

ISSN 0023-2912

Том 85, Номер 6

Ноябрь - Декабрь 2023



КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ

www.sciencejourn.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 85, номер 6, 2023

Влияние старения и модификации на межфазное взаимодействие в асфальтовых вяжущих	
<i>Т. В. Дударева, И. А. Красоткина, И. В. Гордеева, В. Г. Никольский, Л. А. Горельщикова, В. Н. Гарманов</i>	717
Роль диспергированных частиц в физико-химическом поведении нанофлюидов	
<i>А. М. Емельяненко, Л. Б. Бойнович</i>	727
Влияние инертного фторполимера на равновесные и динамические гидратные характеристики мембраны МФ-4СК	
<i>Н. А. Кононенко, С. А. Шкирская, М. В. Рыбалко, Д. А. Зотова</i>	738
Изучение криоструктурирования полимерных систем. 65. Характер изменений физико-химических свойств криогелей поливинилового спирта, вызываемых действием водных растворов аминокислот общей формулы $H_2N-(CH_2)_n-COOH$	
<i>О. Ю. Колосова, А. С. Рыжова, В. П. Чернышев, В. И. Лозинский</i>	748
К реологии тиксотропных и реопексных суспензий	
<i>А. И. Левинский</i>	762
Изучение криоструктурирования полимерных систем. 66. Свойства и микроструктура криогелей поливинилового спирта, сформированных в замороженном диметилсульфоксиде с добавками мочевины и далее гидратированных замещением органической среды на воду	
<i>Д. А. Мичуров, О. Ю. Колосова, В. И. Лозинский</i>	768
Нековалентная стабилизация водорастворимого фталоцианината цинка в гидрозоле оксида графена	
<i>А. Г. Нугманова, А. И. Горшкова, А. В. Ягодин, А. А. Аверин, М. А. Калинина</i>	781
Стабилизация набухающих алюмосиликатных суспензий	
<i>К. А. Овчинников, Е. В. Подлеснова, Ф. Э. Сафаров, А. Т. Ахметов, А. В. Фахреева, Е. И. Гусарова, Н. А. Сергеева, А. Г. Телин</i>	795
Модели стабилизации заряженных частиц поверхностно-активными веществами в неполярных средах	
<i>П. С. Поповецкий</i>	806
Модификация “правила Стефана” для коэффициентов поверхностного натяжения жидкостей	
<i>В. А. Севрюгин, В. Д. Скирда</i>	818
Механохимический синтез этоксиаминогуминовых кислот и поверхностно-активные свойства их растворов на границе с воздухом	
<i>С. Л. Хилько, В. С. Шелест, М. И. Рогатко, Р. А. Макарова, Р. Г. Семенова</i>	824
Экспериментальное исследование процесса испарения капель наножидкостей на подложке под действием солнечного излучения	
<i>К. Т. Чан, А. С. Дмитриев, П. Г. Макаров, И. А. Михайлова</i>	837

УДК 691-16,691-17

ВЛИЯНИЕ СТАРЕНИЯ И МОДИФИКАЦИИ НА МЕЖФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В АСФАЛЬТОВЫХ ВЯЖУЩИХ

© 2023 г. Т. В. Дударева^{1, *}, И. А. Красоткина¹, И. В. Гордеева¹,
В. Г. Никольский¹, Л. А. Горельшева², В. Н. Гарманов²

¹Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия
²ФАУ “Российский дорожный научно-исследовательский институт”,
ул. Смольная, 2, Москва, 125493 Россия

*e-mail: yanadva@mail.ru

Поступила в редакцию 19.06.2023 г.

После доработки 18.08.2023 г.

Принята к публикации 18.08.2023 г.

В диапазоне температур -10 – 30°C исследовано влияние термоокислительного старения, частоты и деформации на межфазное взаимодействие по параметрам $K-B-G^*$ и $K-B-\delta$ в асфальтовом вяжущем и модифицированном асфальтовом вяжущем на основе битума марки БНД60/90. Наполнитель вводили в битум в соотношении 1/1 по массе. Активный порошок дискретно девулканизированной резины (АПДДР) в качестве модификатора вводился в соотношении битум/АПДДР = 87.5/12.5 по массе. Показано, что модификация АПДДР обеспечивает большую по сравнению с асфальтовым вяжущим толщину адсорбированного слоя на поверхности частиц наполнителя при различных условиях внешних воздействий, причем эта толщина зависит от последовательности введения наполнителя и АПДДР.

Ключевые слова: межфазное взаимодействие, толщина адсорбированного слоя, битум, асфальтовое вяжущее, наполнитель, модификатор

DOI: 10.31857/S0023291223600451, **EDN:** FQNNFY

ВВЕДЕНИЕ

В асфальтобетонной смеси поверхность крупного и мелкого заполнителя покрыта асфальтовым вяжущим, представляющим собой суспензию, состоящую из матричной фазы битума и тонкодисперсного минерального наполнителя, имеющего размеры частиц менее 75 мкм [1].

Для количественной оценки и сравнения способности битумного вяжущего и наполнителя к взаимодействию рассматриваются подходы, основанные на реологии [2]. Реологические свойства асфальтового вяжущего (комплексный модуль сдвига, фазовый угол и др.) в значительной степени зависят как от свойств битума, так и наполнителя [3, 4]. К увеличению комплексного модуля асфальтового вяжущего может приводить объемный вклад более жестких частиц наполнителя, физическое взаимодействие между частицами наполнителя, а также физико-химическое взаимодействие между наполнителем и битумом, которое определяется как свойствами наполнителя (кислотно-основные свойства, удельная площадь поверхности и т.п.), так и групповым химическим составом битума [5–7]. Для прогнозирования влия-

ния минерального наполнителя на жесткость асфальтового вяжущего был предложен ряд микромеханических моделей. Результаты микромеханического моделирования с использованием моделей Maron–Pierce, Lewis и Nielsen, Hashin, Christensen и Lo и других исследователей показали, что большинство моделей достаточно точно прогнозируют жесткость при низких концентрациях наполнителя [4]. Основное действие наполнителя в этих моделях заключается в повышении жесткости битума по механизму объемного армирования и, следовательно, в улучшении механических свойств асфальтобетонной смеси [8]. Однако результаты сравнения различных наполнителей показывают, что одинаковое объемное содержание имеет разный эффективный объем, что говорит о наличии межфазного взаимодействия между частицами минерального наполнителя и битумом, которое может включать абсорбцию, адсорбцию и селективную сорбцию [9, 10]. Природа взаимодействия компонент в асфальтовых вяжущих и ее влияние на реологию являются в последние годы предметом обширных исследований [6, 11–14]. Прямыми исследованиями с помощью атомно-силовой микроскопии было подтверждено, что в асфальтовых вяжущих

взаимодействие определяется адсорбцией полимерных фракций битумного вяжущего на поверхности частиц наполнителя, при этом в битумной матрице отмечено уменьшение размеров кристаллических структур (bee-like structure) [15, 16]. Для оценки влияния этого адсорбционного слоя на реологические свойства асфальтового вяжущего предложено и проанализировано несколько параметров. Наиболее широко при изучении вязкоупругости многофазных смесей используется модель эмульсии Palierne [17], которая для системы твердых частиц, диспергированных в вязкоупругой матрице, такой как система асфальтовых вяжущих, может быть представлена в виде уравнения (1):

$$K-B-G^* = \frac{(G_c^*/G_m^*) - 1}{(1.5 + G_c^*/G_m^*)\varphi}, \quad (1)$$

где параметр $K-B-G^*$ характеризует физико-химическое взаимодействие между минеральным порошком и битумом через комплексный модуль;

φ — объемная доля наполнителя; G_c^* и G_m^* значения комплексного модуля для асфальтового вяжущего и матрицы — битумного вяжущего в зависимости от частоты.

Оценка межфазного взаимодействия через фазовый угол была предложена в работах [18] (уравнение (2)) и [19] (уравнение (3)):

$$K-B-\delta = \frac{(\operatorname{tg} \delta_m / \operatorname{tg} \delta_c) - 1}{1.5\varphi}, \quad (2)$$

$$K-A-\delta = \frac{(\operatorname{tg} \delta_c / \operatorname{tg} \delta_m) - 1}{(1 - \varphi)}, \quad (3)$$

где φ — объемная доля наполнителя; $\operatorname{tg} \delta_c$ и $\operatorname{tg} \delta_m$ значения тангенса фазового угла в зависимости от частоты для асфальтового вяжущего и для матрицы — битумного вяжущего.

Чем больше значения $K-B-G^*$ и $K-B-\delta$, или чем меньше значение $K-A-\delta$, тем сильнее взаимодействие битумного вяжущего с наполнителем. Параметр взаимодействия $K-B-G^*$ рассматривают как коэффициент, увеличивающий объемную долю наполнителя (φ) до эффективной объемной доли ($\varphi_{\text{эф}}$) (минеральный порошок вместе с адсорбированным слоем матрицы), что позволяет оценить толщину адсорбированного слоя (d), зная плотность и удельную поверхность наполнителя:

$$d = \frac{\varphi_{\text{эф}} - \varphi}{\rho s}, \quad (4)$$

где $\varphi_{\text{эф}} = \varphi(K-B-G^*)$, ρ — плотность, s — удельная поверхность.

При объемной доле наполнителя меньше 0.3 температура и удельная площадь поверхности наполнителя являются основными факторами, влияю-

щими на межфазное взаимодействие между матрицей и минеральными наполнителями и толщину адсорбционного слоя. Чем выше температура, тем сильнее межфазное взаимодействие. Наполнитель с более высокой удельной поверхностью имеет более сильное межфазное взаимодействие с матрицей. Однако оценки чувствительности этих параметров к изменению температуры и частоты испытаний отличаются в работах различных авторов [20–22].

Влияние модификатора на межфазное взаимодействие битума и наполнителя представляет отдельный интерес [23, 24]. В зависимости от химической природы модификатора и наполнителя может наблюдаться конкуренция адсорбции асфальтенов битума и молекул модификатора на поверхности наполнителя. Так, в работе [25] показано, что толщина адсорбированного слоя увеличивалась при повышении температуры и снижении частоты, а также при использовании в качестве модификатора блок-сополимера стирола и бутадиена (SBS). В работе [26] значения $K-B-G^*$ для асфальтовых вяжущих, содержащих цемент, имели тенденцию к снижению с увеличением частоты.

Цель настоящей работы — исследование влияния активного порошка дискретно девулканизированной шинной резины (АПДДР), получаемого методом высокотемпературного сдвигового измельчения, на межфазное взаимодействие нефтяного окисленного битума марки БНД 60/90 и наполнителя (минерального порошка (МП) из карбонатных пород). Специфическая структура частиц АПДДР позволяет им при контакте с горячим битумом быстро распадаться на микро- и нано-фрагменты и при достаточной концентрации (вблизи порога перколяции) создавать однородную на микроуровне структуру битума [27, 28]. Таким образом, модифицированный АПДДР битум представляет собой матрицу для системы битумное вяжущее — минеральный порошок. Также ранее на основе традиционных эмпирических тестов и ротационных реологических испытаний было показано положительное влияние АПДДР на старение и релаксационные свойства битума и асфальтового вяжущего [29]. В настоящей работе оценка межфазного взаимодействия в асфальтовом вяжущем проведена при средних температурах, при которых в дорожном покрытии возникают усталостные трещины. В ходе осцилляционных испытаний (как в диапазоне линейной вязкоупругости, так и за его пределами), на примере несостаренных и RTFO-состаренных образцов были исследованы вязкоупругие свойства битума и асфальтового вяжущего, модифицированного битума и модифицированных асфальтовых вяжущих с разной последовательностью введения в битум модификатора и наполнителя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы:

1) битум марки БНД 60/90 (Б) по ГОСТ 22245 [30]: глубина проникания иглы (пенетрация) при 25°C — 63×0.1 мм; температура размягчения по кольцу и шару — 48°C; температура хрупкости по Фраасу — -18°C; плотность — 1032 кг/м³; групповой химический состав по методу жидкостно-адсорбционной хроматографии с градиентным вытеснением [31]: парафино-нафтеновые углеводороды 19%, ароматические углеводороды 33.3%, смолы 32.2%, асфальтены 15.6%;

2) наполнитель: неактивированный минеральный порошок марки МП-1 (МП) из карбонатных пород по ГОСТ Р 52129-2003 [32]; плотность 2710 кг/м³; удельная поверхность по сорбции азота (ВЕТ) 4.6 м²/г; диаметр мезопор 3.61 нм, средний размер пор 10.1–10.2 нм;

3) модификатор: активный порошок дискретно девулканизованной резины (АПДДР), полученный методом высокотемпературного сдвигового измельчения изношенных шин; параметры распределения частиц по размерам: $D_{50} = 230$ мкм, $D_{99} = 460$ мкм (по методу лазерной дифракции в водной среде по методике, описанной в работе [33]); плотность 970 кг/м³; удельная поверхность по сорбции азота (ВЕТ) 0.435 м²/г;

4) модифицированное вяжущее (МВ) состава 87.5% битум + 12.5% АПДДР по массе, объемная доля модификатора в МВ — 0.13;

5) асфальтовое вяжущее (АВ) — массовое соотношение битум : МП = 1 : 1, объемная доля наполнителя в АВ — 0.275;

6) тройные смеси битум–наполнитель–модификатор (модифицированные асфальтовые вяжущие):

- с введением модификатора после наполнителя: МАВ — массовое соотношение (битум : МП = 1 : 1) + 12.5% АПДДР по отношению к массе вяжущего, объемная доля наполнителя в МАВ — 0.25;

- с введением модификатора до наполнителя: МВА состава (битум : МП = 1 : 1) + 12.5% АПДДР по отношению к массе вяжущего, объемная доля наполнителя в МВА — 0.25.

При приготовлении образцов МВ, МАВ и МВА было использовано соотношение битум : АПДДР = 87.5 : 12.5, поскольку ранее оно было установлено как оптимальное с точки зрения улучшения реологических свойств битума во всем температурном интервале эксплуатации асфальтобетона [34].

АВ, МВ, МАВ и МВА готовили в температурно-временных условиях, приближенных к режиму приготовления асфальтобетонной смеси. Для этого в стакан с предварительно нагретым до 160°C битумом в течение приблизительно 30–60 с добавляли МП и/или АПДДР при постоянном пе-

ремешивании при скорости вращения мешалки 150–250 об./мин. При приготовлении МАВ АПДДР добавляли после введения минерального порошка, а при приготовлении МВА первым вводили АПДДР. Затем увеличивали скорость вращения мешалки до 600 об./мин и перемешивали вяжущее при температуре от 155 до 160°C в течение 2.5 мин.

Термоокислительное старение образцов выполняли по методу RTFO [35], имитирующему процесс приготовления, транспортировки и укладки асфальтобетонной смеси.

Реологические испытания выполняли для не-состаренных и RTFO-состаренных образцов на реометре динамического сдвига “MCR 702e” (“Anton Paar”) с использованием измерительной системы с параллельной геометрией пластин диаметром 8 мм; измерительный зазор во время испытаний составлял 2 мм. Расхождение измеряемых параметров от среднего значения не превышало 3–7%. Образцы отжигали в течение 8 мин при температурах 170°C (битум и МВ) и 195°C (АВ, МАВ и МВА) с последующим разливом в силиконовые формы диаметром 8 мм. Испытания образцов выполняли не ранее 15 мин и не позднее 4 ч после их приготовления. Закладку образцов в реометр и их обрезку производили при 64°C.

Для определения диапазона линейной вязкоупругости (LVE-range) образцов выполняли амплитудную развертку в диапазоне деформации (γ) от 0.01 до 30% и угловой частоте (ω) 10 рад/с при температурах -10 и 10°C.

Для получения обобщенных кривых (Master Curve) выполняли частотную развертку в диапазоне частот от 0.1 до 100 рад/с при деформации (γ) 0.05% при температурах от 30 до -10°C с шагом 10°C. Деформация 0.05% была выбрана, т.к. она находится в LVE диапазоне для всех образцов при -10°C (минимальное значение LVE диапазона в данной серии образцов при -10°C наблюдалось для АВ и составляло 0.15%). Использовали один образец, который термостатировали после достижения заданной температуры испытаний в течение 20 мин. Обобщенные кривые получали с использованием программного обеспечения RheoCompas (“Anton Paar”). В качестве опорной при построении обобщенной кривой была использована температура +10°C. Дополнительные испытания RTFO-состаренных образцов выполняли при деформации (γ) 5% при температуре 10°C в диапазоне частот от 0.1 до 50 рад/с. Деформация 5% была выбрана, т.к. она находится за пределами LVE диапазона для всех образцов при 10°C (максимальное значение наблюдалось для битума и составляло 1%).

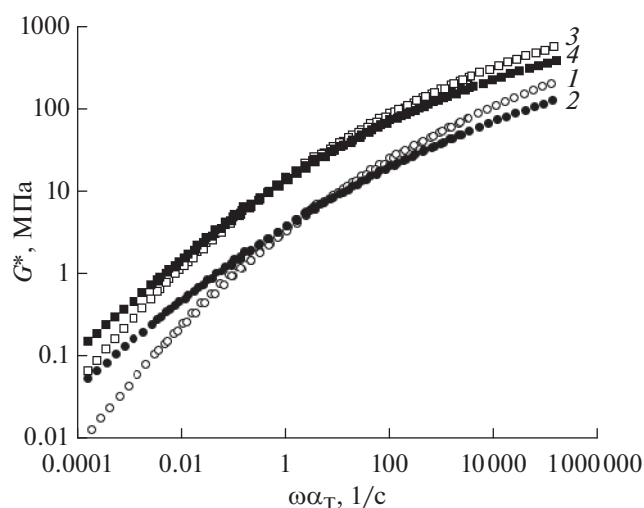


Рис. 1. Обобщенные кривые (Master Curve) зависимости комплексного модуля G^* от приведенной частоты (ωa_T) для несостаренных образцов: битум (1), MB (2); AB (3), MAB (4).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 для несостаренных образцов представлены обобщенные кривые зависимости комплексного модуля (G^*) от приведенной частоты (ωa_T), где a_T — горизонтальный shift-factor. Как можно видеть, для AB кривая зависимости G^* от приведенной частоты располагается выше кривой битума, в то время как кривая MB пересекает ее; модифицированные образцы как битума, так и асфальтового вяжущего демонстрируют повышенную жесткость при малых частотах (высоких температурах), что характерно при применении модификаторов на основе резины изношенных шин (а также ряда других модификаторов или наполнителей), и меньшую жесткость при высоких частотах (низких температурах) по сравнению с немодифицированными образцами, что коррелирует с выводами о снижении температуры стеклования и температуры растрескивания битума в результате модификации АПДДР, сделанными авторами в работе [36] при сравнительном исследовании битума и MB. Кривая MBA лежит несколько выше кривой MAB (на рис. 1 не представлена). Аналогичный характер кривых сохраняется и после RTFO старения.

На рис. 2 приведен график Van Gurp-Palmen (зависимость фазового угла от комплексного модуля), который позволяет оценить применимость принципа температурно-временной суперпозиции (temperature-time superposition — TTS) для исследованных вяжущих [36]. Как можно видеть из рис. 2а, битум демонстрирует реологически простое поведение только в температурном интервале от 10 до -10°C , и области частот менее 13 рад/с, где наблюдается удовлетворительное совмещение

кривых, полученных при этих температурах (см. рис. 2б). При более высоких температурах кривые нельзя совместить без вертикального сдвига, следовательно, для битума в данном интервале не соблюдается принцип TTS. Учитывая высокое содержание парафино-нафтяных фракций в исследуемом битуме (19%), это можно связать с изменением структуры вяжущего, связанной с формированием кристаллов парафинов. Так, ранее при исследованиях данного битума методом ДСК при $T = 288\text{ K}$ был отмечен пик, характерный для плавления кристаллов парафинов с длиной цепи порядка 16–19 единиц и энтальпией плавления ΔH порядка 8 Дж г^{-1} [37]. Такое же термореологически сложное поведение наблюдалось для всех образцов. Следует отметить, что кривые АВ лежат выше, а MB ниже кривых битума. Также можно видеть, что при повышении температуры MB и модифицированные асфальтовые вяжущие демонстрируют характерную для резино-битумных или полимербитумных вяжущих область плато [38, 39]. Однако если, по данным работы [39], при модификации СБС в количестве 4.5% плато наблюдается при фазовом угле приблизительно 65° , то модификация АПДДР снижает этот угол до 50° , что говорит о формировании трехмерной сетки во всех модифицированных образцах.

