнеземную матрицу.

Другим примером эффективной встройки функциональных объектов внутрь силикатной матрицы служит получение наночастиц с инкорпорированными ГКР-метками. ГКР-метки состоят из металлических наночастиц с адсорбированными молекулами с высоким сечением комбинационного рассеяния. В нашей работе мы использовали 13 нм золотые наночастицы с адсорбированными молекулами нитробензентиола. Данные ГКР-метки были адсорбированы на силикатные частицы перед 4 шагом доращивания.

На рис. 6 представлены ПЭМ фотографии 300 нм силикатных сфер, используемых в качестве ядер (панель (а)), тех же сфер, после адсорбции ГКР-меток (панель (б)) и после доращивания дополнительной силикатной оболочки

(панель (в)). Частицы сохраняют монодисперсность и коллоидную стабильность на всех этапах получения композитного образца. В результате ГКР-метки инкорпорированы внутрь силикатной частицы, а толщина вторичной силикатной оболочки составляет около 100 нм. Следует отметить, что из-за большой толщины оболочки золотые частицы внутри кремнезема не видны на обычном ПЭМ изображении. Однако, при использовании режима рассеянных электронов и фильтра по энергии рассеяния, соответствующего кремнию, ГКР-метки могут быть легко визуализированы (см. вставку на панели (в)). На рис. 6г показаны спектры ГКР полученного коллоида композитных частиц. В соответствии с нашими предыдущими измерениями [35], в спектрах ГКР для всех образцов преобладают пики нитробензола: π (CC) при 723 см^{-1} , π (CH) при 854 см^{-1} , ν (CS) при 1081 см^{-1} , δ (CH) при 1110 см^{-1} , ν (NO₂) при 1343 см^{-1} и ν (CC) при 1569 см^{-1} с наиболее интенсивным пиком на 1343 см^{-1} , связанным с вибрацией нитрогруппы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе был использован метод последовательного доращивания силикатных частиц, получаемых гидролитической конденсацией тетраэтилортосиликата в спирто-водной среде с использованием щелочного катализатора, для получения частиц большого диаметра (до 3 мкм). Ключевым моментом является создание условий направленной гидролитической конденсации тетраэтилортосиликата на поверхности “зародышей” за счет варьирования концентрации частиц, уменьшения скорости добавления прекурсора и очистки от вторичных зародышей путем центрифугирования/рассеивания образца. Данная методика позволяет получать частицы с размером в диапазоне от 50 нм до 3 мкм. Размер получаемых частиц контролируется числом шагов доращивания и количеством добавляемого тетраэтилортосиликата. Полученные образцы были охарактеризованы методами просвечивающей электронной микроскопии, спектротурбидиметрии и динамического светорассеяния.

Синтез монодисперсных силикатных частиц в широком диапазоне размеров является не единственным преимуществом многостадийной методики доращивания. Показано, что разработанный подход позволяет получать функциональные наночастицы за счет включения в состав флуоресцентных молекул и ГКР-меток без изменения коллоидной стабильности и монодисперсности образца. Мы полагаем, что полученные наночастицы могут найти применения в различных областях, включая фотонику и биомедицину.

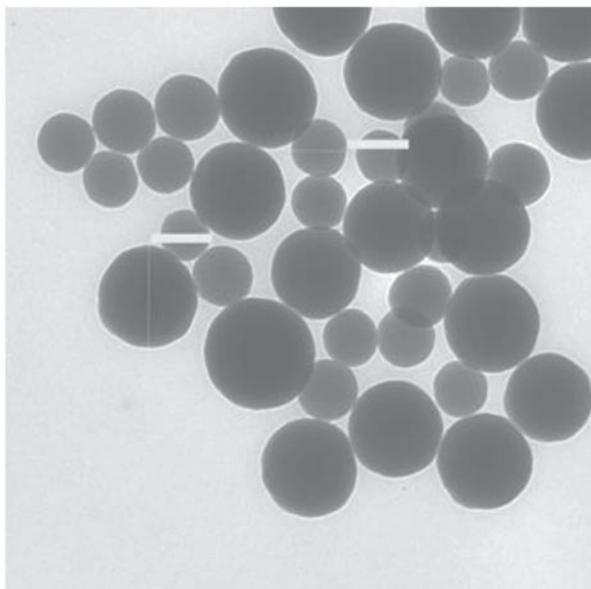


Рис. 7. Электронно-микроскопическое изображение кремнеземных наночастиц, полученных методом Штобера. Состав реакционной смеси 30 мл этанола, 1.5 мл аммиака, 0.75 мл ТЭОС.