На рис. 3 представлены кривые зависимости параметров $K-B-G^*$ (а) и $K-B-\delta$ (б) от частоты (ω) при температуре 10°C для несостаренных и состаренных образцов АВ (где в качестве матрицы рассматривается битум), MAB и MBA (где в качестве матрицы рассматривается MB). Параметр взаимодействия, определяемый по комплексному модулю ($K-B-G^*$), для АВ снижается при увеличении частоты и уменьшается при старении, а для модифицированных образцов слабо зависит от частоты и также уменьшается при старении. Можно отметить, что кривая MBA (введение наполнителя после модификатора) во всем диапазоне частот лежит выше кривой АВ как до, так и после старения, что говорит об увеличении межфазного взаимодействия в результате модификации, в то время как этот эффект менее выражен для MAB. Параметр взаимодействия, определяемый по фазовому углу ($K-B-\delta$) для асфальтового вяжущего при старении уменьшается, а для MAB и MBA растет. Последнее может отражать формирование трехмерной сетки модификатора, протекающее как в процессе приготовления образцов, так и в процессе RTFO-старения. Также можно отметить, что $K-B-\delta$ для АВ практически не зависит от частоты, а для модифицированных асфальтовых вяжущих демонстрирует сильную зависимость от частоты, причем при малых частотах лежит в области отрицательных значений.

На рис. 4 представлены графики зависимости толщины адсорбированного слоя (d) от частоты и температуры для несостаренного и RTFO-соста-

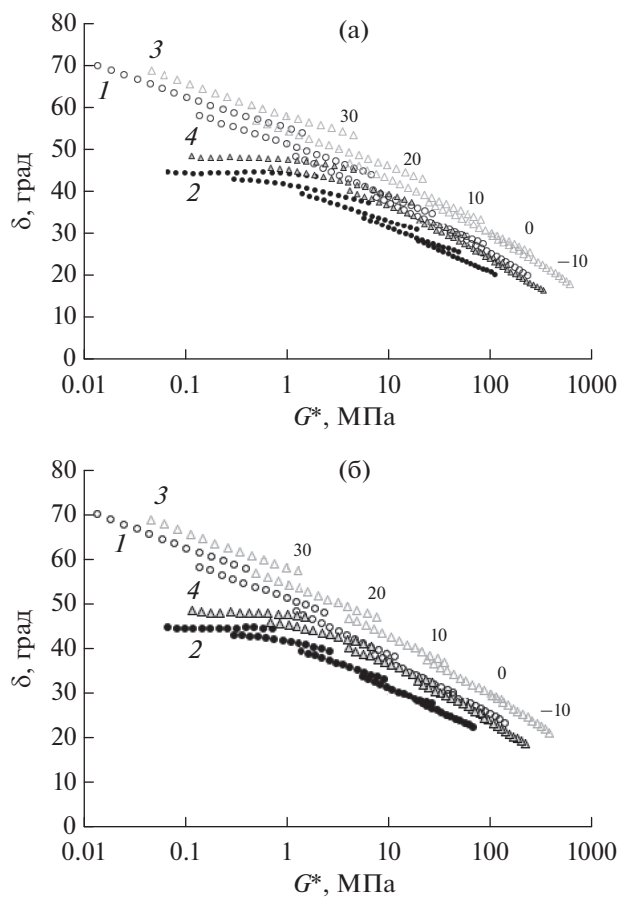


Рис. 2. График Van Gurp-Palmen (зависимость фазового угла (δ) от комплексного модуля (G^*)) (а) для интервала частот 0.1–100 рад/с, (б) для интервала частот 0.1–13 рад/с для RTFO-состаренных образцов: битум (1), МВ (2); АВ (3); МАВ (4). Обозначения 30, 20, 10, 0 и –10 приведены для кривых, соответствующих температурам 30, 20, 10, 0 и –10 °С.

ренного образца АВ. Как можно видеть, толщина адсорбированного слоя для несостаренного образца более чувствительна к изменению частоты и температуры испытаний. Старение приводит к уменьшению толщины адсорбированного слоя при всех температурах и к уменьшению зависимости толщины от частоты и температуры. Также для состаренного АВ можно видеть нарушение ранжирования кривых по температуре, касающееся значений при 30 и 20 °С (кривые 1 и 2 на рис. 4б) при малых частотах, что, видимо, отражает изменение структуры вяжущего.

Влияние порядка введения наполнителя и модификатора на толщину адсорбированного слоя битума приведено на рис. 5, на котором представлены графики зависимости толщины адсорбированного слоя (d) от частоты и температуры для несостаренных и RTFO-состаренных образцов МАВ (первым введен наполнитель) и МВА (первым введен модификатор). Полученные результаты позво-

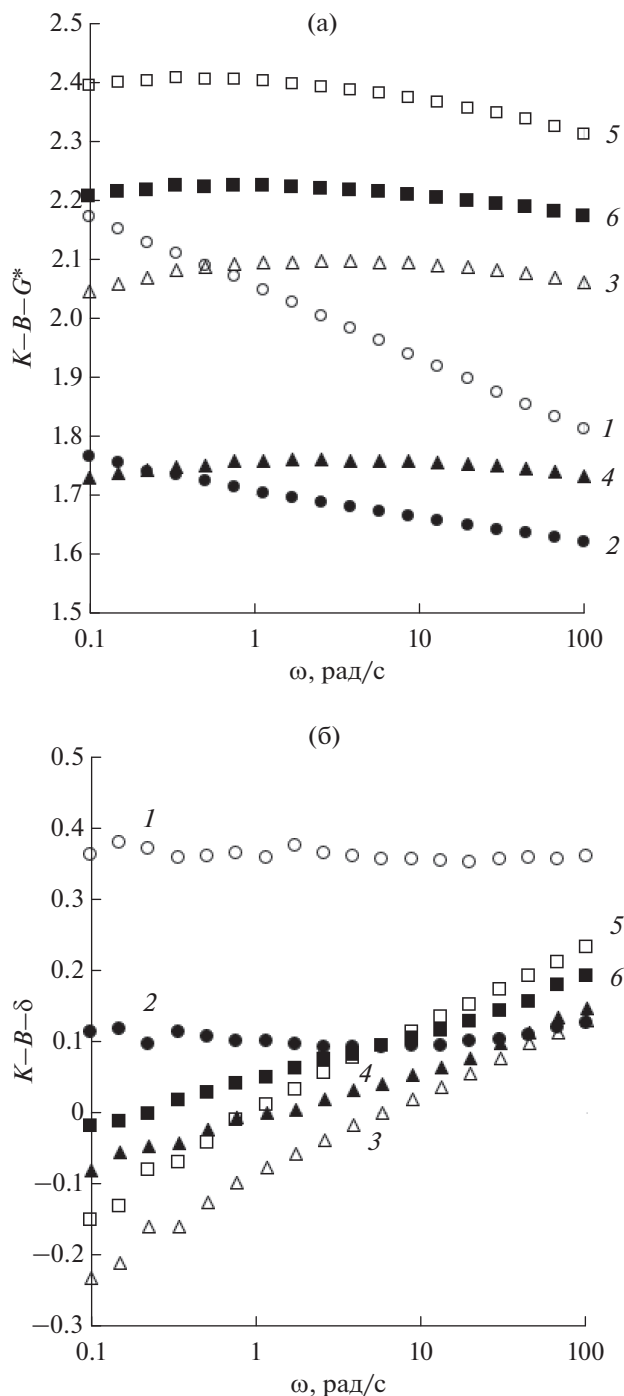


Рис. 3. Зависимость параметров $K-B-G^*$ (а) и $K-B-\delta$ (б) от частоты (ω) при температуре 10 °С при деформации $\gamma = 0.05\%$ для несостаренных образцов: АВ (1); МАВ (3), МВА (5) и RTFO-состаренных образцов АВ (2); МАВ (4), МВА (6) (использованы обозначения: (1, 2) круг, (3, 4) треугольник, (5, 6) квадрат; (1, 3, 5) незаполненные; (2, 4, 6) заполненные).

ляют предположить, что в формировании адсорбированного слоя принимает участие модификатор, конкурирующий с полярными фракциями битума, причем увеличение межфазного взаимодействия

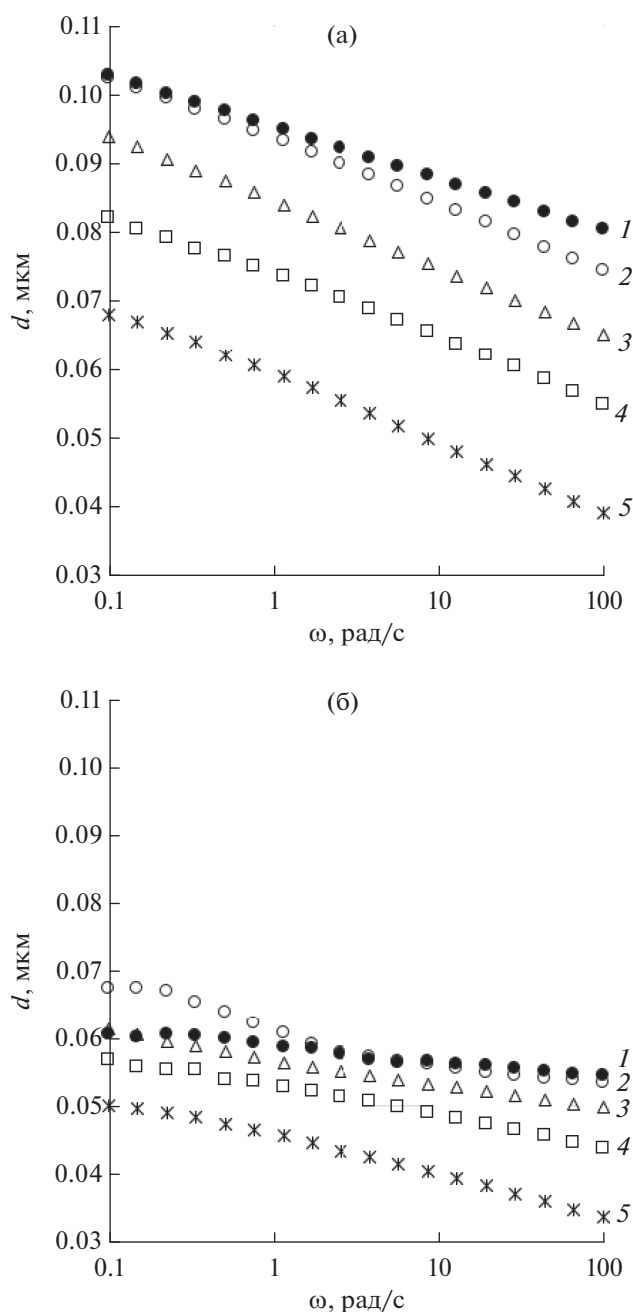


Рис. 4. Зависимость толщины адсорбированного слоя от частоты для несостаренного (а) и RTFO-состаренного (б) образцов АВ при температуре: 30 (1), 20 (2), 10 (3), 0 (4) и -10°C (5).

более выражено в случае предварительного введения модификатора в битум. В качестве элементов, которые могут включиться в этот процесс, можно назвать нанофрагменты распавшихся частиц модификатора, серу, которая конденсируется на поверхности частиц модификатора в процессе высокотемпературного сдвигового измельчения, а также другие полярные добавки, входящие в со-

став шинной резины и мигрирующие в вяжущее при их взаимодействии. На рисунках не представлены кривые при температурах 20 и 30°C , поскольку они носят противоречивый характер, что может быть связано, как указывалось выше, с изменением структуры вяжущего, связанным как с формированием кристаллов парафинов, так и с большим вкладом сетки модификатора при данных температурах. Отметим, что полученные результаты расчета толщины адсорбированного слоя коррелируют с результатами других исследователей [2, 3].

Деформации, испытываемые вяжущим в дорожных покрытиях, существенно превышают LVE-диапазон, поэтому дополнительные частотные испытания RTFO-состаренных образцов были проведены при деформации 5% при температуре 10°C .

Графики зависимости комплексного модуля (G^*) и тангенса фазового угла $\text{tg}\delta$ от частоты ω представлены на рис. 6. Кривые комплексного модуля (рис. 6а) для битума и MB; AB, MAB и MBA, как и при испытаниях в LVE-диапазоне, имеют пересечение: G^* немодифицированных образцов оказывается ниже, чем G^* образцов, содержащих АПДПР, при низких частотах и выше при более высоких. Как можно видеть из рис. 6б, кривые битума и АВ демонстрируют снижение $\text{tg}\delta$ при увеличении частоты испытаний; $\text{tg}\delta$ модифицированного вяжущего практически не зависит от частоты и находится вблизи значения $\text{tg}\delta = 1$, а кривые MAB и MBA проявляют слабую тенденцию к увеличению значения $\text{tg}\delta$ при увеличении частоты испытаний. При этом для образца MAB, где введение минерального порошка предшествовало введению модификатора в битум, G^* и $\text{tg}\delta$ имеют во всем диапазоне частот большее значение по сравнению с образцом MBA, где введение модификатора и минерального порошка осуществлялось в обратном порядке. Отметим, что при деформации 0.05% при данной температуре комплексный модуль был выше для образца MBA. Соответственно, и параметр $K-B-G^*$ был выше для образца MBA во всем диапазоне частот (см. рис. 3а). Можно также отметить, что при увеличении деформации с 0.05 до 5% наблюдалось снижение параметра $K-B-G^*$ для состаренных образцов: АВ с 1.8–1.6 до 1.15–0.8, MAB – с ~1.7 до 1.4–1, MBA – с ~2.2 до 1.2–0.8 (см. рис. 3а и 7а). Полученный результат можно интерпретировать как то, что структура межфазного слоя в образце MBA (модификатор введен до наполнителя) более чувствительна к воздействию высоких деформаций. Параметр $K-B-\delta$ при деформации 5% имеет отрицательные значения для всех образцов (рис. 7б), поскольку кривые $\text{tg}\delta$ битума и АВ, лежат выше кривых MB, MAB и MBA (см. рис. 6).

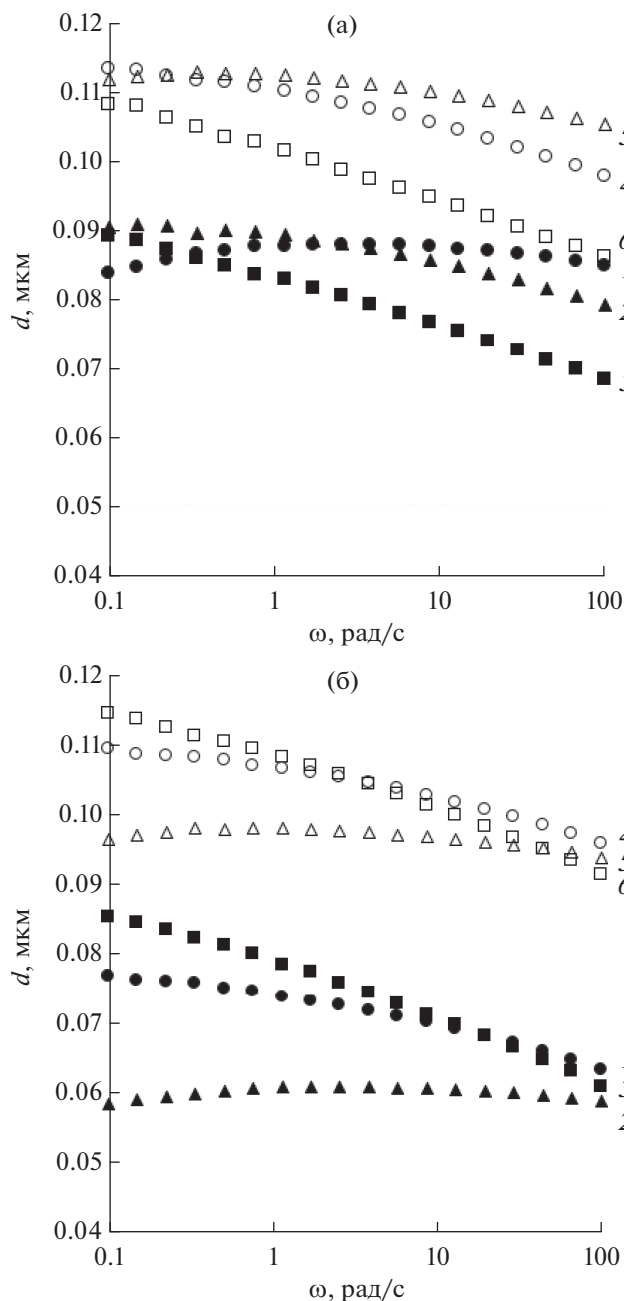


Рис. 5. Зависимость толщины адсорбированного слоя (d) от частоты для несостаренного (а) и RTFO-состаренного (б) образцов: МАВ при температуре: 10 (1), 0 (2) и -10°C (3) и МВА 10 (4), 0 (5) и -10°C (6).

Влияние старения, последовательности введения модификатора и наполнителя и деформации на толщину адсорбированного слоя при температуре 10°C и характерных частотах 0.1 и 10 рад/с представлено в табл. 1. Как можно видеть, в образцах МВА (модификатор введен до наполнителя) во всех случаях значение толщины адсорбированного слоя на поверхности наполнителя больше,

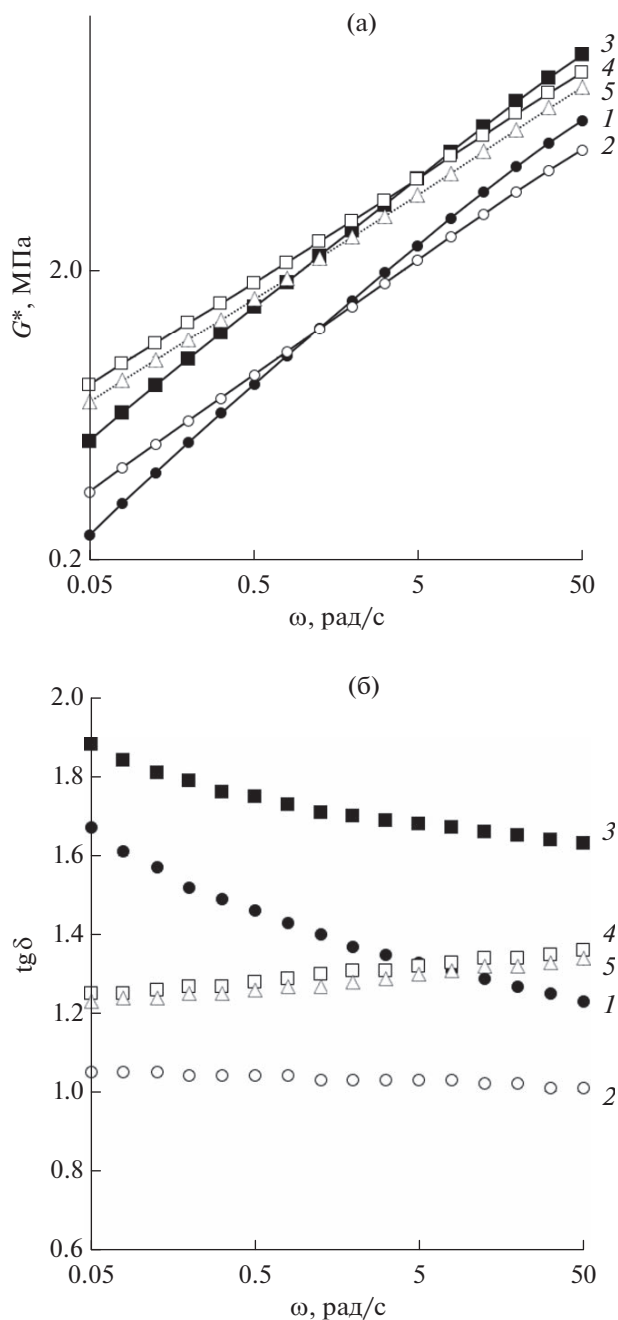


Рис. 6. Зависимость комплексного модуля (G^*) (а) фазового угла $\text{tg}\delta$ (б) от частоты ω при деформации $\gamma = 5\%$ при температуре 10°C для RTFO-состаренных образцов: (1) битум; (2) МВ; (3) АВ; (4) МАВ; (5) МВА.

чем в образцах АВ, и больше, чем в образцах МАВ в LVE-диапазоне. Однако за пределами LVE-диапазона (при деформации 5%) чувствительность структуры межфазного слоя в образцах МАВ меньше, чем в образцах МВА.