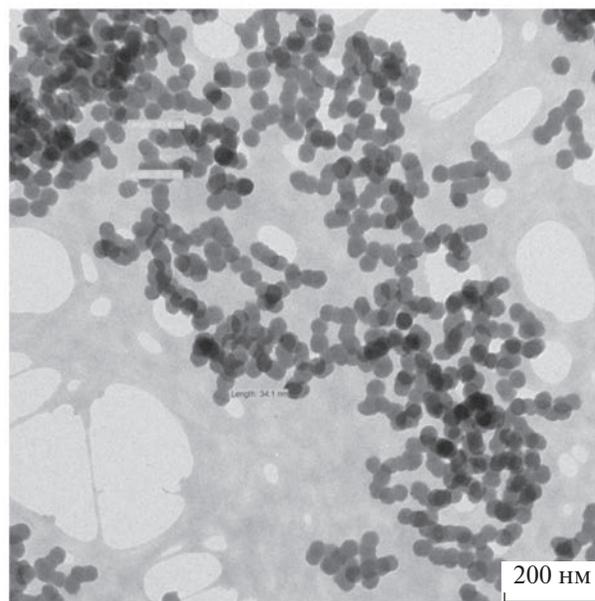


Рис. 8. Электронно-микроскопическое изображение агрегированных кремнеземных “зародышей”, получаемых при одномоментном добавлении ТЭОС в реакционный раствор.

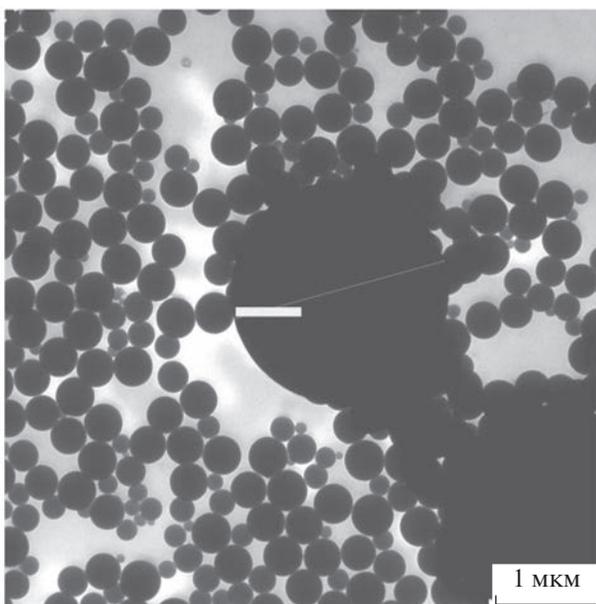


Рис. 9. Электронно-микроскопическое изображение кремнеземных частиц, полученных на 8 шаге перероста в неоптимальных условиях и без отмывки от вторичных частиц.

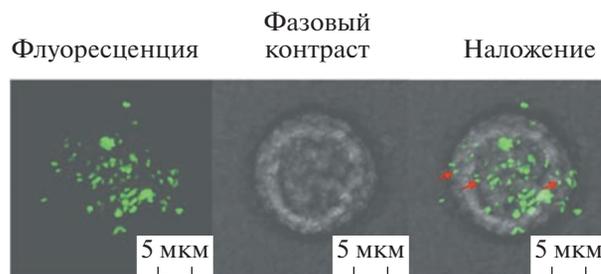


Рис. 10. Флуоресцентное и фазово-контрастное изображения и их наложение, полученные для клетки HeLa после инкубации с флуоресцирующими силикатными наночастицами. Стрелками показано изображение единичных частиц.

линией HeLa и Широкова Александра Александровича за проведение эксперимента по конфокальной лазерной микроскопии.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nayl A.A., Abd-Elhamid A.I., Bräse S. Recent progress in the applications of silica-based nanoparticles // RSC Adv. 2022. V. 12. P. 13706–13726.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

БЛАГОДАРНОСТИ

Коллектив авторов благодарит Пылаева Тимофея Евгеньевича за помощь в эксперименте с клеточной

2. Yang Y., Zhang M., Song H., Yu Ch. Silica-based nanoparticles for biomedical applications: From nano-carriers to biomodulators // *Acc. Chem. Res.* 2020. V. 53. P. 1545–1556.
3. Ji X., Wang H., Song B., Chu B., He Y. Silicon nanomaterials for biosensing and bioimaging analysis // *Front. Chem.* 2018. V. 6. № 38.
4. da Cunha T., Maulu A., Guillot J., Fleming Y., Duez B., Lenoble D., Arl D. Design of silica nanoparticles-supported metal catalyst by wet impregnation with catalytic performance for tuning carbon nanotubes growth // *Catalysts*. 2021. V. 11. № 8. P. 986.
5. Akhter F., Rao A.A., Abbasi M.N. et al. A comprehensive review of synthesis, applications and future prospects for silica nanoparticles (SNPs) // *Silicon*. 2022. V. 14. P. 8295–8310.
6. Hao T., Wang Y., Liu Zh. et al. Emerging applications of silica nanoparticles as multifunctional modifiers for high performance polyester composites // *Nanomaterials*. 2021. V. 11. № 11. P. 2810.
7. Zaytsev V., Ermatov, Fedorov F.S. et al. Design of an artificial opal/photonic crystal interface for alcohol intoxication assessment: Capillary condensation in pores and photonic materials work together // *Anal. Chem.* 2022. V. 94. № 36. P. 12305–12313.
8. Wei M.-X., Liu Ch.-H., Lee H. et al. Synthesis of high-performance photonic crystal film for SERS applications via drop-coating method // *Coatings*. 2020. V. 10. № 7. P. 679.
9. Furumi S. Self-assembled organic and polymer photonic crystals for laser applications // *Polymer Journal*. 2013. V. 45. № 6. P. 579–593.
10. García-Santamaría F., Salgueiriño-Maceira V., López C., Liz-Marzán L.M. Synthetic opals based on silica-coated gold nanoparticles // *Langmuir*. 2002. V. 18. № 11. P. 4519–4522.
11. Khanadeev V.A., Khlebtsov B.N., Khlebtsov N.G. Optical properties of gold nanoshells on monodisperse silica cores: Experiment and simulations // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. 2017. V. 187. P. 1–9.
12. Stober W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1986. V. 26. № 1. P. 62–69.
13. Ren G., Su H., Wang Sh. The combined method to synthesis silica nanoparticle by Stöber process // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2020. V. 96. P. 108–120.
14. F. Hu, K.D. Rasamani S.C. Abeyweera D. Zhang, Sun Y. Poly(acrylic acid) enabling the synthesis of highly uniform silica nanoparticles of sub-100 nm // *ChemNanoMat*. 2022. V. 8. Art № e202200006.
15. Pileni M.-P. The role of soft colloidal templates in controlling the size and shape of inorganic nanocrystals // *Nature Materials*. 2003. V. 2. P. 145–150.
16. Arriagada F.J., Osseo-Asare K. Synthesis of nanosize silica in a nonionic water-in-oil microemulsion: Effects of the water/surfactant molar ratio and ammonia concentration // *J. Colloid Interface Sci.* 1999. V. 211. № 2. P. 210–220.
17. Yokoi T., Sakamoto Y., Terasaki O., Kubota Y., Okubo T., Tatsumi T. Periodic arrangement of silica nanospheres assisted by amino acids // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. № 42. P. 13664–13665.
18. Wang J., Sugawara-Narutaki A., Fukao M., Yokoi T., Shimojima A., Okubo T. Two-phase synthesis of monodisperse silica nanospheres with amines or ammonia catalyst and their controlled self-assembly // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2011. V. 3. № 5. P. 1538–1544.
19. Ahmadi F., Sodagar-Taleghani A., Ebrahimnejad P. et al. A review on the latest developments of mesoporous silica nanoparticles as a promising platform for diagnosis and treatment of cancer // *International Journal of Pharmaceutics*. 2022. V. 625. P. 122099.
20. Giesche H. Synthesis of monodispersed silica powders II. Controlled growth reaction and continuous production process // *Journal of the European Ceramic Society*. 1994. V. 14. № 3. P. 205–214.
21. Hartlen D., Athanasopoulos A.P.T., Kitaev V. Facile preparation of highly monodisperse small silica spheres (15 to >200 nm) suitable for colloidal templating and formation of ordered arrays // *Langmuir*. 2008. V. 24. № 5. P. 1714–1720.
22. Bogush G.H., Tracy M.A., Zukoski C.F. Preparation of monodisperse silica particles: Control of size and mass fraction // *J. Non-Cryst. Solids*. 1988. V. 104. № 1. P. 95–106.
23. Chang S.M., Lee M., Kim W.S. Preparation of large monodispersed spherical silica particles using seed particle growth // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005. V. 286. № 2. P. 536–542.
24. Khanadeev V.A., Khlebtsov B.N., Klimova S.A., Tsvetkov M.Yu., Bagratashvili V.N., Sukhorukov G.B., Khlebtsov N.G. Large-scale high quality 2D silica crystals: a dip-drawing formation and decoration by gold nanorods for SERS analysis // *Nanotechnology*. 2014. V. 25. № 40. P. 405602.
25. Frens G. Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions // *Nature Physical Science*. 1973. V. 241. № 105. P. 20–22.
26. Weitner T., Friganović T., Šakić D. Inner filter effect correction for fluorescence measurements in microplates using variable vertical axis focus // *Anal. Chem.* 2022. V. 94. № 19. P. 7107–7114.
27. Wan Y., Yu S.H. Polyelectrolyte controlled large-scale synthesis of hollow silica spheres with tunable sizes and wall thicknesses // *J. Phys. Chem. C*. 2008. V. 112. № 10. P. 3641–3647.
28. Ван де Хюлст Г. Рассеяние света малыми частицами. М.: ИЛ, 1961.
29. Кленин В.И., Щеголев С.Ю., Лаврушин В.И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1977.
30. Khlebtsov B.N., Khanadeev V.A., Khlebtsov N.G. Determination of the size, concentration, and refractive index of silica nanoparticles from turbidity spectra // *Langmuir*. 2008. V. 24. № 16. P. 8964–8970.