В дальнейшем предполагается проведение исследований асфальтовых вяжущих и модифици-

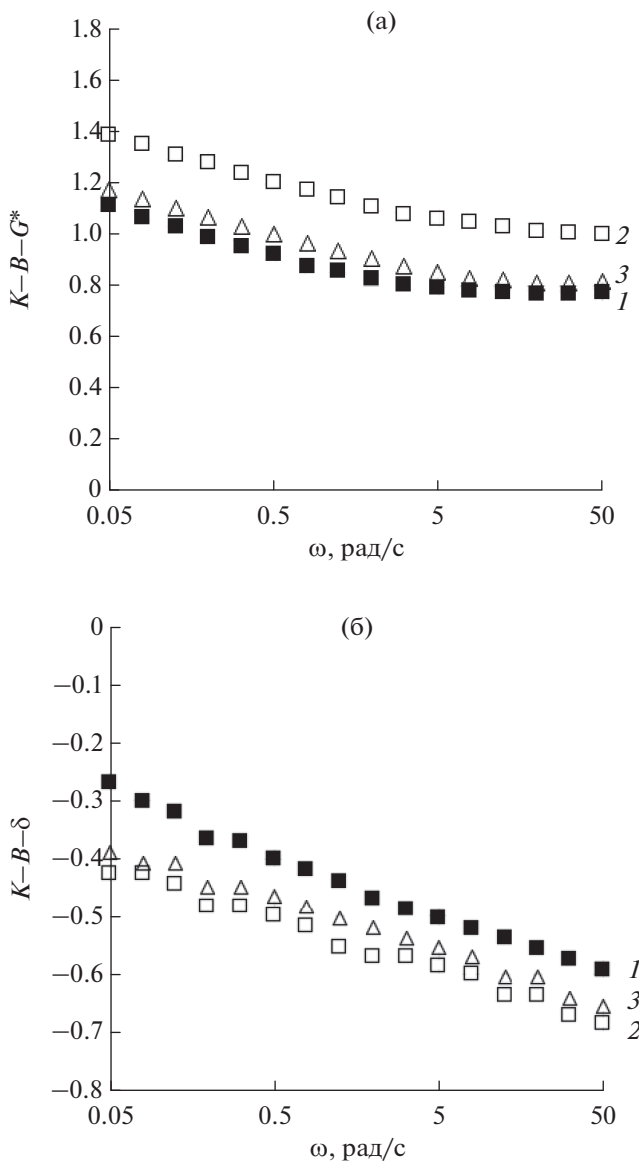


Рис. 7. Зависимость параметров $K-B-G^*$ (а) и $K-B-\delta$ (б) от частоты (ω) при температуре 10°C при деформации $\gamma = 5\%$ для RTFO-состаренных образцов АВ (1); МАВ (2), МВА (3).

рованных вяжущих, приготовленных на битумах различного группового химического состава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в работе результаты показали, что межфазное взаимодействие (оцениваемое по параметру взаимодействия $K-B-G^*$), а, следовательно, и расчетная толщина адсорбированного слоя:

- уменьшаются при старении для образцов АВ, МАВ и МВА;
- уменьшаются с ростом частоты для несостаренного и RTFO-состаренного образцов АВ;
- слабо зависят от частоты для несостаренных и RTFO-состаренных образцов МАВ и МВА;
- для несостаренного и RTFO-состаренного образцов МВА (модификатор введен до наполнителя) межфазное взаимодействие и толщина адсорбированного слоя превышают аналогичные показатели асфальтового вяжущего во всем диапазоне частот, а соотношение этих показателей для АВ и МАВ (модификатор введен после наполнителя) зависит от частоты.

Полученные результаты позволяют предположить, что не только асфальтены, но и компоненты модификатора АПДДР принимают участие в образовании адсорбированного слоя вяжущего на поверхности наполнителя, а именно: нанофрагменты распавшихся частиц АПДДР; сера, которая конденсируется на поверхности частиц модификатора в процессе высокотемпературного сдвигового измельчения; а также другие полярные добавки, входящие в состав шинной резины и мигрирующие в вяжущее при их взаимодействии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания Минобрнауки России (ФИЦ ХФ РАН тема № 122040400099-5).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Таблица 1. Толщина адсорбированного слоя на поверхности наполнителя при температуре 10°C

Частота	Толщина адсорбированного слоя битума (d), нм					
	$\omega = 0.1$ рад/с			$\omega = 10$ рад/с		
	АВ	МАВ	МВА	АВ	МАВ	МВА
Деформация 0.05%						
Несостаренный	93	84	112	74	87	110
RTFO-состаренный	61	59	97	52	61	97
Деформация 5%						
RTFO-состаренный	3	25	8	<0	2	<0

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Davis C., Castorena C.* Implications of physico-chemical interactions in asphalt mastics on asphalt microstructure // *Construction and Building Materials*. 2015. V. 94. P. 83–89. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.06.026>
2. *Wu W., Jiang W., Yuan D., Lu R., Shan J., Xiao J., Ogbon A.W.* A review of asphalt-filler interaction: Mechanisms, evaluation methods, and influencing factors // *Construction and Building Materials*. 2021. V. 299. P. 124279. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124279>
3. *Li F., Yang Y., Wang L.* Evaluation of physicochemical interaction between asphalt binder and mineral filler through interfacial adsorbed film thickness // *Construction and Building Materials*. 2020. V. 252. P. 119135. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119135>
4. *Rahim A., Milad A., Yusoff N.I., Airey G., Nick Thom N.* Stiffening effect of fillers based on rheology and micro-mechanics models // *Applied Sciences*. 2021. V. 11. № 14. P. 6521. <https://doi.org/10.3390/app11146521>
5. *Kim M., Buttlar W.G.* Stiffening mechanisms of asphalt–aggregate mixtures: From binder to mixture // *Transportation Research Record*. 2010. V. 2181. № 1. P. 98–108. <https://doi.org/10.3141/2181-11>
6. *Clopotel C., Velasquez R., Bahia H.* Measuring physico-chemical interaction in mastics using glass transition // *Road Materials and Pavement Design*. 2012. V. 13. № 1. P. 304–320. <https://doi.org/10.1080/14680629.2012.657095>
7. *Underwood B.S.* Experimental investigation into the multiscale behaviour of asphalt concrete // *International Journal of Pavement Engineering*. 2011. V. 12. № 4. P. 357–370. <https://doi.org/10.1080/10298436.2011.574136>
8. *Cardone F., Frigio F., Ferrotti G., Canestrar F.* Influence of mineral fillers on the rheological response of polymer-modified bitumens and mastics // *Journal of Traffic and Transportation Engineering (English Edition)*. 2015. V. 2. № 6. P. 373–381. <https://doi.org/10.1016/j.jtte.2015.06.003>
9. *Dong Z., Liu Z., Wang P., Zhou T.* Modeling asphalt mastic modulus considering substrate–mastic interaction and adhesion // *Construction and Building Materials*. 2018. V. 166. P. 324–333. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.01.140>
10. *Guo M., Bhasin A., Tan Y.* Effect of mineral fillers adsorption on rheological and chemical properties of asphalt binder // *Construction and Building Materials*. 2017. V. 141. P. 152–159. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.02.051>
11. *Alfaqawi R.M., Airey G.D., Presti D.Lo, Grenfell J.* Effects of mineral fillers on bitumen mastic chemistry and rheology // In: *Transport Infrastructure and Systems 2017. Proceedings of the AIIT International Congress on Transport Infrastructure and Systems (TIS 2017)*, Rome, Italy, 10–12 April 2017. P. 359–364. <https://doi.org/10.1201/9781315281896-48>
12. *Moraes R., Bahia H.U.* Effect of mineral filler on changes in molecular size distribution of asphalts during oxidative ageing // *Road Materials and Pavement Design*. 2015. V. 16. № S2. P. 55–72. <https://doi.org/10.1080/14680629.2015.1076998>
13. *Tan Y., Guo M.* Interfacial thickness and interaction between asphalt and mineral fillers // *Materials and Structures*. 2014. V. 47. P. 605–614. <https://doi.org/10.1617/s11527-013-0083-8>
14. *Diab A., You Z.* Linear and nonlinear rheological properties of bituminous mastics under large amplitude oscillatory shear testing // *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2018. V. 30. № 3. P. 04017303. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0002179](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002179)
15. *Guo M., Tan Y.Q., Yu J.X., Hou Y., Wang L.B.* A direct characterization of interfacial interaction between asphalt binder and mineral fillers by atomic force microscopy // *Materials and Structures*. 2017. V. 50. P. 141. <https://doi.org/10.1617/s11527-017-1015-9>
16. *Xu W., Qiu X., Xiao S., Hong H., Wang F., Yuan J.* Characteristics and mechanisms of asphalt–filler interactions from a multi-scale perspective // *Materials*. 2020. V. 13. № 12. P. 2744. <https://doi.org/10.3390/ma13122744>
17. *Palieme J.F.* Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial-tension // *Rheologica Acta*. 1990. V. 29. № 3. P. 204–214. <https://doi.org/10.1007/BF01331356>
18. *Ziegel K.D., Romanov A.* Modulus reinforcement in elastomer composites. I. Inorganic fillers // *Journal of Applied Polymer Science*. 1973. V. 17. № 4. P. 1119–1131. <https://doi.org/10.1002/app.1973.070170410>
19. *Ibarra L., Panos D.* Dynamic properties of thermoplastic butadiene–styrene (SBS) and oxidized short carbon fiber composite materials // *Journal of Applied Polymer Science*. 1998. V. 67. № 10. P. 1819–1826. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19980307\)67:10<1819::AID-APP15>3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19980307)67:10<1819::AID-APP15>3.0.CO;2-R)
20. *Liu G., Zhao Y., Zhou J., Li J., Yang T., Zhan J.* Applicability of evaluation indices for asphalt and filler interaction ability // *Construction and Building Materials*. 2017. V. 148. P. 599–609. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.089>
21. *Guo M., Tan Y., Hou Y., Wang L., Wang Y.* Improvement of evaluation indicator of interfacial interaction between asphalt binder and mineral fillers // *Construction and Building Materials*. 2017. V. 151. P. 236–245. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.003>
22. *Guo M., Tan Y.* Interaction between asphalt and mineral fillers and its correlation to mastics’ viscoelasticity // *International Journal of Pavement Engineering*. 2021. V. 22. № 1. P. 1–10. <https://doi.org/10.1080/10298436.2019.1575379>
23. *Frigio F., Ferrotti G., Cardone F.* Fatigue Rheological characterization of polymer-modified bitumens and mastics // In: *8th RILEM International Symposium on Testing and Characterization of Sustainable and Innovative Bituminous Materials*. 2016. V. 11. P. 655–666. https://doi.org/10.1007/978-94-017-7342-3_53
24. *Mazzoni G., Virgili A., Canestrari F.* Influence of different fillers and SBS modified bituminous blends on fatigue, self-healing and thixotropic performance of mastics // *Road Materials and Pavement Design*. 2019.

- V. 20. № 3. P. 656–670.
<https://doi.org/10.1080/14680629.2017.1417150>
25. Li F., Yang Y. Understanding the temperature and loading frequency effects on physicochemical interaction ability between mineral filler and asphalt binder using molecular dynamic simulation and rheological experiments // *Construction and Building Materials*. 2020. V. 244. P. 118311.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118311>
26. Chen M., Javilla B., Hong W., Pan C., Riara M., Mo L., Guo M. Rheological and interaction analysis of asphalt binder, mastic and mortar // *Materials*. 2019. V. 12. № 1. P. 128.
<https://doi.org/10.3390/ma12010128>
27. Nikol'skii V., Dudareva T., Krasotkina I., Gordeeva I., Vetcher A.A., Botin A. Ultra-dispersed powders produced by high-temperature shear-induced grinding of worn-out tire and products of their interaction with hot bitumen // *Polymers*. 2022. V. 14. № 17. P. 3627.
<https://doi.org/10.3390/polym14173627>
28. Nikol'skii V., Dudareva T., Krasotkina I., Gordeeva I., Gorbatiya V., Vetcher A.A., Botin A. Mechanism of multi-stage degradation in hot bitumen of micronized Elastomeric Powder Modifiers from worn-out tire's rubber // *Polymers*. 2022. V. 14. № 19. P. 4112.
<https://doi.org/10.3390/polym14194112>
29. Никольский В.Г., Красоткина И.А., Дударева Т.В., Горелышева Л.А., Гарманов В.Н. Влияние старения и модификации на релаксационные свойства нефтяного дорожного битума и асфальтового вяжущего // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2022. № 10. С. 31–39.
<https://doi.org/10.31044/1813-7008-2022-0-10-31-39>
30. ГОСТ 22245-90. Битумы нефтяные дорожные вязкие. Технические условия
31. Методика измерений группового химического состава тяжелых нефтепродуктов методом жидкостно-адсорбционной хроматографии с градиентным вытеснением. Уфа, 2014. 18 с.
32. ГОСТ Р 52129-2003. Порошок минеральный для асфальтобетонных и органоминеральных смесей. Технические условия
33. Gordeeva I.V., Dudareva T.V., Krasotkina I.A., Nikol'skii V.G., Naumova Yu.A., Sinkevich M.Yu., Lobachev V.A. Methodological aspects of evaluating the particle size distribution of powder elastomeric materials // *Key Engineering Materials*. 2021. V. 899. P. 58–66.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.899.58>
34. Berlin A.A., Nikolskiy V.G., Krasotkina I.A., Dudareva T.V., Gorbarova V.N., Gordeeva I.V., Sorokin A.V., Lobachev V.A., Dubina S.I., Sinkevich M.Yu. Rubber and rubber-polymer modifiers of asphalt concrete mixtures produced by method of high-temperature shear grinding. Part 3. Evaluation of modification efficiency // *Polymer Science, Ser. D*. 2022. V. 15. № 1. P. 71–78.
<https://doi.org/10.1134/S199542122201004X>
35. ГОСТ 33140-2014. Дороги автомобильные общего пользования. Битумы нефтяные дорожные вязкие. Метод определения старения под воздействием высокой температуры и воздуха (метод RTFOT). [AASHTO T 240-13 Standard Method of Test for Effect of Heat and Air on a Moving Film of Asphalt (Rolling Thin-Film Oven Test)] (2017).
36. Laukkanen O.V., Soenen H., Winter H.H., Seppälä J. Low-temperature rheological and morphological characterization of SBS modified bitumen // *Construction and Building Materials*. 2018. V. 179. P. 348–359.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.160>
37. Gorbatova V.N., Gordeeva I.V., Dudareva T.V., Krasotkina I.A., Nikol'skii V.G., Egorov V.M. Effect of the active powder of discretely devulcanized rubber on bitumen properties at low temperatures // *Nanotechnologies in Construction*. 2023. V. 15 № 1. P. 72–83.
<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-1-72-83>
38. Ma X., Chen H., Gui C., Xing M., Yang P. et al. Influence of the properties of an asphalt binder on the rheological performance of mastic // *Construction and Building Materials*. 2019. V. 227. P. 116659.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.08.040>
39. Mturi G., O'Connell J., Zoorob S.E., De Beer M. A study of crumb rubber modified bitumen used in South Africa // *Road Materials and Pavement Design*. 2014. V. 15. № 4. P. 774–790.
<https://doi.org/10.1080/14680629.2014.910130>

УДК 544.774+544.722.3

РОЛЬ ДИСПЕРГИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ В ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОМ ПОВЕДЕНИИ НАНОФЛЮИДОВ[#]

© 2023 г. А. М. Емельяненко¹, *, Л. Б. Бойнович¹

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

*e-mail: ame@phycbe.ac.ru

Поступила в редакцию 20.09.2023 г.

После доработки 15.10.2023 г.

Принята к публикации 16.10.2023 г.

Нанодисперсии могут быть использованы для решения различных практических задач, таких как повышение эффективности систем теплоснабжения, охлаждение электрооборудования, повышение нефтеотдачи и т.д., поскольку диспергирование наночастиц в жидких средах обеспечивает недорогой и удобный способ значительно улучшить различные функциональные свойства базовой жидкости. Хотя исследования влияния дисперсных частиц на поверхностные явления в системах с участием нанофлюидов проводятся более 30 лет, вследствие ряда факторов задача последовательного и согласованного описания поведения нанофлюидов, по-видимому, останется в центре внимания ученых в ближайшие десятилетия. В данной работе представлен краткий обзор недавно опубликованных результатов, имеющих общее значение для понимания поведения поверхностного натяжения нанофлюидов, а также процессов, происходящих при смачивании и растекании наножидкостей по различным поверхностям.

Ключевые слова: смачивание, растекание, поверхностное натяжение, нанофлюид

DOI: 10.31857/S0023291223601018, **EDN:** IEEXCU

ВВЕДЕНИЕ

Среди множества критериев, по которым классифицируются дисперсные системы, наверное, критерий размера частиц дисперсной фазы вызывает наибольшие дискуссии и стремление к пересмотру. В современной литературе, к сожалению, преобладает чисто нумерологический подход, и к нанофлюидам чаще всего относят дисперсии с размером частиц от 1 до 100 нм [1–3] (иногда от 10 до 100 нм [4]). Петр Александрович Ребиндер в своих работах также уделял много внимания объяснению своей позиции по вопросу о роли размера частиц дисперсной фазы для отнесения дисперсных систем к объектам коллоидной химии. Интервал размеров частиц, соответствующих такому отнесению, Петр Александрович определял от 10^{-7} до $\sim 10^{-4}$ см [5] (от 1 нм до ~ 1 мкм). В подходе Ребиндера минимальный размер определялся так, чтобы в частицах уже начинали проявляться свойства объемной фазы, а максимальный — тем, чтобы

частицы еще участвовали в броуновском движении. Очевидно, что при таком физически обоснованном подходе и для определения нанофлюидов верхний предел размеров должен зависеть от плотности вещества частиц и характера межмолекулярных/межатомных взаимодействий. Так, верхний предел размеров наночастиц тяжелых металлов должен быть значительно ниже, чем, например, для биологических объектов или эмульсий.

Термин “нанофлюид” стал активно использоваться для обозначения дисперсии наночастиц в жидких средах после публикации 1995 года исследователей из Аргоннской национальной лаборатории [6]. Изложенная в этой публикации идея состояла в том, чтобы повысить теплопроводность жидкого теплоносителя, диспергировав в нем мелкие частицы металла, таких размеров и концентрации, чтобы еще не ухудшить реологические свойства. Представленная на рис. 1 диаграмма показывает, что теплопроводность металлов более чем на 2 порядка превышает теплопроводность традиционных теплоносителей, поэтому даже относительно небольшое (в массовой концентрации) добавление металлических наночастиц может значительно повысить эффективность теплообменных систем.

[#]Статья подготовлена на основе пленарного доклада на Всероссийской конференции “Поверхностные явления в дисперсных системах”, посвященной 125-летию со дня рождения выдающегося советского ученого, академика АН СССР Петра Александровича Ребиндера, Москва, 2–6 октября 2023 г.

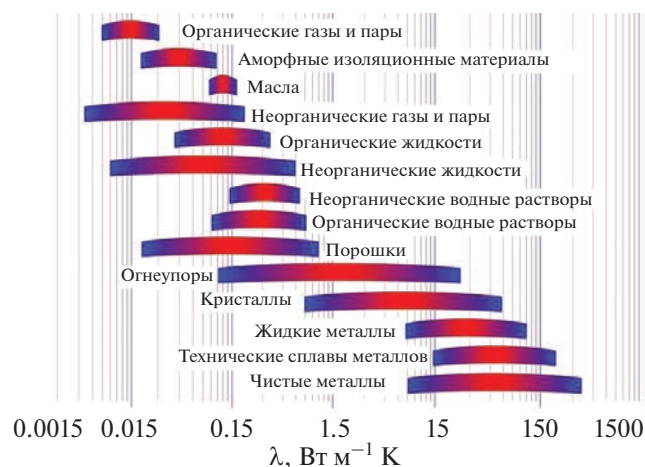


Рис. 1. Порядок величин коэффициента теплопроводности λ для различных веществ [7].

После этой публикации очень скоро стало понятно, что предложенный подход полезен не только в теплоэнергетике. Кроме приложений в области теплообмена, диспергирование мелких частиц обеспечивает недорогой и удобный способ значительно улучшить различные функциональные свойства базовой жидкости. Нанодисперсии могут быть использованы для решения различных производственных и технических задач, таких как повышение эффективности систем теплоснабжения [8–10], охлаждение энергетического и электрооборудования [11–13], опреснение воды [14, 15], управление тепловыми режимами химических процессов и электронных устройств [16, 17], повышение нефтеотдачи [18–21] и т.д.

Несмотря на разнообразие областей практических применений нанодисперсий и решаемых в таких приложениях задач, для всех применений важную роль играет влияние добавляемых наночастиц на поверхностное натяжение базового флюида. Еще более существенным фактором является то, что добавляемые в базовый флюид наночастицы влияют и на межфазное натяжение с другими контактирующими фазами, существенно меняя характер смачивания и растекания в нанофлюидных системах. И после начального периода “снятия сливок” от самого факта улучшения тех или иных функциональных свойств за счет добавок наночастиц, пришло осознание необходимости более глубокого фундаментального понимания влияния нанодобавок на поверхностное натяжение и характер смачивания и растекания нанодисперсий. В данной работе представлен краткий обзор недавно опубликованных результатов, имеющих общее значение для понимания процессов, происходящих при добавлении наночастиц в базовые жидкости. Рассмотрено влияние добавляемых наночастиц на поверхностное натяжение получаемых

нанофлюидов, их смачивание и растекание по различным поверхностям, а также механизмы, определяющие эти процессы. Остановимся вначале на поверхностном натяжении нанофлюидов.