31. *Berne B.J., Pecora R.* Dynamic Light Scattering with Application to Chemistry, Biology, and Physics. Mineola NY: Dover Publ., 2002.
32. *Chen L., Liang J.* An overview of functional nanoparticles as novel emerging antiviral therapeutic agents // Materials Science and Engineering C. 2020. V. 112. P. 110924.
33. *Khlebtsov B., Panfilova E., Khanadeev V., Bibikova O., Terentyuk G., Ivanov A., Rumyantseva V., Shilov I., Ryabova A., Loshchenov V., Khlebtsov N.G.* Nanocomposites containing silica-coated gold–silver nanocages and YB–2,4-dimethoxyhematoporphyrin: Multifunctional capability of IR-luminescence detection, photosensitization, and photothermolysis // ACS Nano. 2011. V. 5. № 9. P. 7077–7089.
34. *Demchenko A.P.* Photobleaching of organic fluorophores: Quantitative characterization, mechanisms, protection // Methods and Applications in Fluorescence 2020. V. 8. № 2. P. 022001.
35. *Khlebtsov B.N., Bratashov D.N., Khlebtsov N.G.* Tip-functionalized Au@Ag nanorods as ultrabright surface-enhanced Raman scattering probes for bioimaging in off-resonance mode // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. № 31. P. 117983–17993.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ВЗРЫВ АЭРОЗОЛЕЙ. К 115-ЛЕТИЮ ТУНГУССКОГО МЕТЕОРИТА

© 2023 г. А. А. Кириш*

*Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия*

**e-mail: aa-kirsh@yandex.ru*

Поступила в редакцию 17.02.2023 г.

После доработки 20.03.2023 г.

Принята к публикации 03.04.2023 г.

Предложена гипотеза, согласно которой сохранившиеся следы воздействия на природу при взрыве Тунгусского метеорита являются следствием электрических разрядов в облаке твердых частиц, которые при движении с космической скоростью в верхних слоях атмосферы нагрелись до высокой температуры и вследствие термоэлектронной эмиссии приобрели большие положительные заряды, а выделившиеся термоэлектроны присоединились к молекулам воздуха и отстали от заряженных частиц. В результате разделения зарядов в облаке произошли мощные разряды, аналогичные горизонтальным молниям в облаках. Обсуждаются последствия разрядов в облаке высокозаряженных твердых частиц, вызвавших появление ионизирующего излучения.

DOI: 10.31857/S0023291223600104, EDN: ZOQYYK

ВВЕДЕНИЕ

Летом 1908 г. произошло событие планетарного масштаба, которое в то время не было исследовано, хотя магнитную бурю зарегистрировали во всем мире. Научные сообщества не успели среагировать, поскольку вскоре началась первая мировая война. Но на это событие, называемое в современной литературе Тунгусским метеоритом (ТМ) или Тунгусским феноменом, обратили внимание позже в связи с испытаниями атомных бомб в верхних слоях атмосферы, поскольку масштабы воздействия на природу были сопоставимы. И, более того, многие последствия того события исследователи могли объяснить только воздействием сильного ионизирующего облучения. По сегодняшним оценкам, энергия взрыва ТМ составляла более 10^{17} Дж, или порядка 10 Мт в тротиловом эквиваленте, и общая площадь его воздействия (вывал леса и ожоги деревьев) превышала 2000 км^2 [1, с. 29]. Подобные события происходили ранее и могут повториться, и поэтому заслуживают исследования.

Напомним, что очевидцы сообщали о ярких вспышках на светлом небе и грохоте. И, поскольку по многочисленным оценкам исследователей, основной взрыв ТМ произошел на высоте более 5 км, а кратеры в районе катастрофы не были найдены, то большинство исследователей считают, что имела место скорее кометная природа

события, а не астероидная, т.е. полагают, что траектория Земли пересеклась с траекторией кометы. Это подтверждается тем, что накануне и после катастрофы во всем мире наблюдались светлые ночи, что было вызвано рассеянием света на частицах в верхней атмосфере. В то же время имеются сомнения по поводу кометной природы ТМ. В [2] сделано предположение, что это был рыхлый метеорит с очень малой плотностью, и что при соприкосновении с земной атмосферой он мог диспергироваться. С этим трудно согласиться. Невозможно за доли секунды распылить многотонный астероид настолько “тщательно”, чтобы в облаке сохранились частицы микронных размеров, которые были обнаружены участниками многочисленных экспедиций в районе эпицентра взрыва ТМ. Однако само присутствие в облаке ТМ мелких взвешенных частиц является доказанным [1, с. 165]. Они влетели в атмосферу Земли с космической скоростью и, следовательно, нагрелись при трении о воздух, а в результате термоэлектронной эмиссии должны были стать высокозаряженными, поэтому имеющиеся факты необходимо объяснять с учетом их влияния.

Аномальное поведение коллектива высокозаряженных аэрозолей было обнаружено экспериментально в 1970-х гг. в Карповском физико-химическом институте, а некоторые свойства таких частиц и метод их получения впервые были опубликованы

в [3]. Подробно о свойствах коллектива высокозаряженных частиц в воздухе сообщается в [4, 5].

ПРЕДЕЛЬНАЯ ВЕЛИЧИНА ЗАРЯДОВ ВЗВЕШЕННЫХ В ВОЗДУХЕ ЧАСТИЦ

Участники нескольких экспедиций в район эпицентра взрыва ТМ представили образцы частиц взвешенного химического состава размером от 10 до 100 мкм, хотя, безусловно, там должны были присутствовать и более мелкие частицы. Эти микронные частицы являются одними из немногих основных вещественных доказательств. Они твердые, сферической формы, с гладкой поверхностью. Их гладкая поверхность свидетельствует о том, что они были оплавлены при высокой температуре. Нагрев частиц произошел в результате трения о воздух. При этом в результате эмиссии электронов частицы оказались положительно заряженными. О том, что они были заряжены, свидетельствует форма некоторых гранул, похожих на гантель. Н.В. Васильев назвал их похожими на капли, имея в виду отклонение их формы от сферической формы [1, с. 174]. А это значит, что они готовы были разделиться под действием собственного заряда. В этом случае предельный заряд q_{\max} капли с радиусом r соответствует величине, оцениваемой по формуле Релея

$$q_{\max}^2 = 16\pi\sigma r^3, \quad (1)$$

где σ — поверхностное натяжение жидкости, в данном случае расплава. Эта формула была экспериментально подтверждена для монодисперсных капелек на воздухе при нормальных условиях [4]. Причем было показано, что в некоторых случаях одноименно предельно заряженные капельки в субмикронном диапазоне размеров не рассеиваются, а их аномальное поведение объясняется большой напряженностью электрического поля около поверхности частиц $E > 3.3 \times 10^3$ ед. CGSE ($E \approx 10^6$ В/см), при которой электроны не присоединяются к молекулам газа, и такая оболочка около частиц, по-видимому, и определяет поведение и свойства частиц в коллективе [4, 5]. Для капли из тугоплавких веществ космического происхождения поверхностное натяжение расплава более, чем на два порядка выше, чем для обычных жидкостей, поэтому можно ожидать еще большего заряда и большей напряженности поля. А если учесть, что еще в 1960-х гг. в лабораторных опытах было обнаружено, что уже при скорости 7 км/с в разреженном азоте (2 мм рт. ст.) частицы не успевали расплавиться и заряжались до зарядов, превышающих релеевские [6], то можно предполо-

жить, что то же самое, по-видимому, произошло и с частицами ТМ. Около твердых, предельно заряженных, не успевших расплавиться частиц напряженность электрического поля еще более, чем на порядок больше, чем у расплавленных. А, поскольку частицы двигались в воздушной атмосфере с космической скоростью, то вылетевшие термоэлектроны должны были отстать от частиц. В этом случае величина максимального заряда q_{\max} твердых частиц определяется предельной напряженностью поля E_0 на поверхности частицы радиусом r , которая оценивается из условия

$$E_0^2/8\pi \leq P, \quad (2)$$

где P — прочность частицы, которая для большинства материалов составляет $P \leq 10^{10}$ дин/см², откуда получаем электрическое поле на поверхности частицы, равное $E_0 \leq 5 \times 10^5$ ед. CGSE ($E = 1.5 \times 10^8$ В/см). При таких значениях E около поверхности твердых частиц энергия электронов может быть столь высока, что именно они могут явиться причиной появления жесткого излучения. Изменение энергии электрона при перемещении в поле около частицы с радиусом r на расстоянии порядка средней длины свободного пробега λ электрона в воздухе равно:

$$\Delta W = eq_{\max} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r + \lambda} \right), \quad (3)$$

откуда находим, что энергия электронов около частиц диаметром $2r = 10$ мкм для $\lambda \approx 0.4$ мкм (при нормальных условиях) [7, с. 27] равна примерно $W \approx 8.8 \times 10^{-9}$ эрг (или 5.5 КэВ), что соответствует жесткому рентгеновскому излучению. В области взрыва на высоте 5 км радиация должна возрасти. Поглощение в воздухе рентгеновского излучения явилось причиной мгновенного нагрева плотного приземного слоя, вызвавшего специфические ожоги деревьев. О горячих потоках воздуха сообщали очевидцы из ближайшего к эпицентру взрыва населенного пункта (поселок Ванавара) [1, с. 79].

Таким образом, основой предлагаемого объяснения природы ТМ является утверждение о разделении зарядов в облаке твердых частиц с последующими очень мощными электрическими разрядами (т.е. по своей природе явление ТМ аналогично молниям в облаках, состоящих из заряженных капелек воды). О разделении зарядов и появлении молний при извержении вулканов вследствие эмиссии электронов из горячих аэрозольных частиц, не самых термостойких, подробно сообщалось ранее в [8]. Добавим, что по сообщениям очевидцев раз-

ряды ТМ были видны в виде длинных ярких полос на фоне светлого неба, похожих на обычные горизонтальные молнии. Кроме того, они слышали несколько взрывов, что свидетельствовало о неравномерном распределении зарядов в летящем облаке частиц. Это подтверждается неравномерным воздействием на растительность по площади эпицентра взрыва. О следах электрических разрядов свидетельствуют характерные ожоги деревьев в виде длинных лентовидных поражений стволов, что отличается от обугливания при обычном пожаре. Отмечается, что деревья были поражены мгновенным действием молний или раскаленных газов, которое, однако, не вызвало большого лесного пожара [1, с. 144–146]. Предполагалось также, что нарушение магнитных свойств местных почв и горных пород вызвано электрическим разрядом. Проявления электрических зарядов во время взрыва инициировали даже гипотезу о том, что ТМ являлся гигантской шаровой молнией (хотя авторы и не знали, что это такое). В то же время ближайшим аналогом геомагнитного эффекта тунгусского взрыва служат геомагнитные возмущения при высотных ядерных взрывах [1, с. 249].