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ НА ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ДИСПЕРСИИ

В части поверхностной активности наночастицы в дисперсиях во многих отношениях ведут себя подобно молекулам ПАВ, хотя существует и ряд важных различий. Среди основных различий важно отметить следующие. Большинство молекул ПАВ содержат одновременно и гидрофильные и липофильные (гидрофобные) сегменты, и ориентируются на межфазной поверхности в соответствии с правилом выравнивания полярностей Ребиндера [22] таким образом, чтобы скомпенсировать различие полярностей контактирующих фаз. В противоположность этому, поверхность промышленно применяемых наночастиц (за исключением частиц Януса), как правило, однородна по смачиваемости, и поэтому их ориентация относительно поверхности в случае частиц сферической формы не играет роли. Второе важное различие состоит в величине энергии адсорбции на поверхности. Для сферических наночастиц эта энергия E может быть рассчитана по соотношению [23]

$$E = \pi R^2 \gamma_{12} (1 \pm \cos \theta_1), \quad (1)$$

где R — радиус частицы, γ_{12} межфазное натяжение на поверхности раздела контактирующих фаз, θ_1 — угол смачивания поверхности наночастицы, измеренный внутри флюида 1 (рис. 2а), верхний знак в скобках соответствует энергии перехода частиц в объем флюида 2, а нижний — в объем флюида 1. В то время как молекулы ПАВ могут довольно быстро обмениваться местами между объемной фазой и поверхностью, энергия адсорбции наночастиц резко меняется с углом смачивания (рис. 2д) и может достигать тысяч kT , где k постоянная Больцмана, а T — абсолютная температура. Так, например, для нанотрубок имоголита радиусом 10 нм, имеющих угол смачивания внешней поверхности 90° и представляющих собой частицы Януса из-за различного смачивания внутри и снаружи нанотрубки, была получена энергия адсорбции из водной фазы на границу вода–масло более 1000 kT [24].

Здесь нужно отметить также, что величина угла смачивания на поверхности наноразмерной частицы отличается от угла смачивания плоской поверхности материала, из которого получена наночастица, за счет влияния кривизны смачиваемой поверхности. Более детально этот вопрос будет рассмотрен ниже при анализе влияния наночастиц на смачивание. Вкратце, когда радиус кривизны

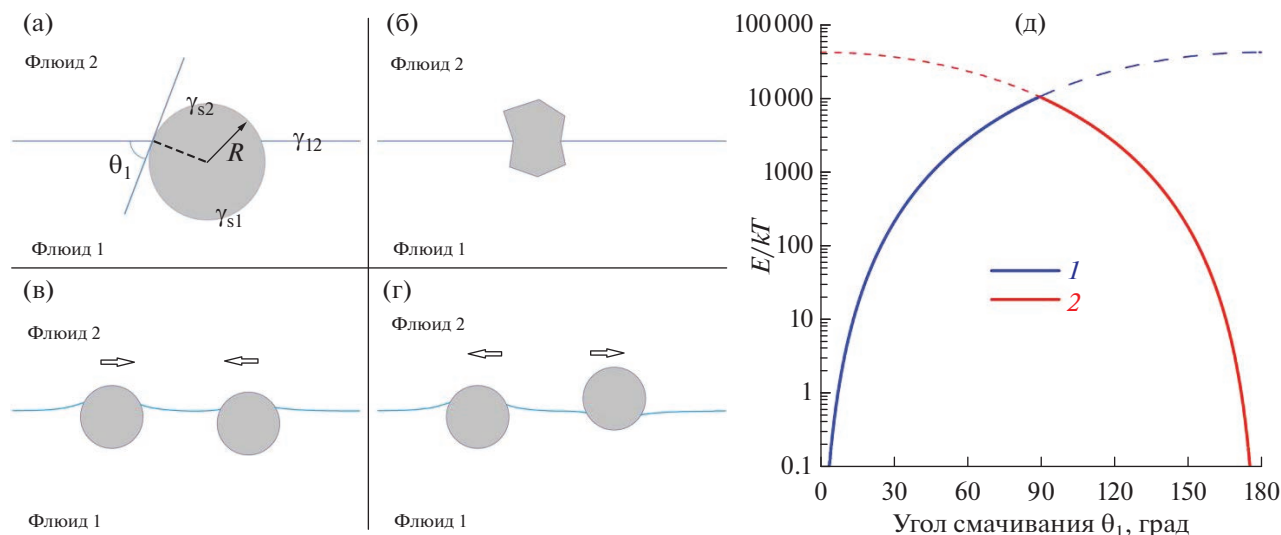


Рис. 2. Иллюстрация некоторых факторов, определяющих влияние диспергированных частиц на поверхностное натяжение дисперсии: (а) адсорбция частиц на поверхности; (б) неоднородность поверхности частиц; (в) и (г) деформация межфазной поверхности и латеральные взаимодействия частиц в поверхностном слое. График (д) показывает зависимость энергии переноса (приведенной к тепловой энергии kT при температуре 298 К) для сферической наночастицы радиусом 10 нм с плоской границы раздела с межфазным натяжением 72 мН/м в объем контактирующих жидкостей 1 (синяя линия) или 2 (красная линия) от угла смачивания.

смачиваемой поверхности становится сравнимым или меньше характерной дальности действия поверхностных сил, угол смачивания уменьшается на вогнутых поверхностях и возрастает на выпуклых [25]. Поэтому, даже если используемые в нанофлюиде частицы получены из полностью смачиваемого данным флюидом материала, благодаря вышеотмеченному эффекту вполне может оказаться, что для наноразмерных частиц угол смачивания окажется достаточно высоким, чтобы обеспечить их поверхностную активность с прочной адгезией к межфазной поверхности.

Однако помимо отмеченной поверхностной активности за счет высокой энергии адсорбции, на поверхностное натяжение дисперсий влияет ряд других факторов, таких как неоднородность (химическая и геометрическая) поверхности частиц (рис. 2б), деформация межфазной поверхности и латеральные взаимодействия частиц в поверхностном слое (рис. 2в, 2г). Отметим, что латеральные взаимодействия могут быть связаны как с дальнедействующими поверхностными силами [26, 27], так и с капиллярными силами, вызванными деформацией межфазной поверхности [28]. Все это делает сложной априорную оценку ожидаемого эффекта от добавления наночастиц на поверхностное натяжение.

Экспериментальные исследования влияния концентрации, размеров и других параметров наночастиц на поверхностное/межфазное натяжение нанофлюидов до недавнего времени не были систематическими; как правило, результаты изме-

рений поверхностного натяжения носили вспомогательный характер для применения нанофлюидов при решении других задач. Например, поскольку межфазное натяжение на границе CO_2 – солевой раствор является ключевым параметром, определяющим емкость хранилищ и безопасность локализации CO_2 , измерения межфазного натяжения в системах CO_2 – нанофлюид при различных давлениях, соленостях, температурах, концентрациях и смачиваемости наночастиц в нанофлюидах уделяется большое внимание [29, 30].

Лишь относительно недавно стартовал европейский проект, в рамках которого стали проводиться детальные исследования факторов, влияющих на поверхностное натяжение нанофлюидов [31–38]. Правда, пока основной базовой жидкостью служил этиленгликоль, широко применяемый в тепловых системах. Как и ожидалось, в зависимости от свойств используемых наночастиц, наблюдается как их поверхностная активность, так и инактивность [37, 38] (рис. 3).

В то же время для ряда нанодисперсных систем, в которых диспергированные частицы не проявляли поверхностной активности на границе с воздухом, поверхностное натяжение нанофлюида оставалось равным поверхностному натяжению базовой жидкости. Так, для водных дисперсий, как положительно, так и отрицательно заряженных дедетонационных наноалмазов, с концентрацией частиц 0.7 мас. %, поверхностное натяжение совпадало с соответствующим значением для деионизованной воды [39].

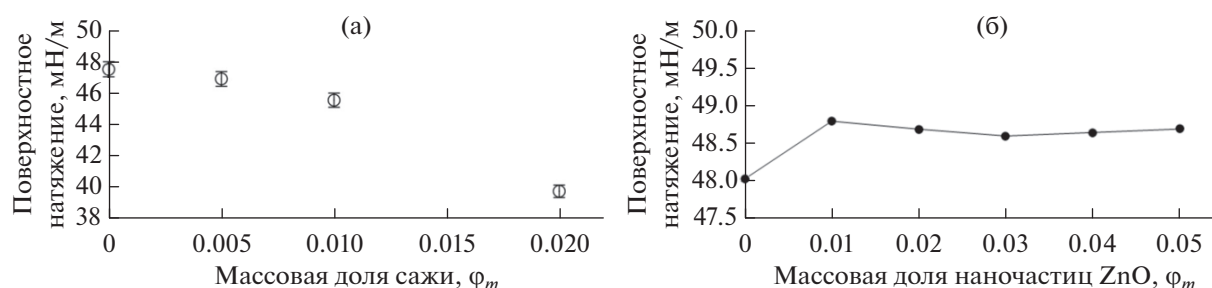


Рис. 3. Экспериментальные значения поверхностного натяжения наножидкостей на основе этиленгликоля при температуре $T = 298.15$ К для различных массовых долей, ϕ_m , наночастиц (а) графитовой сажи со средним размером 30 нм и удельной поверхностью $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ (воспроизведено с разрешения издателя из [37]) и (б) оксида цинка размером 14 нм и удельной поверхностью $30 \text{ м}^2/\text{г}$ (график построен по табличным данным [38]).

В случае биологических дисперсий, например бактериофагов, которые более гидрофобны, чем металлические или оксидные наночастицы, наблюдается ожидаемое снижение поверхностного натяжения по сравнению с базовым водным раствором. Так, для свежеприготовленной водной дисперсии вирулентного поливалентного бактериофага *Escherichia coli* BPhEc1 поверхностное натяжение за 4 ч падало с 62.5 до 53 мН/м за счет перехода частиц бактериофага из объема дисперсии на поверхность [40]. Отметим, что продолжительное время для установления стационарного значения поверхностного натяжения после формирования свежей капли дисперсии, по-видимому, связано с медленной диффузией частиц в дисперсии.

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ НА СМАЧИВАНИЕ ПОВЕРХНОСТЕЙ НАНОФЛЮИДАМИ

Перейдем теперь к влиянию диспергированных в жидкости наночастиц на смачивание. Угол смачивания, являясь одним из наиболее чувствительных макроскопических параметров, характеризующих свойства и состояние поверхности материалов, часто недооценивается исследователями из-за кажущейся простоты получения и возможной неоднозначности интерпретации. Фундаментальное соотношение, лежащее в основе анализа смачиваемости — это известная формула Юнга, так же может вызвать ощущение простоты анализа.

Действительно, если считать, что единственное изменение, возникающее за счет добавления наночастиц в базовую жидкость 1, связано с изменением поверхностного натяжения нанофлюида γ_{12} (обсуждаемого в предыдущем разделе), то из формулы Юнга

$$\cos \theta_1 = (\gamma_{s2} - \gamma_{s1}) / \gamma_{12}, \quad (2)$$

(где индекс s при межфазной энергии γ обозначает подложку), следует довольно простая обратная

пропорциональность между косинусом угла смачивания и γ_{12} . Однако реальная ситуация гораздо сложнее. Прежде всего, наночастицы, добавленные в базовую жидкость, также будут адсорбироваться на твердой подложке и изменять межфазную энергию γ_{s1} . Здесь в качестве примера следует упомянуть заметное изменение угла смачивания супергидрофобной подложки дисперсиями при переходе от деионизованной воды к гидрозолям детонационного наноалмаза с различным зарядом наночастиц, при сохранении значения поверхностного натяжения [39]. Во-вторых, молекулы базовой жидкости переносятся (посредством испарения/конденсации или поверхностной диффузии) с образованием адсорбционной или тонкой смачивающей пленки на границе раздела твердое тело-воздух, тем самым изменяя значение γ_{s2} , и эта модификация должна быть разной для чистой базовой жидкости и наножидкости. Кроме того, не смотря на обширные усилия, предпринятые для определения свободной энергии поверхности твердого тела (например, широко распространенный подход Оуэнса, Вендта, Рабеля и Кельбле и его вариации, см. также недавний обзор [41]), не существует общепринятого метода экспериментального измерения межфазной энергии для твердых поверхностей [42]. Учитывая все это, можно сделать вывод, что уравнение Юнга (2) является мощным инструментом для качественного понимания того, почему имеет место то или иное изменение смачиваемости, но его трудно применить для количественного прогнозирования.

Альтернативный термодинамический подход к анализу смачивания был развит двумя современниками и коллегами Петра Александровича Ребиндера, как по Институту физической химии, так и по Академии наук СССР — А.Н. Фрумкиным и Б.В. Дерягиным [26]. В рамках этого подхода равновесное значение угла смачивания связано с изотермой расклинивающего давления

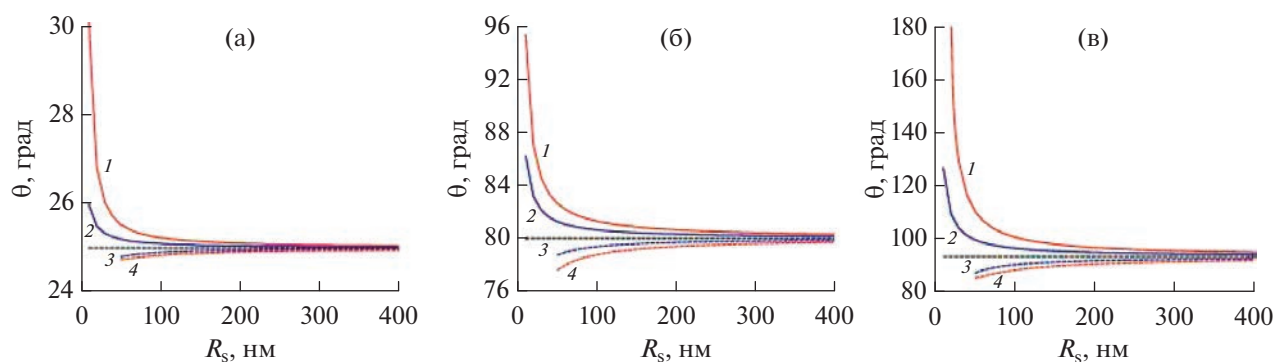


Рис. 4. Зависимости угла смачивания водой θ от знака и величины радиуса кривизны R_s подложки, рассчитанные по соотношению (4) при разных значениях угла смачивания плоской поверхности: 25° (а), 80° (б) и 93° (в). На всех панелях кривые сверху вниз соответствуют выпуклой сферической (1, сплошная красная линия), выпуклой цилиндрической (2, сплошная синяя линия), вогнутой цилиндрической (3, пунктирная синяя линия) и вогнутой сферической (4, пунктирная красная линия) поверхностям соответственно. Значение угла смачивания на плоской подложке показано пунктирной горизонтальной линией. Воспроизведено с разрешения издателя из [44].

$\Pi(h_1)$ смачивающих пленок жидкости (1), ограниченных подложкой и окружающим флюидом:

$$\cos \theta_1 = 1 + \frac{1}{\gamma_{12}} \left\{ \Pi(h_1^e) h_1^e + \int_{h_1^e}^{\infty} \Pi(h_1) dh_1 \right\}, \quad (3)$$

где h_1^e — равновесная толщина смачивающей пленки нанофлюида на подложке, а $\Pi(h_1^e)$ — расклинивающее давление равновесной пленки.

Таким образом, требование знания межфазных энергий γ_{s1} и γ_{s2} , необходимых для применения уравнения Юнга (2), меняется на необходимость знать изотерму расклинивающего давления. На первый взгляд может показаться, что переход от уравнения Юнга (2) к уравнению Фрумкина—Дерягина (3) приводит лишь к переходу от одного набора трудно определяемых данных к другому. Однако стоит отметить, что дальнотействующие поверхностные силы, вносящие вклад в изотермы расклинивающего давления, не только определяют параметры смачиваемости в данной системе, но и важны для многих явлений в коллоидных системах, таких как стабильность тонких пленок и дисперсий, взаимодействие частиц с поверхностями, фильтрация аэрозолей и многие другие [26]. Поэтому теория различных составляющих расклинивающего давления интенсивно развивается, что позволяет лучше описывать, среди других явлений, смачиваемость в сложных системах [43].

Развивалась и сама теория смачивания Фрумкина—Дерягина. Здесь важный результат был получен как раз при анализе особенностей смачивания наноразмерных элементов текстуры. Термодинамический анализ на основе изотерм расклинивающего давления $\Pi(h)$ позволил показать зависимость угла смачивания от величины R и знака кривизны смачиваемой поверхности [44]:

$$\cos \theta_1 = 1 + \frac{1}{\gamma_{12}} \int_{h_1^e}^{\infty} \Pi(h_1) \left(1 \pm \frac{h_1}{R_s} \right)^m dh_1. \quad (4)$$

Здесь h_1^e — толщина смачивающей пленки жидкости, сосуществующей с каплей на подложке, показатель степени $m = 0$ соответствует плоским подложкам, $m = 1$ и $m = 2$ характеризуют цилиндрические и сферические поверхности, соответственно. Знак “+” в скобках используется для выпуклых, а “−” для вогнутых поверхностей. Как следует из соотношения (4), угол смачивания на выпуклых поверхностях, например, наночастицах и нановискерах, оказывается больше, чем на плоской поверхности того же состава, а вогнутые поверхности (поры и полости), напротив, смачиваются лучше, чем плоская поверхность (рис. 4). Это объясняет повышенную энергию адсорбции на поверхности для наночастиц даже хорошо смачиваемого материала, а также дает важный ключ к пониманию того, какие текстуры лучше создавать для более эффективного управления смачиваемостью текстурированных поверхностей.

Убедительным примером того, что влияние наночастиц на смачивание не ограничивается изменением межфазного натяжения на границе двух флюидных фаз, был получен в недавней экспериментальной работе сибирских ученых [45]. Из представленных на рис. 5 графиков видно, что добавление в воду наночастиц с размерами, не превышающими 18 нм, практически не изменяло межфазного натяжения на границе с легкой нефтью, но переводило поверхность доломита из нефтесмачиваемой в гидрофильную, причем сильно олеофобную, что означает возможность значительного повышения эффективности нефтевытеснения из доломитовых пород.

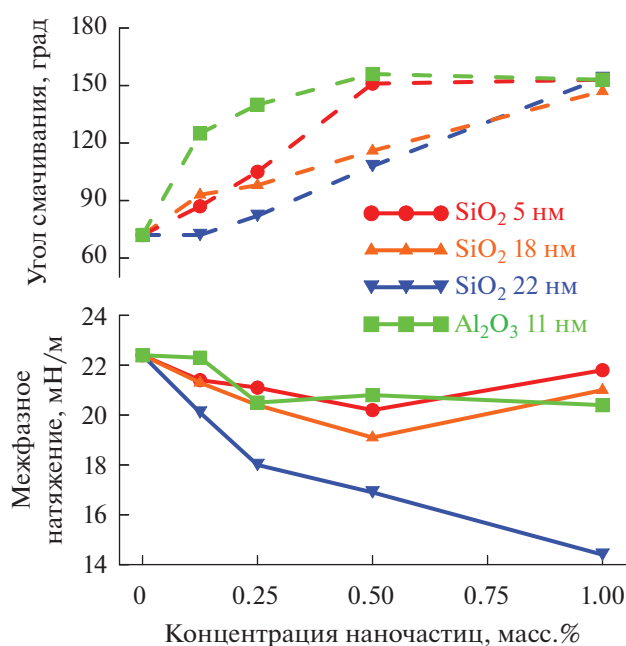


Рис. 5. Зависимости межфазного натяжения нефть-вода и угла смачивания нефтью под водой поверхности доломита от массовой концентрации наночастиц SiO₂ разных размеров или наночастиц Al₂O₃ размером 11 нм, диспергированных в воде. Адаптировано с разрешения издателя из [45].

ОСОБЕННОСТИ РАСТЕКАНИЯ НАНОФЛЮИДОВ

Теперь кратко рассмотрим растекание нанофлюидов по твердым поверхностям. Растекание жидкости связано с процессом движения линии трехфазного контакта. Это происходит либо в процессе достижения равновесной формы капли (капиллярной поверхности), как результат минимизации свободной энергии трехфазной системы [46, 47], либо в сильно динамических условиях при столкновении капель с подложкой [48, 49]. Закономерности растекания важны во многих природных и технологических процессах. Поэтому процессы растекания простых жидкостей на гладких однородных подложках давно изучаются и к настоящему времени существует множество моделей, описывающих различные режимы растекания в таких, относительно простых, системах [50–53]. Было показано, что распространение объемной части капли определяется взаимодействием инерционных, гравитационных и капиллярных эффектов, которые действуют как движущие силы, уравновешиваемые эффектами вязкости и эффектами трения на границе твердое тело/жидкость.

Однако, растекание дисперсий по сложным поверхностям, особенно по интенсивно развивающимся в последнее время поверхностям с экстремальным смачиванием, пока еще находится лишь в начале изучения. Задача растекания биологиче-

ских дисперсий по текстурированным поверхностям с экстремальным смачиванием актуальна в связи с выявленной бактерицидной эффективностью таких поверхностей и нацелена на оптимизацию бактерицидных свойств разрабатываемых покрытий. Здесь следует упомянуть недавно полученные результаты исследований растекания водных микро- и нанофлюидов с диспергированными биологическими объектами по лазерно-текстурированным поверхностям. Электронно-микроскопические изображения таких поверхностей представлены на рис. 6а. Для лучшего понимания дальнейшего обсуждения некоторых особенностей растекания по таким поверхностям, была проведена визуализация “каналов” и “гребней” с использованием процедуры пороговой бинаризации по уровням серого цвета. Эта процедура позволила выделить более глубокие участки текстуры, отмеченные на рис. 6б синим цветом. Исследования, проведенные в [54], впервые позволили установить наличие трех фронтов растекания капель, связанных с течением жидкости внутри нанопор (рис. 7, линии 1, 2), распространением по микроканалам (линии 3, 4) и изменением во времени радиуса основания объемной части капли (линии 5, 6). Интересной особенностью растекания было также то, что микрофронт и нанофронт имели анизотропную форму с разной скоростью течения вдоль “быстрой” и “медленной” осей, где быстрая ось соответствовала направлению наибольшей скорости распространения жидкости, а медленная — наименьшей. В то же время объемная часть капли имела форму сферического сегмента, т.е. макроскопически смачивание было изотропным. Для исследования особенностей растекания использовался водный нанофлюид на основе бактериофага *Escherichia coli* BPhEc1 с размером в десятки нм. Для объемной части такого нанофлюида был характерен таннеровский закон растекания.

Скорости течения по микроканалам хорошо описывались уравнением Уолшборна, с линейным изменением квадрата радиуса растекающегося фронта от времени, при этом растекание по микроканалам для широкого временного интервала описывалось двумя линейными участками в координатах R^2 от времени. Наличие двух линейных участков можно объяснить двумя факторами. Первый из них определяется отклонением от ньютоновского поведения и небольшой вариацией вязкости бионанофлюида со скоростью сдвига. Второй фактор связан с поверхностной активностью бактериофагов, которая приводила к временной вариации поверхностного натяжения жидкости. Малая глубина микроканалов в описанном эксперименте приводила к быстрому транспорту вирусов к границе раздела жидкость/пар и быстрому снижению поверхностного натяжения со временем. Кроме того, меньшие размеры поперечных каналов (см. рис. 6б) приводили к перераспределению

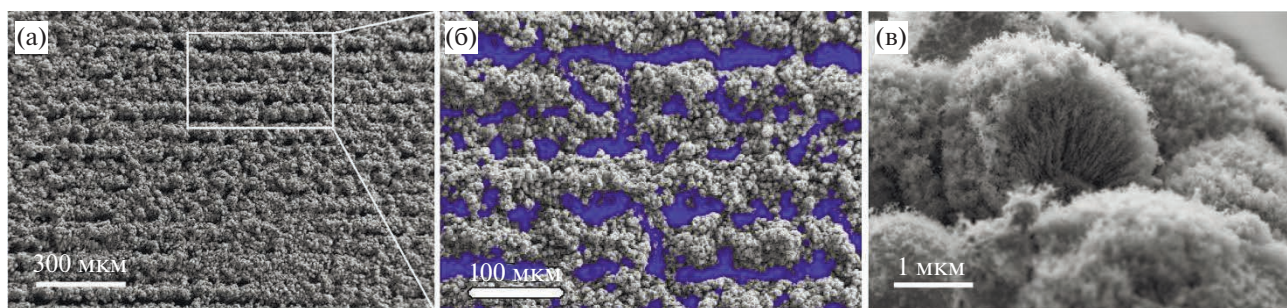


Рис. 6. Электронно-микроскопические изображения текстурированной лазером поверхности алюминиевых подложек. (а, б) вид сверху; (в) вид в разрезе. Для визуализации каналов к изображению (а) была применена процедура пороговой бинаризации по уровням серого, и более глубокие участки текстуры поверхности отмечены синим цветом на виде (б). Адаптировано с разрешения издателя из [54].

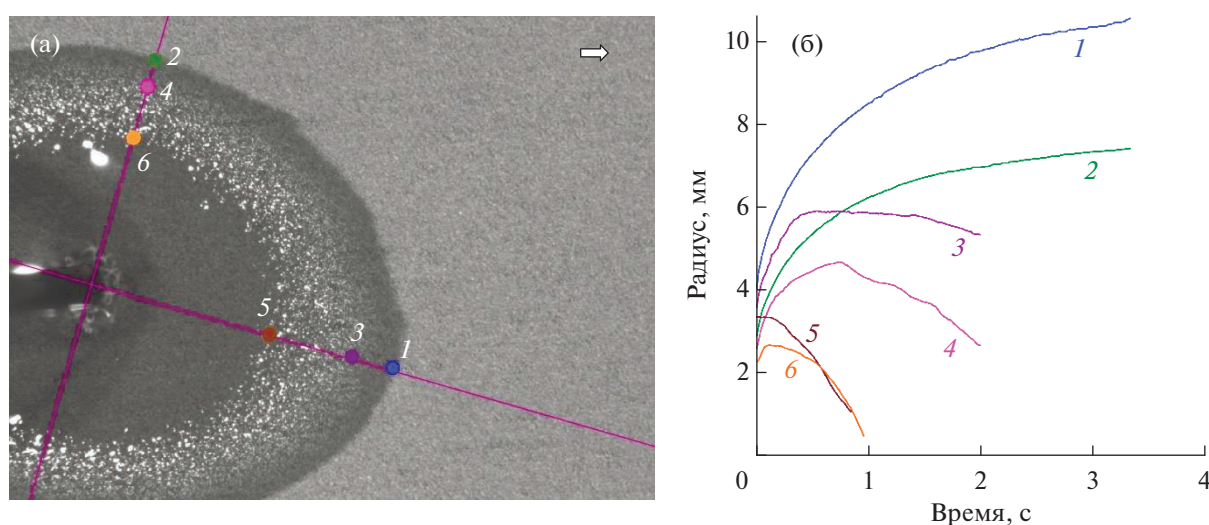


Рис. 7. Растекание капли по текстурированной поверхности. (а) Вид сверху на растекающуюся каплю. (б) Временная эволюция положений различных фронтов течения. Точками (а) и линиями (б) показаны положения фронтов, связанных с течением жидкости внутри нанопор (1, 2), распространением по микроканалам (3, 4) и положением основания объемной части капли (5, 6) вдоль “быстрой” (1, 3, 5) и “медленной” (2, 4, 6) осей. Стрелка в (а) указывает направление лазерного сканирования. Воспроизведено с разрешения издателя из [54].

биологических объектов между потоками в микроканалах вдоль “быстрой” и “медленной” осей. Таким образом, показанная на рис. 6б система микроканалов действовала, как своего рода мембрана, приводящая к индуцированному потоком перераспределению компонентов бионанофлюида. Очень узкие поры между наночастицами, образующими поверхностные наноструктуры, инициируют дальнейшее разделение компонентов биологической дисперсии при продвижении нанофронта. Анализ экспериментальных данных позволил заключить, что в процессе распространения по нанотекстуре поры заполняются водой, очищенной от биологических частиц, что подтверждается одинаковым показателем степени в законе распространения нанофронтов для чистой воды, нанофлюида с бактериофагом и микрофлюида с бактериальными клетками. Отметим, что распространение

нанофронтов для всех трех жидкостей описывается степенным законом с показателем степени $n = 0.225 \pm 0.004$ [54].

Одновременное растекание и впитывание капель дисперсии везикул на фильтровальной бумаге из пористого целлюлозного волокна изучали Кумар с соавт. [55]. Авторы исследовали влияние пористой структуры субстрата и фазового состояния везикул на процесс растекания. Для экспериментов использовали две дисперсии, содержащие субмикронные везикулы с липидными бислоями в твердо-гелевом или жидкокристаллическом состоянии. Было установлено, что на растекание дисперсий везикул на пористых подложках влияют толщина пористого слоя подложки, вязкость дисперсии везикул и их фазовое состояние. Кинетика растекания капель дисперсии с везикулами в твердо-гелевом состоянии бислоев была

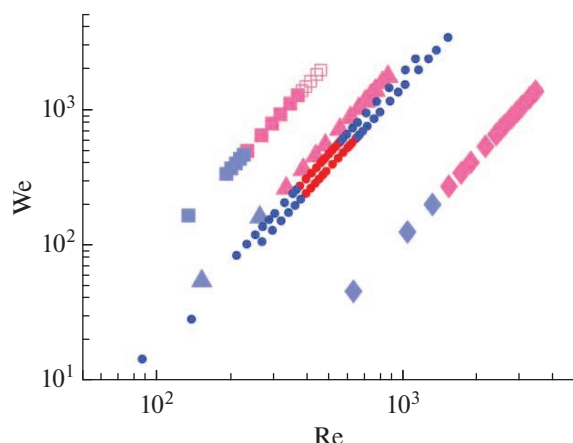


Рис. 8. Сравнение результатов удара капель различных жидкостей о стеклянную подложку в пространстве параметров число Вебера (We) — число Рейнольдса (Re). Красные символы показывают случаи разбрызгивания, синие — растекание без разбрызгивания. Кружками символами показаны зависимости для капель концентрированной (52 мас. %) дисперсии наночастиц серебра (размер до 10 нм) в тетрадекане двух начальных диаметров 1.82 и 2.32 мм, причем больший размер капли соответствует нижней линии. Для этих капель наблюдался возврат к растеканию при большой скорости удара. Ромбами показана зависимость для капель чистого тетрадекана диаметром 2.37 мм, треугольниками — для капель силиконового масла (вязкость 9.35 мПа·с, поверхностное натяжение 20.1 мН/м) диаметром 2.03 мм, а квадратами для другого силиконового масла (вязкость 19 мПа·с, поверхностное натяжение 20.6 мН/м) диаметром 2.06 мм. Для последних незаполненные символы обозначены случаи, когда на краю растекающейся капли возникали неустойчивости, но мелкие капельки не полностью отделились от основной капли и были притянуты назад соединяющей струной жидкости. Воспроизведено с разрешения издателя из [58].

медленнее, чем для дисперсий с жидкокристаллическим состоянием бислоев, что авторы связали с различием вязкости дисперсий. Последнее является доминирующим фактором в кинетике пропитки пористого слоя. Поскольку реологические свойства сложной жидкости в значительной степени определяются ее вязкостью, авторы пришли к выводу, что более быстрая кинетика растекания дисперсии с жидкокристаллическим состоянием бислоев обусловлена ее меньшей вязкостью, что приводит к более высокой скорости проникновения жидкости в пористую подложку за счет пропитки. Отметим, что исследования с биологическими жидкостями, такими как кровь, аналогичным образом продемонстрировали более медленную кинетику растекания и впитывания для капель крови с более высокой вязкостью [56].

Остановимся еще на одном интересном примере растекания нанодисперсий, обнаруженном недавно. Для многих применений, включая струйную печать, распылительное охлаждение, сжигание топ-

лива, решение проблем обледенения при динамическом воздействии переохлажденных капель, большое значение имеет характер изменения формы капли при ударе о поверхность [57]. Ударившаяся капля расплющивается в тонкую ламеллу, при этом разделяются два предельных случая характерного исхода — простое расплющивание (*spreading*), когда капля расширяется на поверхности без какого-либо разрушения, и разбрызгивание (*splashing*) когда вокруг линии контакта растекающейся капли образуются мелкие капли с возможным последующим отрывом этих капель от пластинки. До сих пор, на основе анализа удара капель однофазных жидкостей, считалось, что существует некоторая критическая скорость удара, выше которой начинается разбрызгивание. Однако в недавней работе группы европейских ученых [58] было обнаружено, что при высокой концентрации нанодисперсии (в данном случае — серебра в тетрадекане) наблюдается и второй, обратный переход, от разбрызгивания к гладкому растеканию (рис. 8). При этом было показано, что явление не связано с основными реологическими параметрами жидкости, поскольку для капель силиконового масла с аналогичной вязкостью и поверхностным натяжением обратного перехода не наблюдалось.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проблема гибкого управления физико-химическими свойствами жидких флюидов для многочисленных практических применений в настоящее время является одной из ключевых. Уже проведенные к настоящему моменту исследования показывают высокий потенциал использования наночастиц, диспергированных в нанофлюидах, для решения этой проблемы. Дальнейшее стимулирование работ в этой области связано со следующими факторами. Во-первых, сложность рассматриваемых систем не позволяет пока однозначно предсказывать влияние свойств, концентрации и размера наночастиц на поверхностные и объемные свойства нанофлюидов. Не до конца ясная роль межчастичных взаимодействий в реологическом поведении нанодисперсий потребует продолжения работ по анализу распределения и агрегации частиц, возникающих при растекании нанодисперсий. Еще предстоит разработать и адаптировать численные и аналитические модели, как для прогнозирования ньютоновского или неньютоновского поведения наножидкостей на подложках с иерархически шероховатыми или реакционноспособными подложками, так и для лучшего воспроизведения поведения нанофлюидов в реальных условиях. Наконец, предстоит еще решать многие вопросы практического использования нанофлюидов, связанные с долговечностью сохранения их функциональных свойств.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда № 23-73-30004, <https://rscf.ru/project/23-73-30004/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Buongiorno J.* Convective transport in nanofluids // *ASME Journal of Heat and Mass Transfer*. 2006. V. 128. № 3. P. 240–250. <https://doi.org/10.1115/1.2150834>
2. *Ali I., Pakharukov Y.V., Shabiev F.K., Galunin E.V., Sa-fargaliev R.F., Vasiljev S.A., Ezdin B.S., Burakov A.E., Alothman Z.A., Sillanpää M.* Preparation of graphene based nanofluids: Rheology determination and theoretical analysis of the molecular interactions of graphene nanoparticles // *Journal of Molecular Liquids*. 2023. V. 390. P. 122954. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122954>
3. *Широких С.А., Клевцова Е.О., Савченко А.Г., Королева М.Ю.* Устойчивость обратных высококонцентрированных эмульсий с магнитными наночастицами и структура высокопористых полимеров, образующихся из таких эмульсий // *Коллоид. журн.* 2021. Т. 83. № 6. С. 727–737. <https://doi.org/10.31857/S0023291221060124>
4. *Hernaiz M., Alonso V., Estellé P., Wu Z., Sundén B., Doretti L., Mancin S., Çobanoglu N., Karadeniz Z.H., Gardemia N., Lasheras-Zubiate M., Hernández López L., Mondragón R., Martínez-Cuenca R., Barison S., Kujawska A., Turgut A., Amigo A., Huminić G., Huminić A., Kalus M.-R., Schroth K.-G., Buschmann M.H.* The contact angle of nanofluids as thermophysical property // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2019. V. 547. P. 393–406. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.04.007>
5. *Ребиндер П.А., Фукс Г.И.* Проблемы современной коллоидной химии. В кн.: *Ребиндер П.А.* Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. Избранные труды. М.: Наука, 1978. С. 49–54.
6. *Choi S.U., Eastman J.A.* Enhancing Thermal Conductivity of Fluids with Nanoparticles (No. ANL/MSD/CP-84938; CONF-951135-29). Argonne National Lab. (ANL), Argonne, IL (United States), 1995. <https://www.osti.gov/servlets/purl/196525> (Дата обращения: 30.04.2023).
7. Интернет-сайт ООО “Термоконтур” [Владимир, 2003–2023]. URL: https://termo-systema.ru/index.php?option=com_content&view=article&id=63-lamda&catid=35-artikle-&Itemid=89.htm (Дата обращения: 05.10.2023).
8. *Prasad T.R., Krishna K.R., Sharma K.V., Mantravadi N.* Viscosity and thermal conductivity of cobalt and silica nanofluid in an optimum mixture of glycerol and water // *Colloid Journal*. 2022. V. 84. P. 208–221. <https://doi.org/10.1134/S1061933X22020090>
9. *Sinha S., Filippov A.N.* Time dependent magnetohydrodynamic flow of CuO/Al₂O₃/TiO₂ water based nanofluid along a vertical permeable stretching surface // *Colloid Journal*. 2021. V. 83. P. 500–512. <https://doi.org/10.1134/S1061933X21040116>
10. *Vallejo J.P., Prado J.I., Lugo L.* Hybrid or mono nanofluids for convective heat transfer applications. A critical review of experimental research // *Applied Thermal Engineering*. 2021. V. 203. P. 117926. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2021.117926>
11. *Milanese M., Micali F., Colangelo G., de Risi A.* Experimental evaluation of a full-scale HVAC system working with nanofluid // *Energies*. 2022. V. 15. P. 2902. <https://doi.org/10.3390/en15082902>
12. *Can A., Selimefendoglu F., Öztürk H.F.* A review on soft computing and nanofluid applications for battery thermal management // *Journal of Energy Storage*. 2022. V. 53. P. 105214. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.105214>
13. *Hussain M., Mir F.A., Ansari M.A.* Nanofluid transformer oil for cooling and insulating applications: A brief review // *Applied Surface Science Advances*. 2022. V. 8. P. 100223. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100223>
14. *Das N.K., Santra S., Naik P.K., Vasa M.S., Raj R., Bose S., Banerjee T.* Evaluation of thermophysical properties and thermal performance of amine-functionalized graphene oxide/deep eutectic solvent nanofluids as heat-transfer media for desalination systems // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2023. V. 11. № 14. P. 5376–5389. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c06325>
15. *Rafiei A., Loni R., Mahadzir S.B., Najafi G., Sadeghzadeh M., Mazlan M., Ahmadi M.H.* Hybrid solar desalination system for generation electricity and freshwater with nanofluid application: Energy, exergy, and environmental aspects // *Sustainable Energy Technologies and Assessments*. 2022. V. 50. P. 101716. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2021.101716>
16. *Varma V.B., Cheekati S.K., Pattanaik M.S., Ramanujan R.V.* A magnetic nanofluid device for excellent passive cooling of light emitting diodes // *Energy Reports*. 2022. V. 8. P. 7401–7419. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2022.05.237>
17. *Tembhare S.P., Barai D.P., Bhanvase B.A.* Performance evaluation of nanofluids in solar thermal and solar photovoltaic systems: A comprehensive review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2022. V. 153. P. 111738. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111738>
18. *Minakov A.V., Pryazhnikov M.I., Zhigarev V.A., Rudyak V.Y., Filimonov S.A.* Numerical study of the mechanisms of enhanced oil recovery using nanosuspensions // *Theoretical and Computational Fluid Dynamics*. 2021. V. 35. P. 477–493. <https://doi.org/10.1007/s00162-021-00569-9>
19. *Kang W.L., Zhou B.B., Issakhov M., Gabdullin M.* Advances in enhanced oil recovery technologies for low permeability reservoirs // *Petroleum Science*. 2022. V. 19. № 4. P. 1622–1640.
20. *Yakasai F., Jaafar M.Z., Bandyopadhyay S., Agi A.* Current developments and future outlook in nanofluid flooding: A comprehensive review of various parameters influencing oil recovery mechanisms // *Journal of Industrial*