Таким образом, кроме следов электрических разрядов имеются и следы, существование которых можно объяснить только, если признать возникновение мощного ионизирующего излучения в момент взрыва ТМ. К ним относятся сохранившиеся до наших дней следы на камнях, образовавшиеся вследствие термо-люминесценции, возникающей после облучения ионизирующей радиацией [1, с. 140], а также экологические аномалии типа “трех-хвойности” и другие изменения наследственности [1]. Да и авторы [2] считают, что дисбаланс озона, зарегистрированный тогда по всему Земному шару, мог возникнуть только под воздействием радиации. Но следов радиоактивности обнаружить не удалось даже с помощью современных приборов. Следовательно, следы электрических разрядов и следы жесткого рентгеновского излучения есть результат сильной (предельно возможной) электризации частиц.

Вопрос о роли частиц в событиях ТМ ранее не возникал, поскольку в научной литературе доминирует представление, что предельная напряженность электрического поля в воздухе равна $E = 30$ кВ/см, и поэтому существование высокозаряженных аэрозольных частиц в воздухе невозможно [9]. Это оказалось не так. В работах [4, 5] даны ответы на эти вопросы с высокозаряженными капельками. А относительно недавно о существовании при нормальных условиях субмикронных твердых частиц золота и полистирола с более высоким значением напря-

женности электрического поля до $E = 5 \times 10^6$ В/см сообщалось в [10]. Кстати, примером высокозаряженных крупных тел являются тектиты — сантиметрового размера шарики с явно взвешенным составом, с оплавленной поверхностью, а иногда и с явно выраженной гангальной формой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Целью данного сообщения было предложить гипотезу, согласно которой сохранившиеся следы воздействия на природу при взрыве Тунгусского метеорита являются следствием электрических разрядов в облаке твердых частиц, которые при движении с космической скоростью в верхних слоях атмосферы нагрелись и приобрели большие положительные заряды, а выделившиеся термоэлектроны присоединились к молекулам воздуха и отстали от заряженных частиц (в результате разделения зарядов в облаке произошли мощные разряды, аналогичные горизонтальным молниям в облаках). В заключение подчеркнем, что события, аналогичные ТМ, случались и раньше. Похожие частицы взвешенного происхождения, относящиеся к данному [11] и другому периоду, в большом количестве находят во льдах Гренландии и Антарктиды. Современное состояние проблемы защиты Земли от малых космических тел (размером до 1 км) дано в обзоре [12]. Отметим также, что вызывает удивление, что исследователи, занимавшиеся с 1960-х гг. проблемой космических коллоидных двигателей и моделированием микрометеоров, не оставили свои комментарии по поводу ТМ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Васильев Н.В.* Тунгусский метеорит. Космический феномен лета 1908 г. М.: “Русская панорама”, 2004. 372 С., ISBN 5-931165-106-3.
2. *Turco R.P., Toon O.B., Parc C., Whitten R.C., Pollack J.B., Noerdlinger P.* An analysis of the physical, chemical, optical and historical impacts of the 1908 Tunguska meteor fall // *Icarus*. 1982. V. 50. № 1. P. 1–52. [https://doi.org/10.1016/0019-1035\(82\)90096-3](https://doi.org/10.1016/0019-1035(82)90096-3)
3. *Kirsch A.A., Kravtsov A.K.* Study of submicron monodisperse droplets generation by electrostatic atomization // *Abstract Book AAAR'90*. 7. С. 2. P. 192.
4. *Кирш А.А.* Высокозаряженные аэрозоли // *Коллоид. журн.* 2022. Т. 84. № 1. С. 42–48.
5. *Кирш А.А.* Электрогидродинамическое получение монодисперсных субмикронных аэрозолей // *Коллоид. журн.* 2017. Т. 79. № 1. С. 44–59.