- and Engineering Chemistry. 2021. V. 93. P. 138–162.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.10.017>
21. Gbadamosi A., Patil S., Kamal M.S., Adewunmi A.A., Yusuff A.S., Agi A., Oseh J. Application of polymers for chemical enhanced oil recovery: A review // *Polymers*. 2022. V. 14. P. 1433.
<https://doi.org/10.3390/polym14071433>
 22. Shchukin E.D., Zelenov A.S. *Physical-Chemical Mechanics of Disperse Systems and Materials*, Taylor & Francis, Boca Raton, 2016.
 23. Levine S., Bowen B.D., Partridge S.J. Stabilization of emulsions by fine particles I. Partitioning of particles between continuous phase and oil/water interface // *Colloids and Surfaces*. 1989. V. 38. P. 325–343.
[https://doi.org/10.1016/0166-6622\(89\)80271-9](https://doi.org/10.1016/0166-6622(89)80271-9)
 24. Puel E., Coumes C.C.D., Poulesquen A., Testard F., Thill A. Pickering emulsions stabilized by inside/out Janus nanotubes: Oil triggers an evolving solid interfacial layer // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2023. V. 647. P. 478–487.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.04.102>
 25. Boinovich L., Emelyanenko A. The prediction of wettability of curved surfaces on the basis of the isotherms of the disjoining pressure // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2011. V. 383. P. 10–16.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.12.020>
 26. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985.
 27. Boinovich L.B. DLVO forces in thin liquid films beyond the conventional DLVO theory // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2010. V. 15. P. 297–302.
<https://doi.org/10.1016/j.cocis.2010.05.003>
 28. Kralchevsky P.A., Nagayama K. Capillary forces between colloidal particles // *Langmuir*. 1994. V. 10. P. 23–36.
<https://doi.org/10.1021/la00013a004>
 29. Sarmadivaleh M., Al-Yaseri A.Z., Iglauer S. Influence of temperature and pressure on quartz–water–CO₂ contact angle and CO₂–water interfacial tension // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2015. V. 441. P. 59–64.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.11.010>
 30. Arif M., Al-Yaseri A.Z., Barifcani A., Lebedev M., Iglauer S. Impact of pressure and temperature on CO₂–brine–mica contact angles and CO₂–brine interfacial tension: Implications for carbon geo-sequestration // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2016. 462. P. 208–215.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.07.115>
 31. Estellé P., Cabaleiro D., Żyła G., Lugo L., Murshed S.M.S. Current trends in surface tension and wetting behavior of nanofluids // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018. V. 94. P. 931–944.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.07.006>
 32. Traciak J., Żyła G. Effect of nanoparticles saturation on the surface tension of nanofluids // *Journal of Molecular Liquids*. 2022. V. 363. P. 119937.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119937>
 33. Traciak J., Fal J., Żyła G. 3D printed measuring device for the determination the surface tension of nanofluids // *Applied Surface Science*. 2021. V. 561. P. 149878.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149878>
 34. Traciak J., Sobczak J., Żyła G. The experimental study of the surface tension of titanium dioxide – ethylene glycol nanofluids // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2023. V. 145. P. 115494.
<https://doi.org/10.1016/j.physe.2022.115494>
 35. Traciak J., Sobczak J., Kuzioła R., Wasąg J., Żyła G. Surface and optical properties of ethylene glycol-based nanofluids containing silicon dioxide nanoparticles: An experimental study // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2022. V. 147. P. 7665–7673.
<https://doi.org/10.1007/s10973-021-11067-9>
 36. Traciak J., Sobczak J., Vallejo J.P., Lugo L., Fal J., Żyła G. Experimental study on the density, surface tension and electrical properties of ZrO₂–EG nanofluids // *Physics and Chemistry of Liquids*. 2023. V. 61. P. 14–24.
<https://doi.org/10.1080/00319104.2022.2027942>
 37. Sobczak J., Vallejo J.P., Traciak J., Hamze S., Fal J., Estellé P., Lugo L., Żyła G. Thermophysical profile of ethylene glycol based nanofluids containing two types of carbon black nanoparticles with different specific surface areas // *Journal of Molecular Liquids*. 2021. V. 326. P. 115255.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115255>
 38. Traciak J., Żyła G. Surface tension of ethylene glycol-based nanofluids containing three types of oxides: zinc oxide (ZnO), magnesium oxide (MgO) and indium oxide (In₂O₃) // *International Journal of Thermophysics*. 2023. V. 44. P. 34.
<https://doi.org/10.1007/s10765-022-03144-4>
 39. Emelyanenko A.M., Emelyanenko K.A., Vul' A.Ya., Shvidchenko A.V., Boinovich L.B. The role of nanoparticle charge in crystallization kinetics and ice adhesion strength for dispersions of detonation nanodiamonds // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2023. V. 25. P. 3950–3958.
<https://doi.org/10.1039/D2CP05144C>
 40. Boinovich L.B., Modin E.B., Aleshkin A.V., Emelyanenko K.A., Zulkarneev E.R., Kiseleva I.A., Vasiliev A.L., Emelyanenko A.M. Antibacterial effect of textured surfaces induced by extreme wettability and bacteriophage seeding // *ACS Applied Nanomaterials*. 2018. V. 1. P. 1348–1359.
<https://doi.org/10.1021/acsanm.8b00090>
 41. Rudawska A. Assessment of surface preparation for the bonding/adhesive technology / In: *Rudawska A. Surface Treatment in Bonding Technology*. Academic Press, 2019. P. 227–275.
<https://doi.org/10.1016/b978-0-12-817010-6.00009-6>
 42. Captay G. A coherent set of model equations for various surface and interface energies in systems with liquid and solid metals and alloys // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2020. V. 283. P. 102212.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102212>
 43. Boinovich L., Emelyanenko A. Wetting and surface forces // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2011. V. 165. P. 60–69.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.03.002>
 44. Boinovich L., Emelyanenko A. The prediction of wettability of curved surfaces on the basis of the isotherms of the disjoining pressure // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2011. V. 383. P. 10–16.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.12.020>

45. *Minakov A.V., Pryazhnikov M.I., Suleymana Y.N., Meshkova V.D., Guzei D.V.* Experimental study of nanoparticle size and material effect on the oil wettability characteristics of various rock types // *Journal of Molecular Liquids*. 2021. V. 327. P. 114906. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114906>
46. *De Gennes P.G.* Wetting: Statics and dynamics // *Reviews of Modern Physics*. 1985. V. 57. № 3. P. 827. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.57.827>
47. *Bonn D., Eggers J., Indekeu J., Meunier J., Rolley E.* Wetting and spreading // *Reviews of Modern Physics*. 2009. V. 81. № 2. P. 739. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.739>
48. *Yarin A.L.* Drop impact dynamics: Splashing, spreading, receding, bouncing... // *Annual Review of Fluid Mechanics*. 2006. V. 38. P. 159–192. <https://doi.org/10.1146/annurev.fluid.38.050304.092144>
49. *Josserand C., Thoroddsen S.T.* Drop impact on a solid surface // *Annual Review of Fluid Mechanics*. 2016. V. 48. P. 365–391. <https://doi.org/10.1146/annurev-fluid-122414-034401>
50. *Johansson P., Hess B.* Molecular origin of contact line friction in dynamic wetting // *Physical Review Fluids*. 2018. V. 3. P. 074201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevFluids.3.074201>
51. *Blake T.D.* The physics of moving wetting line // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2006. V. 299. P. 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.03.051>
52. *Chen L., Bonaccorso E.* Effects of surface wettability and liquid viscosity on the dynamic wetting of individual drops // *Physical Review E*. 2014. V. 90. P. 022401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.90.022401>
53. *Ramiasa M., Ralston J., Fetzer R., Sedev R.* The influence of topography on dynamic wetting // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2014. V. 206. P. 275–293. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.04.005>
54. *Emelyanenko A.M., Boinovich L.B., Emelyanenko K.A.* Spreading of biologically relevant liquids over the laser textured surfaces // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2020. V. 567. P. 224–234. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.02.006>
55. *Kumar A., Kleinen J., Venzmer J., Trybala A., Starov V., Gambaryan-Roisman T.* Spreading and imbibition of vesicle dispersion droplets on porous substrates // *Colloids and Interfaces*. 2019. V. 3. P. 53. <https://doi.org/10.3390/colloids3030053>
56. *Chao T.C., Trybala A., Starov V., Das D.B.* Influence of haematocrit level on the kinetics of blood spreading on thin porous medium during dried blood spot sampling // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2014. V. 451. P. 38–47. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.03.033>
57. *Antonov D.V., Islamova A.G., Strizhak P.A.* Hydrophilic and hydrophobic surfaces: Features of interaction with liquid drops // *Materials*. 2023. V. 16. P. 5932. <https://doi.org/10.3390/ma16175932>
58. *Thoraval M.-J., Schubert J., Karpitschka S., Chanana M., Boyer F., Sandoval-Naval E., Dijksman J.F., Snoeijer J.H., Lohse D.* Nanoscopic interactions of colloidal particles can suppress millimetre drop splashing // *Soft Matter*. 2021. V. 17. P. 5116–5121. <https://doi.org/10.1039/D0SM01367F>

УДК 544.726

ВЛИЯНИЕ ИНЕРТНОГО ФТОРПОЛИМЕРА НА РАВНОВЕСНЫЕ И ДИНАМИЧЕСКИЕ ГИДРАТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕМБРАНЫ МФ-4СК

© 2023 г. Н. А. Кононенко¹, С. А. Шкирская¹, *, М. В. Рыбалко¹, Д. А. Зотова¹

¹Кубанский государственный университет, ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040 Россия

*e-mail: shkirskaya@mail.ru

Поступила в редакцию 17.07.2023 г.

После доработки 09.08.2023 г.

Принята к публикации 09.08.2023 г.

Изучено влияние природы и количества инертного компонента в составе перфторированной сульфокатионитовой мембраны МФ-4СК на ее равновесные физико-химические и транспортные свойства. Исследованы обменная емкость, влагосодержание, удельная влагоемкость, удельная электропроводность, диффузионная и электроосмотическая проницаемость двух серий мембран МФ-4СК с варьируемым содержанием инертных фторполимеров, полученных методом отливки из растворов полимеров в диметилформамиде. На основании изучения распределения воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор и чисел переноса воды во внешнем электрическом поле установлена взаимосвязь между равновесными и динамическими гидратными характеристиками образцов. Установлено, что природа и содержание инертного компонента в составе перфторированной мембраны оказывает более существенное влияние на состояние воды в равновесных условиях, чем на электроосмотический перенос воды во внешнем электрическом поле.

Ключевые слова: ионообменная перфторированная мембрана, электроосмотическая проницаемость, числа переноса воды, эффективный радиус пор, распределение воды по энергиям связи в мембране, удельная электропроводность

DOI: 10.31857/S0023291223600645, EDN: IEKJMY

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря своим уникальным свойствам перфторированные мембраны находят применение в мембранных электролизерах и редокс батареях в качестве разделительной диафрагмы, а также в топливных элементах в качестве твердого полиэлектролита [1–4]. Эффективность работы этих устройств зависит от стабильности перфторированной мембраны в процессе эксплуатации в течение длительного времени. При этом может происходить разрушение полимерного электролита, снижение его механической прочности, уменьшение ионной проводимости мембран в условиях пониженной влажности, отравление перфторированной мембраны примесями катионов d-элементов, которые появляются в процессе работы топливного элемента (ТЭ) из-за растворения легирующего компонента катализатора и т.д. [5–11].

Перспективным направлением улучшения эксплуатационных характеристик полимерных мембран, повышения их ионной проводимости в условиях пониженной влажности является модифицирование компонентами различной природы. В качестве модификаторов полимерных мем-

бран для применения в топливных элементах используют оксиды поливалентных элементов, кислый фосфат циркония, гетерополикислоты, которые не только существенно увеличивают влагосодержание перфторированных мембран, но и являются дополнительными источниками переносчиков тока [12–17]. Особое место среди гибридных систем занимают перфторированные мембраны, содержащие наночастицы металлов, в частности платины, применение которой обусловлено ее каталитической активностью в реакции восстановления кислорода и окисления водорода и эффектом самоувлажнения мембраны в результате взаимодействия водорода и кислорода на наночастицах платины в объеме мембраны с образованием воды [18–22]. Авторы [23, 24] детально исследовали степень деградации мембраны МФ-4СК, в том числе и модифицированной наночастицами платины, на различных этапах эксплуатации мембранно-электродного блока (МЭБ) и показали, что наиболее существенные изменения как в структуре, так и в транспортных свойствах перфторированной мембраны происходят после термомеханического воздействия в процессе изготовле-

ния МЭБ. Поэтому перспективным направлением повышения ее деградационной устойчивости и сохранения эксплуатационных характеристик может являться введение в ее состав инертного фторполимера. Подобный прием эффективно используется при изготовлении композиционных мембран на основе кислых солей щелочных металлов для среднетемпературных твердокислотных ТЭ [25]. В настоящее время интенсивно развивается направление синтеза композиционных систем на основе CsH_2PO_4 и полимерных добавок, сочетающих в себе прочность, гибкость и гидрофобность полимерного компонента с высокой кислотносолевой проводимостью [26, 27].

Введение инертного полимера в состав перфторированных мембран позволяет повысить их механическую прочность и снизить кроссовер незаряженных частиц, что является необходимым требованием для применения мембран в топливных элементах и проточных редокс батареях. При этом важно не только подобрать фторполимер, но и определить его оптимальное количество. Авторы [28] использовали в качестве инертного компонента коммерческий фторполимер Ф-26, представляющий собой сополимер винилиденфторида и гексафторпропилена, варьируя его количество в мембране от 10 до 40% по массе. Были изучены равновесные и транспортные свойства и обнаружено увеличение эластичности образцов. Однако влияние инертного компонента на распределение воды в перфторированных мембранах до сих пор не исследовалось. В то же время такая информация является необходимой как для оценки эффективности использования этих образцов в топливных элементах и проточных редокс батареях, так и в мембранных электролизерах, поскольку содержание и состояние воды влияет на концентрацию получаемой щелочи. Эффективность мембранного электролиза существенно зависит от транспортных характеристик мембраны, которая не только должна пропускать противоионы Na^+ , предотвращать обратную миграцию OH^- ионов, но и иметь высокую механическую и химическую устойчивость [29, 30]. Для достижения высокой производительности хлорно-щелочного реактора необходимы мембраны с высокой удельной электропроводностью, а также с пониженным влагосодержанием, диффузионной и электроосмотической проницаемостью.

Целью данной работы являлось установление взаимосвязи между содержанием инертного полимера в перфторированных сульфокатионитовых мембранах и их равновесными и динамическими гидратными характеристиками. В задачи работы входило изучение влияния инертного фторполимера на распределение воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор в равновесных услови-

ях и перенос растворителя во внешнем электрическом поле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление мембран

Объектами исследования являлись две серии перфторированных мембран, изготовленных методом отливки из растворов полимеров в диметилформамиде (ДМФА). В качестве инертных использовались коммерческие фторполимеры Ф-26 (сополимер винилиденфторида с гексафторпропиленом) и Ф-42 (сополимер тетрафторэтилена и винилиденфторида). Для приготовления образцов мембран использовался 9% раствор перфторсульфокислоты ЛФ-4СК в ДМФА и готовились 9% растворы фторполимеров в ДМФА путем смешивания навески полимера с растворителем с последующим диспергированием в ультразвуковой ванне. Далее указанные растворы смешивали в различных соотношениях, перемешивание компонентов проводилось также методом ультразвукового диспергирования в течение 60 мин при температуре в диапазоне 30–40°C. Полученная однородная смесь помещалась в стеклянную форму, режим высушивания и процедура дальнейшей подготовки мембран к исследованию подробно описаны в [28]. Все исходные полимеры предоставлены ОАО «Пластполимер» (г. Санкт-Петербург).

В результате была получена серия образцов, массовая доля (ω) полимера Ф-26 в которых варьировалась в диапазоне от 10 до 40%, а Ф-42 — от 5 до 25% в расчете на сухую мембрану. Тип инертного полимера и его содержание в мембране указывался в маркировке образца.

Равновесные физико-химические характеристики мембран

Обменная емкость в расчете на 1 г набухшей мембраны (Q , ммоль/г_н) образцов в H^+ -форме определялась по стандартной методике. Для оценки равновесных гидратных характеристик мембран использовалась величина общего влагосодержания (W , %), рассчитанная на основании сравнения массы набухшего и высушенного образца, и удельного влагосодержания (n_m , моль H_2O /моль SO_3^-), рассчитанная с учетом обменной емкости образца [31]. Толщина мембраны (l , мкм) измерялась цифровым микрометром Inforce 06-11-45 с точностью не ниже 0.003 мм.

Распределение воды в мембранах по энергиям связи и радиусам пор изучали методом эталонной контактной порометрии (МЭКП), который признан IUPAC [32] и детально описан в работах [33, 34] применительно к исследованию пористой структуры различных материалов, в том числе и перфторированных ионообменных мембран. Для

исследования использовали образцы мембран в Na^+ -форме, отмытые дистиллированной водой до постоянного значения сопротивления воды над мембранами.

Электротранспортные характеристики мембран

Электроосмотический перенос растворителя изучали объемным методом [31, 35] в двухкамерной ячейке с горизонтально расположенными измерительными капиллярами с ценой деления 0.0002 мл. Объем каждой камеры составлял 100 мл, рабочая площадь мембраны – 1.78 см². Герметичность установки обеспечивалась тонкими резиновыми прокладками. Для устранения концентрационной поляризации растворы в ячейке перемешивались с помощью магнитных мешалок. В качестве поляризующих электродов применялись электроды, изготовленные из серебряной пластины, свернутой в спираль, покрытые слоем хлорида серебра. Для того чтобы на электродах кроме основных процессов осаждения и растворения серебра не протекали побочные реакции с образованием газообразных продуктов, которые могут привести к искажению измеряемых объемов, через каждые 30 мин эксперимента проводилась переполусовка электродов. При появлении в камерах газообразных продуктов из-за частичной потери обратимости хлоридсеребряных электродов, проводилась их регенерация путем последовательного осаждения и растворения слоя хлорида серебра на поверхности электродов. Для расчета электроосмотической проницаемости использовались значения скорости объемного потока после установления стационарного состояния. Изменения объемов в камерах ячейки из-за протекающих электродных реакций не учитывались, поскольку они составляли менее 1% от объема перенесенной воды.

Для количественной характеристики потока растворителя использовалось число переноса воды (t_w , моль $\text{H}_2\text{O}/\text{F}$), представляющее количество молей воды (v), переносимое с 1 молем противоположно, то есть при прохождении 1 F электричества:

$$t_w = v \frac{F}{I\tau}. \quad (1)$$

Величина v рассчитывалась как отношение объема перенесенной воды к ее мольному объему.

Удельную электропроводность мембран (κ_m) определяли на основании их активного сопротивления (R_m), измеренного ртутно-контактным методом [31] на переменном токе с использованием потенциостата-гальваностата Р-45Х (Electrochemical Instruments, Черноголовка, Россия), снабженного модулем для измерения импеданса FRA-24М. Величину удельной электропроводности рассчитывали по формуле:

$$\kappa_m = \frac{l}{R_m S}, \quad (2)$$

где R_m – сопротивление мембраны, l и S – толщина и рабочая площадь мембраны.

Диффузионную проницаемость мембран определяли в двухкамерной ячейке, заполненной раствором электролита заданной концентрации с одной стороны мембраны и дистиллированной водой – с другой [31]. Растворы по обе стороны мембраны интенсивно перемешивали для устранения влияния диффузионных слоев на границах мембрана/раствор. За нарастанием концентрации в камере с водой, снабженной платинированными платиновыми электродами, следили по изменению ее сопротивления с помощью измерителя иммитанса Е7-21 (ОАО “МНИПИ”, Минск, Беларусь). Измерения проводили не менее 3 раз с каждым раствором.

Интегральный коэффициент диффузионной проницаемости (P_m) рассчитывали по формуле:

$$P_m = \frac{Vl}{SC_0} K \frac{dI/R}{d\tau}, \quad (3)$$

где V – объем электролита; $\frac{dI/R}{d\tau}$ – изменение проводимости в камере с водой во времени, K – константа ячейки, C_0 – концентрация электролита.

Ячейки для измерения электротранспортных характеристик представлены на рис. 1. Измерение транспортных характеристик проводили в изотермических условиях при 25°C. Величина относительной погрешности не превышала 5%. Перед измерением электротранспортных характеристик мембраны приводились в равновесие с раствором определенной концентрации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические характеристики (толщина l , обменная емкость Q , влагосодержание W , удельное влагосодержание n_m) полученных образцов мембран в Na^+ -форме представлены в табл. 1. Как видно из таблицы, с увеличением доли инертного компонента обменная емкость и влагосодержание образцов закономерно уменьшаются. Однако удельное влагосодержание уменьшается только при введении в состав мембраны полимера Ф-26, в то время как добавка Ф-42 таким образом влияет на обменную емкость мембраны и ее влагосодержание, что величина n_m остается практически постоянной.