6. *Slattery J.C., Friichtenicht J.F., Hamermesh B.* Interaction of micrometeorites with gaseous targets // *AIAA J.* 1964. V. 2. № 3. P. 543–548.
<https://doi.org/10.2514/3.2360>
7. *Базелян Э.М., Райзер Ю.П.* Искровой разряд. М.: Мир, 1997.
8. *Адамчук Ю.В., Титов В.В.* Электрические процессы и образование молний в вулканическом аэрозоле // Препринт Института атомной энергии им. И.В. Курчатова, ИАЭ-4016/1. М.: ИАЭ, 1984.
9. *Стаханов И.П.* О физической природе шаровой молнии. М.: Научный мир, 1996.
10. *Kim D.S., Lee D.S., Woo C.G., Choi M.* Control of nanoparticle charge via condensation magnification // *J. Aerosol Sci.* 2006. V. 37. №. 12. P. 1876–1882.
<https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2006.08.003>
11. *Ganapathy R.* // The Tunguska explosion of 1908: Discovery of the meteoritic debris near the explosion site and the South Pole // *Science.* 1983. V. 220. № 4602. P. 1158–1161.
<https://doi.org/10.1126/science.220.4602.1158>
12. *Александров П.А., Горев В.В.* Космическая защита Земли: первый эксперимент // Препринт ИППФ НАН РА, Ереван, 2014, ISBN 978-99941-2-948-5.

УДК 541.182.213

КОММЕНТАРИИ К СТАТЬЕ А. А. КИРША “ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ВЗРЫВ АЭРОЗОЛЕЙ. К 115-ЛЕТИЮ ТУНГУССКОГО МЕТЕОРИТА”

© 2023 г. В. А. Загайнов*

Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”,
Каширское шоссе, д. 31, Москва, 115409 Россия

*e-mail: vzagaynov@yandex.ru

Поступила в редакцию 23.04.2023 г.

После доработки 23.04.2023 г.

Принята к публикации 23.04.2023 г.

DOI: 10.31857/S0023291223600268, EDN: ZQJDBV

Представленная здесь статья А.А. Кирша [1] может вызвать неоднозначное к ней отношение. Дело в том, что этой проблеме за 115 лет было посвящено множество научных исследований и публикаций, часть из которых приведена автором. При этом остается неясным, был ли это действительно тунгусский метеорит (ТМ), комета или какое-то иное небесное тело. Те экспедиции, которые были направлены туда после взрыва, не обнаружили следов большого метеорита, который мог взорваться в том месте, были обнаружены только следы и последствия взрыва. Это и послужило различным версиям о том, что произошло на месте выделения большого количества энергии. Выделение этой энергии могло быть вследствие возникновения химических реакций с выделением энергии по форме цепных реакций, либо выделением этой энергии на некотором коротком промежутке времени при пролете некоторого небесного тела, которое полностью исчезло, оставив только некоторые частицы, размер которых соответствует масштабу десятков микрометров и меньше. В силу этого та версия, которая предлагается и оценивается в предлагаемой статье, вполне оправдана. В то же время то, что представлено в статье, оставляет впечатление недосказанности. Автор статьи достаточно подробно исследует процессы, которые способствуют накоплению энергии в системе небесных частиц, ворвавшихся в земную атмосферу. На основе формулы Релея, которая была проверена экспериментально, в том числе и автором, и с помощью которой был определен максимальный заряд и накопление энергии отдельными частицами, была оценена удельная энергия, которую накапливают эти частицы. Движение таких частиц в среде приводит к появлению жесткого

излучения, которое может привести к другим побочным эффектам в окружающей атмосфере. При этом следует понять, почему возможна такая высокая напряженность электрического поля, если разряды происходят при напряженностях на два-три порядка ниже. Возможно, что это следствие коллективных взаимодействий и неравновесности протекающих процессов. Читатель этой публикации ждет объяснение того, как эта энергия выделяется над поверхностью земли и в какой форме. Ему интересно, как протекают процессы в целом в системе сильно заряженных частиц, газовых ионов и электронов. Для того, чтобы ответить на эти вопросы, необходимо решать задачи гораздо более сложного характера — коллективных взаимодействий заряженных частиц, обладающих различной массой. Кроме этого, следует решить задачу аэродинамики — движения системы частиц в атмосфере. В конечном итоге, это задача описания процессов в слабо ионизированной плазме. Решение такой задачи, к сожалению, не представлено в статье. Работа дает детальное описание накопления энергии, по сути дела — это начальная фаза того процесса, который привел к взрыву ТМ. Ценность статьи сводится к тому, что она дает версию взрыва ТМ, как процессов, происходящих в аэродисперсной системе. Остается надеяться, что эта статья станет инициатором работы, которая дала бы однозначное представление о том, что же произошло в Сибири более ста лет тому назад.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кирш А.А. Электрический взрыв аэрозолей. К 115-летию тунгусского метеорита // Коллоид. журн. 2023. Т. 85. № 3. С. 390–393.

УДК 541.182.213

КОММЕНТАРИИ К СТАТЬЕ А. А. КИРША “ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ВЗРЫВ АЭРОЗОЛЕЙ. К 115-ЛЕТИЮ ТУНГУССКОГО МЕТЕОРИТА”

© 2023 г. В. Б. Световой*

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

**e-mail: svetovoy@yandex.ru*

Поступила в редакцию 24.04.2023 г.

После доработки 24.04.2023 г.

Принята к публикации 24.04.2023 г.