Результаты исследования механических характеристик мембран МФ-4СК с добавками полимера Ф-26 показали, что, несмотря на снижение предела прочности образцов, с увеличением содержания инертного полимера в мембране наблюдается существенное увеличение относительного

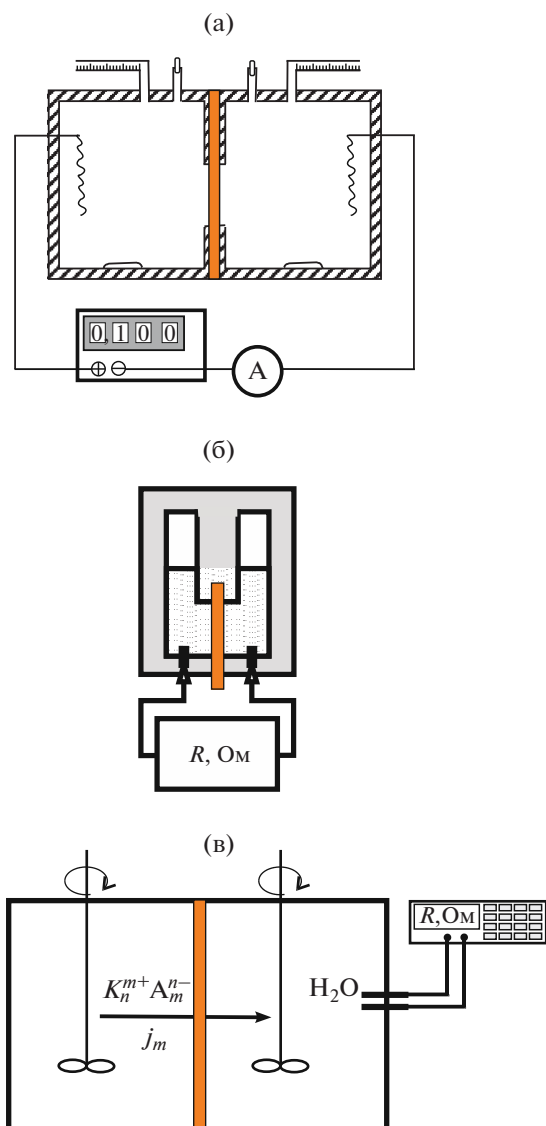


Рис. 1. Ячейки для измерения электроосмотического переноса воды (а), удельной электропроводности (б) и диффузионной проницаемости (в) мембран.

удлинения на разрыв [28]. Это свидетельствует о пластифицирующем действии инертного полимера, что обеспечит лучший контакт между электродами и мембраной при формировании МЭБ.

Для выяснения влияния природы инертного компонента на транспортные свойства перфторированной мембраны проведено тестирование приготовленных мембран в 0.1 М растворе хлорида натрия. Результаты определения их удельной электропроводности представлены на рис. 2. Из рисунка видно, что с увеличением массовой доли Ф-26 в мембране ее электропроводность монотонно уменьшается от 1.2 до 0.2 См/м, в то время как введение Ф-42 в количестве 5% приводит к уменьшению электропроводности почти в 2 раза

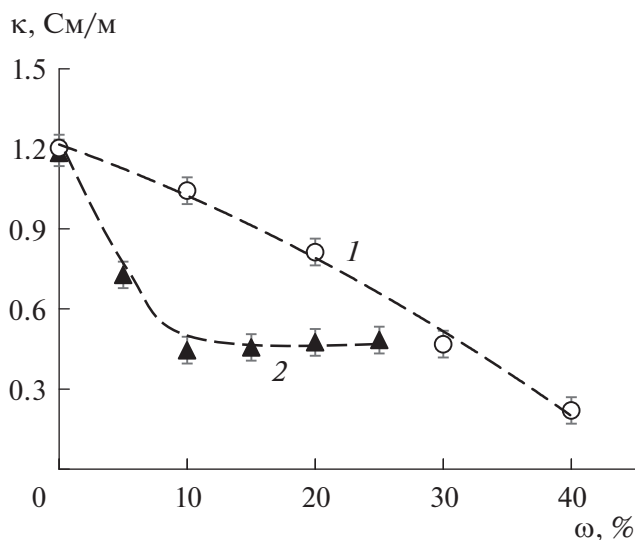


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности мембран МФ-4СК в 0.1 М растворе NaCl от массовой доли инертного полимера: (1) Ф-26; (2) Ф-42.

и при дальнейшем увеличении ω она изменяется незначительно. При этом у образцов с содержанием полимера Ф-42 $\omega \geq 10\%$ электропроводность такая же, как у образца с 30% Ф-26. Уменьшение электропроводности образцов обусловлено снижением их обменной емкости (табл. 1).

На рис. 3 представлены результаты определения диффузионной проницаемости образцов в 0.1 М растворе NaCl. Из рисунка видно, что добавление 10 и 20% полимера Ф-26 не приводит к существенному изменению интегрального коэффициента диффузионной проницаемости мембраны. В то же время введение уже 5% Ф-42 в композицию, как и в случае электропроводности, приводит к резкому уменьшению диффузионной проницаемости мембраны. Причиной такого влияния Ф-42 не только на электропроводность, но и на диффузионную проницаемость мембраны МФ-4СК является одинаковая величина удельного влагосодержания всех образцов с этим инертным фторполимером. Снижение диффузионных характеристик мембраны МФ-4СК с увеличением содержания инертного фторполимера косвенно указывает на возможное уменьшение кроссовера заряженных и незаряженных электрохимических частиц через мембраны при их использовании в топливных элементах, проточных редокс батареях и в хлорно-щелочных реакторах.

Различный характер влияния фторполимеров Ф-26 и Ф-42 на транспортные свойства мембраны МФ-4СК обусловлен тем, что несмотря на то, что оба полимера являются перфторированными сополимерами винилиденфторида, в Ф-26 имеется свободная группа $-\text{CF}_3$, которая может мешать более плотной упаковке конечного материала,

Таблица 1. Физико-химические характеристики образцов мембран

Мембрана	ω , %	l , мм	Q , ммоль/Г _н	W , %	n_m , моль H ₂ O/моль SO ₃ ⁻
M0	0	0.36 ± 0.01	0.84	21.3	14.1
M26-10	10	0.40 ± 0.01	0.75	17.8	12.8
M26-20	20	0.44 ± 0.02	0.68	16.1	13.0
M26-30	30	0.37 ± 0.01	0.58	13.0	12.2
M26-40	40	0.37 ± 0.01	0.54	9.9	10.0
M42-5	5	0.37 ± 0.01	0.81	19.2	13.1
M42-10	10	0.19 ± 0.02	0.75	17.7	13.1
M42-15	15	0.20 ± 0.01	0.70	16.5	13.1
M42-20	20	0.19 ± 0.02	0.66	15.8	13.3
M42-25	25	0.20 ± 0.01	0.60	14.7	13.6

что способствует приданию большей эластичности. При формировании растворов полимеров они не являются истинными растворами, а усреднение свойств пленки, полученной после отливки, осуществляется за счет взаимного влияния компонентов, которые в нее входят. Кроме того, согласно техническим характеристикам фторполимеров [36], Ф-42 имеет большую прочность при разрыве и меньшее относительное удлинение при разрыве, что приводит к более существенному его влиянию на структуру мембраны и транспортные свойства.

В связи с тем, что введение полимера Ф-42 в количестве 10–25% оказывает одинаковое влияние на проводящие и диффузионные характеристики мембраны, для установления взаимосвязи между содержанием инертного полимера в перфторированных сульфокатионитовых мембранах и их равновесными и динамическими гидратными характеристиками изучение распределения воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор в равновесных условиях и перенос растворителя во внешнем электрическом поле проводилось на образцах мембран МФ-4СК с добавками Ф-26.

Результаты экспериментального исследования распределения воды по энергиям связи (A , Дж/моль) и эффективным радиусам пор (r , нм) в перфторированной мембране с различным содержанием компонента Ф-26 представлены на рис. 4 в виде интегральных и дифференциальных кривых соответственно. Как видно из рисунков, с увеличением доли инертного компонента общий объем полостей в мембране, заполненных водой, уменьшается. При этом максимальный объем воды сосредоточен в порах радиусом около 100 нм. Наиболее существенные изменения в структуре мембраны происходят при введении инертного фторполимера свыше 20%.

Из порометрических кривых были рассчитаны структурные характеристики перфторированных мембран: максимальная пористость (V_0 , см³/г) как суммарный объем воды в образце, удельная площадь внутренней поверхности (S , м²/г), расстояние между функциональными группами (L , нм) в предположении, что они равномерно распределены по объему мембраны, а также плотность заряда на внутренней межфазной поверхности (q , Кл/м²). Расчетные формулы приведены в [34]. Кроме того, была рассчитана доля так называемых гелевых микро- и мезопор пор в общем объеме пор мембраны (параметр $V_{\text{гель}}/V_0$), качественно характеризующая селективность мембраны, а также объемная доля макропор в набухшей мембране (параметр

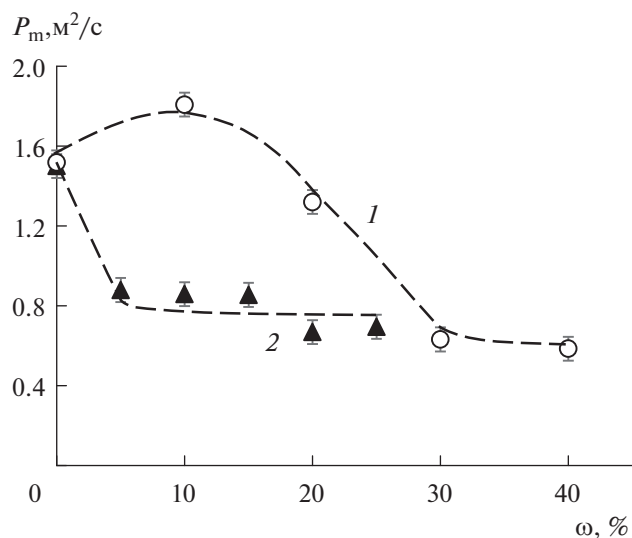


Рис. 3. Зависимость интегрального коэффициента диффузионной проницаемости мембран МФ-4СК для 0.1 М раствора NaCl от массовой доли инертного полимера в мембране: (1) Ф-26; (2) Ф-42.

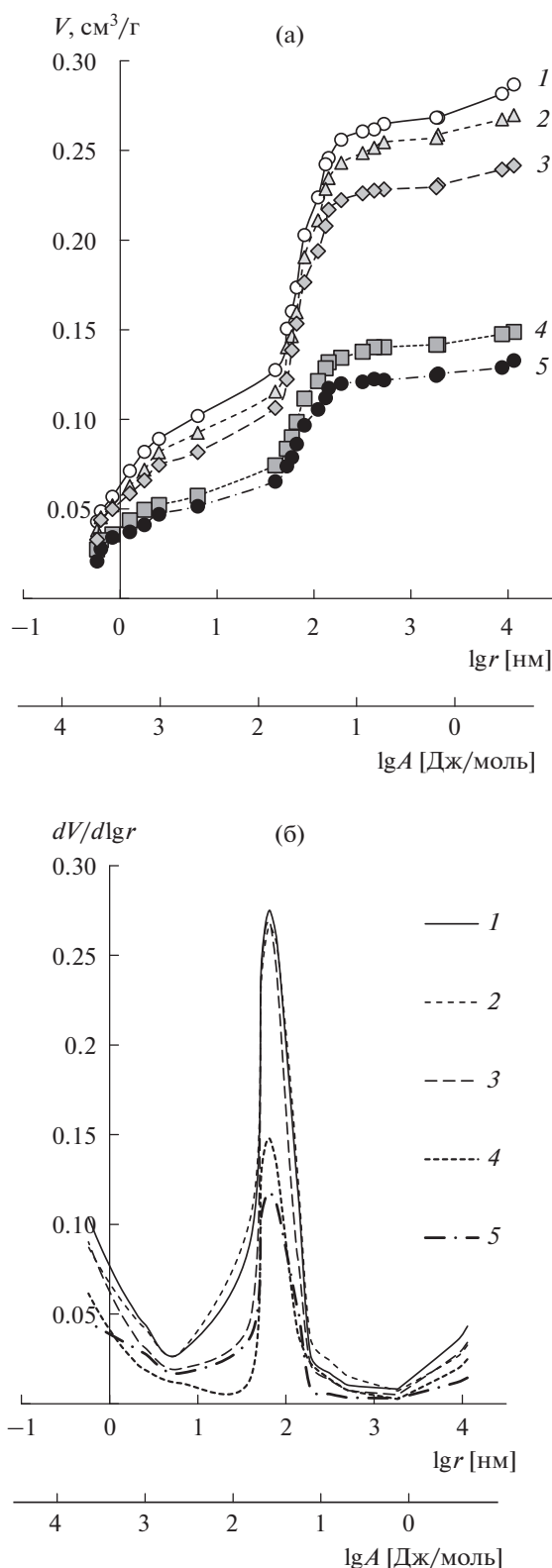


Рис. 4. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые распределения воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор в мембране МФ-4СК с разным содержанием инертного полимера Ф-26: (1) 0, (2) 10, (3) 20, (4) 30, (5) 40%.

$V_{\text{макро}}/V_{\text{н.мб}}$), характеризующая гетерогенность образца. Условная граница между макро- и мезопорами проводилась при $r = 25$ нм [32]. Рассчитанные характеристики пористой структуры мембран МФ-4СК с варьируемым содержанием инертного фторполимера Ф-26 представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, максимальная пористость образцов, как и независимо измеренное влагосодержание W (табл. 1), закономерно уменьшается из-за дегидратации мембран с увеличением массовой доли инертного полимера в ее составе. Это сопровождается уменьшением удельной площади внутренней поверхности и расстоянием между функциональными группами. При этом плотность заряда на внутренней межфазной поверхности практически не меняется при введении в состав мембраны 10 и 20% Ф-26 и возрастает на 16% при увеличении Ф-26 в мембране до 40%.

Анализируя изменение параметра $V_{\text{гель}}/V_0$, можно заключить, что после повышения массовой доли инертного компонента на 40% доля пор с радиусом менее 25 нм, заполненных водой с энергией связи более 100 Дж/моль, возрастает примерно на 10%. Поскольку при замене воды на раствор электролита коионы в поры такого радиуса проникнуть не могут, увеличение параметра $V_{\text{гель}}/V_0$ свидетельствует о возрастании селективности мембраны. Объемная доля макропор в набухшей мембране, которые при контакте с раствором электролита будут содержать равновесный раствор, уменьшается с увеличением массовой доли Ф-26 в мембране. Причем наибольшее изменение величины параметра $V_{\text{макро}}/V_{\text{н.мб}}$ наблюдается при увеличении ω до 30 и 40%. Полученные результаты качественно согласуются с уменьшением объемной доли равновесного раствора в межгелевых промежутках при увеличении ω , найденной авторами [28] из концентрационных зависимостей удельной электропроводности этих образцов в рамках двухфазной модели проводимости, и объясняют минимальные значения интегрального коэффициента диффузионной проницаемости мембран такого состава (рис. 3), поскольку диффузия электролита осуществляется преимущественно по межгелевым промежуткам.

Концентрационные зависимости чисел переноса воды в исследуемых образцах мембран МФ-4СК, найденных из экспериментальных данных по их электроосмотической проницаемости в растворах хлорида натрия, представлены на рис. 5. Как видно из рисунка, для всех образцов увеличение концентрации раствора электролита закономерно приводит к уменьшению электроосмотической проницаемости и чисел переноса воды из-за уменьшения числа гидратации ионов в растворе. Числа переноса воды в разбавленных и в концентрированных растворах NaCl в зависимости от

Таблица 2. Характеристики пористой структуры мембран МФ-4СК с различным содержанием инертного полимера Ф-26

ω , %	V_0 , см ³ /г	S , м ² /г	L , нм	q , Кл/м ²	$V_{\text{гель}}/V_0$	$V_{\text{макро}}/V_{\text{н.мб}}$
0	0.29 ± 0.01	178	0.54	0.55	0.45	0.18
10	0.27 ± 0.01	160	0.54	0.55	0.43	0.17
20	0.24 ± 0.01	146	0.55	0.53	0.44	0.16
30	0.15 ± 0.01	105	0.51	0.62	0.50	0.10
40	0.13 ± 0.01	91	0.50	0.64	0.49	0.09

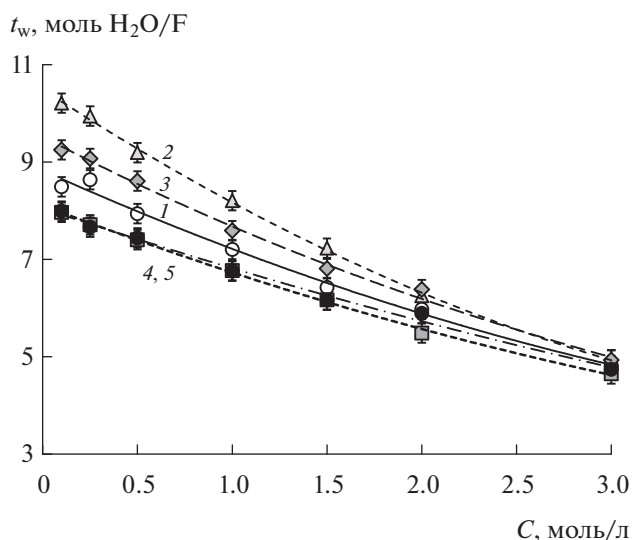
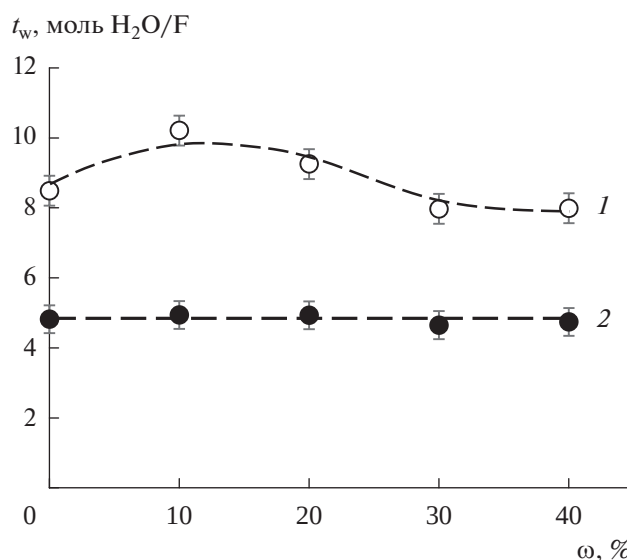
содержания инертного фторполимера в мембране МФ-4СК представлены на рис. 6.

В случае разбавленных растворов зависимость $t_w - \omega$ имеет такой же характер, как и $P_m - \omega$. Наибольший перенос воды в электрическом поле наблюдается для образца, содержащего 10% Ф-26. Увеличение количества инертного фторполимера в мембране до 20% приводит к небольшому снижению электроосмотической проницаемости перфторированной мембраны. После добавления 30% Ф-26 число переноса воды вновь уменьшается, а дальнейшее увеличение содержания инертного компонента до 40% не влияет на число переноса воды. В случае концентрированных растворов число переноса воды в мембране имеет минимальную величину из-за низкого числа гидратации ионов в растворе и практически не зависит от содержания инертного фторполимера.

С использованием полученных значений чисел переноса воды и данных по общему содержанию воды в исследованных образцах рассчитан коэффициент Шпиглера, характеризующий до-

лю воды, переносимой в электрическом поле, от ее общего содержания в мембране. Зависимость коэффициента Шпиглера от содержания инертного компонента представлена на рис. 7. Как видно из рисунка, введение различного количества инертного фторполимера в структуру сульфокатионитовых мембран приводит к изменению значений отношения t_w/n_m от 0.6 до 0.8. При этом у всех образцов, содержащих инертный фторполимер Ф-26, коэффициент Шпиглера выше, чем в исходной мембране МФ-4СК. Это означает, что присутствие инертного фторполимера усиливает гидрофобность перфторированной сульфокатионитовой мембраны, облегчая вовлечение воды в ее перенос с противоионами в электрическом поле. Это может быть связано с эффектом проскальзывания воды вдоль инертного фторполимера.

Таким образом, выполненный анализ равновесных и динамических гидратных характеристик показал, что природа и содержание инертного компонента в составе перфторированной мембраны оказывает более существенное влияние на состояние

**Рис. 5.** Концентрационные зависимости чисел переноса воды в растворах хлорида натрия для мембран МФ-4СК с варьируемым содержанием инертного полимера Ф-26: (1) 0, (2) 10, (3) 20, (4) 30, (5) 40%.**Рис. 6.** Числа переноса воды в 0.1 М (1) и 3 М (2) растворе NaCl в зависимости от содержания инертного фторполимера в мембране МФ-4СК.

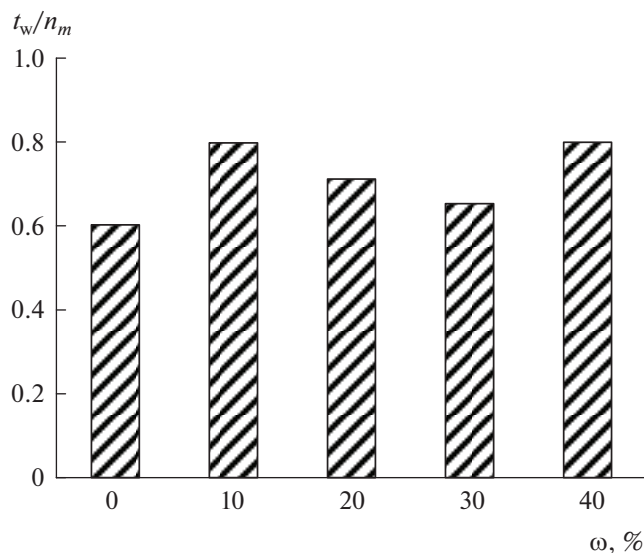


Рис. 7. Зависимость коэффициента Шпиглера от содержания инертного фторполимера в мембране МФ-4СК.