DOI: 10.31857/S002329122360027X, EDN: ZQKWBT

Уже больше ста лет люди пытаются разгадать загадку Тунгусского метеорита (ТМ) и понять, что это было за явление. Важность этой загадки не столько в объяснении конкретного явления, сколько в осознании класса крупномасштабных событий, с которым может столкнуться человечество. За это время было предложено огромное количество гипотез, но ни одна из них не позволяет удовлетворительно объяснить информацию, собранную о ТМ.

В статье А.А. Кирша [1] предложена интригующая гипотеза, которая претендует на объяснение ключевых эффектов, связанных с ТМ. В основе гипотезы лежит хорошо установленный факт о выпадении на поверхность мелкодисперсных частиц. Обнаружение таких же частиц, относящихся к тому же периоду времени, в Антарктиде и во льдах вблизи Северного полюса [2] говорит о том, что само событие произошло в стратосфере. Идея новой гипотезы состоит в том, что в атмосферу Земли сразу попали движущиеся с космическими скоростями мелкодисперсные твердые частицы, которые не являются результатом распада некоторого крупного тела в атмосфере. Автор впервые обращает внимание на то, что такие частицы могут накапливать значительный положительный заряд, а отрицательные заряды, образованные в результате термоэмиссии, отстали от частиц и привели к разделению зарядов. При этом электрическое поле у поверхности частиц может существенно превосходить поле пробоя. Существование столь сильных полей объясняется тем, что поле пробоя является предельным для макроскопических тел, но не для микрочастиц [3]. Это критическое утверждение, которое до некоторой степени подтверждается экспериментами с наночастицами [4]. Из-за важности вопроса, на мой взгляд,

необходима более детальная теоретическая проработка вопроса о предельных электрических полях между заряженными аэрозольными частицами. С учетом ионизации атмосферы такая задача имеет общие черты с распределением электрического поля для коллоидных частиц в электролитах.

Сильным аргументом в пользу больших зарядов на твердых аэрозольных частицах и разделения зарядов в облаке частиц служит известное явление вулканических молний. Хотя частицы вулканического пепла движутся с заметно меньшими скоростями, они накапливают заряды, достаточные для мощной электрической активности. Экспериментальное моделирование движения микрочастиц с высокими скоростями в разряженной атмосфере проводилось в работе [5], где основное внимание уделялось коэффициентам сопротивления и передачи тепла, но заряды частиц не принимались во внимание. Для подтверждения гипотезы А.А. Кирша теоретическое и экспериментальное исследование процесса формирования заряда на отдельных частицах было бы уместно.

Можно согласиться с автором, что превратить многотонный астероид в облако микрочастиц за короткий интервал времени не представляется возможным. Это хорошо объясняется в работе [6], где приводятся также детальные ссылки по данному вопросу. С другой стороны, автор утверждает, что кометная гипотеза является сомнительной, но не приводит ни аргументов, ни ссылок в подтверждение этого утверждения. В любом случае хотелось бы понять, откуда взялось облако твердых микрочастиц с высокой температурой плавления. Какие известные взрывные объекты могут обеспечить такое облако? Этот важный вопрос остался за рамками обсуждаемой статьи.

Ионизирующая радиация, которая возникает при движении заряженного облака, несомненно, может объяснить дисбаланс озона [5], который наблюдался в течение нескольких лет после взрыва ТМ. Однако представляется маловероятным, что “следы на камнях, образовавшиеся вследствие термолюминесценции, возникающей после облучения ионизирующей радиацией”, и экологические аномалии могли быть оставлены рентгеновским излучением с энергией около 5.5 кэВ. Такое излучение имеет коэффициент затухания в воздухе $30 \text{ см}^2/\text{г}$ и полностью поглощается на расстоянии от источника около 3 метров. Возможно, что поглощение рентгеновского излучения воздухом сопровождается переизлучением более длинных волн, но такие волны также будут быстро поглощаться в атмосфере.

В заключение хотелось бы подчеркнуть, что гипотеза, высказанная в статье, представляется весьма интересной и имеет смысл исследовать ее более детально.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kurui A.A.* Электрический взрыв аэрозолей. К 115-летию тунгусского метеорита // Коллоид. журн. 2023. Т. 85. № 3. С. 390–393.
2. *Ganapathy R.* The Tunguska explosion of 1908: Discovery of the meteoritic debris near the explosion site and the South Pole // Science. 1983. V. 220. № 4602. P. 1158–1161.
3. *Kurui A.A.* Высокочarged аэрозоли // Коллоид. журн. 2022. Т. 84. № 1. С. 42–48.
4. *Kim D.S., Lee D.S., Woo C.G., Choi M.* Control of nanoparticle charge via condensation magnification // J. Aerosol Sci. 2006. V. 37. P. 1876–1882.
5. *Slattery J.C., Frichtenich J.F., Hamermech B.* Interaction of micrometeorites with gaseous targets // AIAA J. 1964. V. 2. № 3. P. 543–548.
6. *Turco R., Toon O., Parc C., Whitten R.C., Pollack J., Norlinder P.* An analysis of the physical, chemical, optical and historical impacts of the 1908 Tunguska meteor fall // Icarus. 1982. V. 50. № 1. P. 1–52.