воды в равновесных условиях, чем на электроосмотический перенос воды во внешнем электрическом поле.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние природы и количества инертного компонента в составе перфторированной сульфокатионитовой мембраны на ее обменную емкость, влагосодержание и удельную влагоемкость, а также транспортные свойства: электропроводность, диффузионную и электроосмотическую проницаемость. Для этого методом отливки из растворов полимеров в диметилформамиде приготовлены две серии мембран МФ-4СК с содержанием фторполимера Ф-26 от 10 до 40% и фторполимера Ф-42 от 5 до 25%. Тестирование полученных образцов в 0.1 М растворе хлорида натрия показало монотонное уменьшение удельной электропроводности от 1.2 до 0.2 См/м и интегрального коэффициента диффузионной проницаемости от 1.5×10^{-12} до 0.6×10^{-12} м²/с при увеличении Ф-26 в составе МФ-4СК от 10 до 40%. В то же время добавка Ф-42 в состав мембраны МФ-4СК снижает ее электропроводность в 2–3 раза и диффузионную проницаемость в 2 раза, при этом степень уменьшения транспортных характеристик практически не зависит от массовой доли Ф-42 в интервале ω от 10 до 25%.

Методом эталонной контактной порометрии изучено распределение воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор и установлено, что с увеличением содержания Ф-26 в образце уменьшаются максимальная пористость, удельная площадь внутренней поверхности, расстояние между

функциональными группами, а также объемная доля макропор в набухшей мембране. При этом наиболее существенные изменения в структуре мембраны происходят при введении Ф-26 свыше 20%.

На основании изучения концентрационных зависимостей электроосмотической проницаемости рассчитаны числа переноса воды серии перфторированных сульфокатионитовых мембран с содержанием Ф-26 от 10 до 40% и выявлена взаимосвязь между равновесными и динамическими гидратационными характеристиками образцов. Рассчитан коэффициент Шпиглера, характеризующий долю воды, переносимой противоионами при наложении электрического поля, по сравнению с общим содержанием воды в мембране.

Анализ равновесных и динамических гидратных характеристик показал, что природа и содержание инертного компонента в составе перфторированной мембраны оказывает более существенное влияние на состояние воды в равновесных условиях, чем на электроосмотический перенос воды во внешнем электрическом поле.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность канд. хим. наук С.В. Тимофееву (ОАО «Пластполимер», г. Санкт-Петербург) за предоставление исходных полимеров.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда и Кубанского научного фонда № 22-19-20101, <https://rscf.ru/project/22-19-20101/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Филиппов С.П., Ярославцев А.Б. Водородная энергетика: перспективы развития и материалы // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 6. Р. 627–643. <https://doi.org/10.1070/RCR5014>
2. Григорьев С.А., Порембский В.И., Фатеев В.Н., Самсонов Р.О., Козлов С.И. Получение водорода электролизом воды: современное состояние, проблемы и перспективы // Транспорт на альтернативном топливе. 2008. № 3(3). С. 62–69.
3. Иванчев С.С., Мякин С.В. Полимерные мембраны для топливных элементов: получение, структура, модифицирование, свойства // Успехи химии. 2010. Т. 79. № 2. С. 117–134.
4. Tellez-Cruz M.M., Escorihuela J., Solorza-Feria O., Compan V. Proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs): Advances and challenges // Polymers. 2021. V. 13. № 18. Р. 3064–3117. <https://doi.org/10.3390/polym13183064>

5. Okonkwo P.C., Belgacem I.B., Emori W., Uzoma P.C. Nafion degradation mechanisms in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) system: A review // International Journal of Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 55. P. 27956–27973.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.06.032>
6. Borup R., Meyers J., Pivovar B., Kim Y.S. et al. Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation // Chemical Reviews. 2007. V. 107. № 10. P. 3904–3951.
<https://doi.org/10.1021/cr0501821>
7. El-Kharouf A., Chandan A., Hattenberger M., Pollet B.G. Proton exchange membrane fuel cell degradation and testing: Review // Journal of the Energy Institute. 2012. V. 85. № 4. P. 188–200.
<https://doi.org/10.1179/1743967112Z.00000000036>
8. de Bruijn F.A., Dam V.A.T., Janssen G.J.M. Review: Durability and degradation issues of PEM fuel cell components // Fuel Cells. 2008. V. 8. № 1. P. 3–22.
<https://doi.org/10.1002/fuce.200700053>
9. Sorrentino A., Sundmacher K., Vidakovic-Koch T. Polymer electrolyte fuel cell degradation mechanisms and their diagnosis by frequency response analysis methods: A review // Energies. 2020. V. 13. № 21. P. 5825–5854.
<https://doi.org/10.3390/en13215825>
10. Григорьев С.А., Джусь К.А., Бессарабов Д.Г., Маркелов В.В., Фатеев В.Н. Исследование механизмов деградации мембранно-электродных блоков твердополимерных электролизеров воды // Электрохимическая энергетика. 2014. Т. 14. № 4. С. 187–196.
11. Григорьев С.А., Бессарабов Д.Г., Фатеев В.Н. О механизмах деградации характеристик мембранно-электродных блоков при твердополимерном электролизе воды // Электрохимия. 2017. Т. 53. № 3. С. 359–365.
<https://doi.org/10.7868/80424857017030069>
12. Ярославцев А.Б., Добровольский Ю.А., Шаглаева Н.С., Фролова Л.А., Герасимова Е.В., Сангинов Е.А. Наноструктурированные материалы для низкотемпературных топливных элементов // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 3. С. 191–220.
13. Bauer F., Willert-Porada M. Comparison between Nafion® and a Nafion® zirconium phosphate nanocomposite in fuel cell applications // Fuel Cells. 2006. V. 6. № 3–4. P. 261–269.
<https://doi.org/10.1002/fuce.200500217>
14. Сафронова Е.Ю., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Синтез и исследование гибридных мембран МФ-4СК–SiO₂, модифицированных фосфорно-вольфрамовой гетерополиоксидом // Журн. неорганической химии. 2010. Т. 55. № 1. С. 16–20.
15. Prykhodko Y., Fatyeyeva K., Hespel L., Marais S. Progress in hybrid composite Nafion®-based membranes for proton exchange fuel cell application // Chemical Engineering Journal. 2021. V. 409. P. 127329.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127329>
16. Zhang Y., Zhang H., Bi C., Zhu X. An inorganic/organic self-humidifying composite membranes for proton exchange membrane fuel cell application // Electrochimica Acta. 2008. V. 53. № 12. P. 4096–4103.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.12.045>
17. Shkirskaia S.A., Kononenko N.A., Timofeev S.V. Structural and electrotransport properties of perfluorinated sulfocationic membranes modified by silica and zirconium hydrophosphate // Membranes. 2022. V. 12. № 12. P. 979.
<https://doi.org/10.3390/membranes12100979>
18. Mirfarsi S.H., Parnian M.J., Rowshanzamir S. Self-humidifying proton exchange membranes for fuel cell applications: Advances and challenges // Processes. 2020. V. 8. № 9. P. 1069.
<https://doi.org/10.3390/pr8091069>
19. Каюмов Р.Р., Сангинов Е.А., Золотухина Е.В., Герасимова Е.В., Букун Н.Г., Укше А.Е., Добровольский Ю.А. “Самоувлажняемые” нанокомпозитные мембраны Nafion/Pt для низкотемпературных твердополимерных топливных элементов // Альтернативная энергетика и экология. 2013. № 13 (135). P. 40–48.
20. Hagihara H., Uchida H., Watanabe M. Preparation of highly dispersed SiO₂ and Pt particles in Nafion®112 for self-humidifying electrolyte membranes in fuel cells // Electrochimica Acta. 2006. V. 51. № 19. P. 3979–3985.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.11.012>
21. Yang T. A Nafion-based self-humidifying membrane with ordered dispersed Pt layer // International Journal of Hydrogen Energy. 2008. V. 33. № 10. P. 2530–2535.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.02.060>
22. Yang H.N., Lee D.C., Park S.H., Kim W.J. Preparation of Nafion/various Pt-containing SiO₂ composite membranes sulfonated via different sources of sulfonic group and their application in self-humidifying PEMFC // Journal of Materials Science. 2013. V. 443. P. 210–218.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.04.060>
23. Кудашова Д.С., Кононенко Н.А., Бровкина М.А., Фалина И.В. Изучение деградации перфторированной мембраны в процессе работы в водородном топливном элементе // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 1. С. 29–37.
<https://doi.org/10.1134/S2218117222010059>
24. Кудашова Д.С., Фалина И.В., Кононенко Н.А., Демиденко К.С. Физико-химические свойства и эксплуатационные характеристики объемно модифицированных платиной перфторированных мембран при работе в водородном топливном элементе // Мембраны и мембранные технологии. 2023. Т. 13. № 1. С. 23–32.
<https://doi.org/10.31857/S2218117223010042>
25. Qing G., Kikuchi R., Takagaki A., Sugawara T., Oyama S.T. CsH₂PO₄/Polyvinylidene fluoride composite electrolytes for intermediate temperature fuel cells // Journal of The Electrochemical Society. 2014. V. 161. № 4. P. F451.
<https://doi.org/10.1149/2.052404jes>
26. Bagryantseva I.N., Ponomareva V.G., Khusnutdinov V.R. Intermediate temperature proton electrolytes based on cesium dihydrogen phosphate and poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) // Journal of Materials Science. 2021. V. 56. P. 14196–14206.
<https://doi.org/10.1007/s10853-021-06137-0>
27. Bagryantseva I.N., Kungurtsev Y.E., Ponomareva V.G. Proton-conducting membranes based on CsH₂PO₄ and copolymer of tetrafluoroethylene with vinylidene fluoride // Chimica Techno Acta. 2022. V. 9. № 3. P. 20229303.
<https://doi.org/10.15826/chimtech.2022.9.3.03>

28. *Falina I., Kononenko N., Timofeev S., Rybalko M., Demidenko K.* Nanocomposite membranes based on fluoropolymers for electrochemical energy sources // *Membranes*. 2022. V. 12. № 10. P. 935. <https://doi.org/10.3390/membranes12100935>
29. *Balster J.H., Stamatialis D., Wessling M.* Electro-catalytic membrane reactors and the development of bipolar membrane technology // *Chemical Engineering and Processing*. 2004. V. 43. № 9. P. 1115–1127. <https://doi.org/10.1016/j.ccep.2003.11.010>
30. *Nagarale R.K., Gohil G.S., Shahi V.K.* Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2006. V. 119. № 2–3. P. 97–130. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2005.09.005>
31. *Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gnusin N.P.* Characterization of ion-exchange membrane materials: Properties vs structure // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2008. V. 139. № 1–2. P. 3–28. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.01.002>
32. *Rouquerol J., Baron G., Denoyel R. et al.* Liquid intrusion and alternative methods for the characterization of macroporous materials (IUPAC Technical Report) // *Pure and Applied Chemistry*. 2012. V. 84. № 1. P. 107–136. <https://doi.org/10.1351/PAC-REP-10-11-19>
33. *Volfkovich Yu., Filippov A., Bagotsky V.* Structural Properties of Porous Materials and Powders Used in Different Fields of Science and Technology. London: Springer. 2014. 328 p.
34. *Kononenko N., Nikonenko V., Grande D., Larchet C., Dammak L., Fomenko M., Volfkovich Yu.* Porous structure of ion exchange membranes investigated by various techniques // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2017. V. 246. P. 196–216. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.05.007>
35. *Назырова Е.В., Кононенко Н.А., Шкирская С.А., Демина О.А.* Сравнительное исследование электроосмотической проницаемости ионообменных мембран объемным и гравиметрическим методами // *Мембраны и мембранные технологии*. 2022. Т. 12. № 3. С. 165–172. <https://doi.org/10.31857/S2218117222030063>
36. Термопластичные фторполимеры <http://plastpolymer.org/>.

УДК 541.64

ИЗУЧЕНИЕ КРИОСТРУКТУРИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ. 65. ХАРАКТЕР ИЗМЕНЕНИЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИОГЕЛЕЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА, ВЫЗЫВАЕМЫХ ДЕЙСТВИЕМ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АМИНОКИСЛОТ ОБЩЕЙ ФОРМУЛЫ $H_2N-(CH_2)_n-COOH$

© 2023 г. О. Ю. Колосова¹, А. С. Рыжова¹, В. П. Чернышев², В. И. Лозинский¹, *¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, Москва, 119991 Россия²АО “Щелково Агрохим”, Щелково Московская обл., 141101 Россия

*e-mail: loz@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 06.07.2023 г.

После доработки 31.07.2023 г.

Принята к публикации 31.07.2023 г.

Криогенной обработкой (замораживание при $-20^{\circ}C$ в течение 12 ч и затем размораживание нагреванием со скоростью $0.03^{\circ}C/мин$) водных растворов поливинилового спирта (ПВС) с концентрацией полимера 100 г/л получены макропористые криогели и исследован характер изменения их физико-химических параметров после уравнивания образцов с водными растворами аминокислот общей формулы $H_2N-(CH_2)_n-COOH$ ($n = 1-5$). Показано, что эти аминокислоты, в наибольшей степени глицин ($n = 1$), в наименьшей – ϵ -аминокапроновая кислота ($n = 5$), проявляют космотропное воздействие на свойства криогелей ПВС, вызывая уменьшение их объема, значительное возрастание компрессионного модуля упругости и повышение температуры плавления образцов. Тем не менее высвобождение $H_2N-(CH_2)_n-COOH$ аминокислот из насыщенных их растворами криогелей во внешнее водное окружение происходило без существенных диффузионных затруднений. После исчерпывающего отмывания чистой водой нагруженных аминокислотами криогелей их физико-химические показатели не возвращались полностью к значениям, характерным для образцов до их обработки растворами таких аминокислот вследствие промотируемого космотропными аминокислотами образования дополнительных Н-связанных узлов трехмерной сетки в объеме уже сформированного криогеля.

Ключевые слова: криогели поливинилового спирта, $H_2N-(CH_2)_n-COOH$ аминокислоты, физико-химические свойства, высвобождение растворимых веществ

DOI: 10.31857/S0023291223600578, EDN: IEMUPC

ВВЕДЕНИЕ

Криогели поливинилового спирта (КГПВС), которые образуются в результате криогенной обработки (замораживание–инкубация в замороженном состоянии–оттаивание) концентрированных водных или ДМСО растворов высокодеацилированных марок данного полимера, относятся к гелевым системам кристаллизационного типа, узлами надмолекулярной полимерной сетки которых являются зоны микрокристалличности, где макромолекулы ПВС ассоциированы друг с другом за счет водородных связей между ОН-группами соседних цепей [1–20]. Эти криогели представляют как научный [5–11, 14–17], так и значительный прикладной интерес в различных областях, особенно в плане их биомедицинского [5, 9, 17, 21–41] и биотехнологического [8–11, 17, 42–49] примене-

ния, а также при решении экологических проблем [50–52] и др. Что касается медицинских аспектов, то в настоящее время как очень перспективное направление рассматривается использование КГПВС в качестве нетоксичных биосовместимых носителей для систем доставки лекарственных средств в виде временных имплантатов [41, 53] или лечебных покрытий на раны [39, 40, 54–56].

Во всех таких случаях необходимо тем или иным путем включать лекарственные агенты в матрицу полимерного криогеля. В принципе, этих путей два: либо ввести соответствующие биологически-активные вещества в исходный раствор ПВС перед его криотропным гелеобразованием (далее эта схема называется вариантом А), либо сначала сформировать КГПВС и уже потом “насытить” его лекарственными агентами, поместив криогель в их раствор (далее эта схема называется вариантом Б).

Выбор конкретного варианта в основном определяется совокупностью целого набора факторов. Так, если лекарство мало растворимо в водных средах, то более подходит применение варианта **А**, когда в исходный раствор полимера можно внести просто дисперсию частиц необходимого вещества, затем сформировать КГПВС, последующее высвобождение биологически активного действующего начала из которого будет носить пролонгированный характер в результате постепенного растворения лекарства из-за смещения его равновесной концентрации в жидкой фазе при диффузии растворимой фракции вещества из геля. В свою очередь, в случае хорошо растворимых добавок, особенно соединений солевой природы, вводимых в исходный раствор ПВС, часто имеются ограничения в отношении их количества из-за возможности коагуляции полимера вследствие высаливающего действия таких добавок. Тогда предпочтителен вариант **Б**, поскольку заранее сформированные криогели ПВС обладают достаточной осмотической устойчивостью даже в средах с высокой концентрацией солей [41, 57]. Также желательно использовать подобную схему включения лекарственных агентов в КГПВС, когда биологически-активные добавки не очень стабильны гидролитически, и поэтому лучше насыщать носитель лекарством незадолго до непосредственного медицинского применения. Все эти, а также и менее значимые факторы, обуславливают необходимость изучения влияния водорастворимых веществ различной природы как на процессы криотропного гелеобразования ПВС и физико-химические свойства получающихся криогелей, так и на кинетические особенности высвобождения из них соответствующих добавок, введенных в гелевый носитель приемами либо варианта **А**, либо варианта **Б**. При этом наиболее информативным подходом представляется использование в таких исследованиях влияния не каких-то отдельных веществ, а их рядов с систематически варьируемыми характеристиками.

В частности, ранее нами было изучено воздействие на свойства и микроструктуру КГПВС различных концентраций представителей гомологического ряда аминокислот общей формулы $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$, вводимых в исходный раствор ПВС перед его криогенной обработкой согласно варианту **А** [58]. Было найдено, что в ряду: глицин, β -аланин, γ -аминомасляная кислота, δ -аминовалериановая кислота и ϵ -аминокапроновая кислота наибольшее влияние на повышение упругости и теплостойкости криогелей оказывали добавки глицина, а далее в таком ряду этот эффект ослабевал. В свою очередь, с увеличением от 1 до 5 числа метиленовых звеньев между амино- и карбоксильной группами молекул данных аминокислот возрастает их относительная гидрофобность, что, как оказалось, сказывалось на

кинетике высвобождения таких веществ из матрицы КГПВС. Наиболее пролонгированным этот процесс был в случае последнего члена ряда, т.е. ϵ -аминокапроновой кислоты, вследствие наиболее выраженного ее гидрофобного взаимодействия с полиметиленовой цепью макромолекул ПВС.

В этой связи представлялось интересным сравнить особенности влияния тех же аминокислот на свойства КГПВС, загружаемого данными водорастворимыми добавками по схеме варианта **Б**, т.е. путем уравнивания заранее сформированного криогеля в растворе соответствующей аминокислоты. Выяснение этих особенностей и их возможных отличий от эффектов, наблюдавшихся для варианта **А**, являлось целью настоящего исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе без дополнительной очистки были использованы следующие вещества: поливиниловый спирт с молекулярной массой 86 кДа и степенью дезацетилирования 99-100% (AcrosOrganics, США), глицин (ГЛИ) и β -аланин (β -АЛА) (Reanal, Венгрия), γ -аминомасляная кислота (γ -АМК), δ -аминовалериановая кислота (δ -АВК) и ϵ -аминокапроновая кислота (ϵ -АКК) (все Sigma-Aldrich, США), нингидрин (VEB Laborchemie Apolda, бывш. ГДР), этанол ректификат (Ферейн, РФ). Для приготовления водных растворов использовали деионизированную воду.

Водный раствор ПВС с концентрацией полимера 100 г/л готовили согласно известной методике [12, 13]. Этим раствором заполняли разборные дуралюминовые формы (внутренние диаметр 15 мм и высота 10 мм), которые помещали в камеру программируемого ультракриостата FP 45 HP (Julabo, Германия), где образцы замораживали при -20°C , выдерживали в замороженном состоянии 12 ч и далее оттаивали нагреванием со скоростью $0.03^\circ\text{C}/\text{мин}$, задаваемой микропроцессором криостата.

Для насыщения сформированных таким образом криогелей ПВС каждой из аминокислот соответствующий цилиндрический образец КГПВС погружали в 10 мл водного раствора конкретной аминокислоты нужной концентрации, где выдерживали в плотно закрытых флаконах 48 ч при комнатной температуре. Содержание аминокислоты в ее исходном растворе задавалось таким образом, чтобы при достижении равновесия насыщения концентрация аминокислоты в общем объеме системы “криогель + жидкая фаза” была либо 0.1, либо 0.2, либо 0.3 моль/л.

Оценку объема образцов криогелей осуществляли измерением их диаметра и высоты с помо-

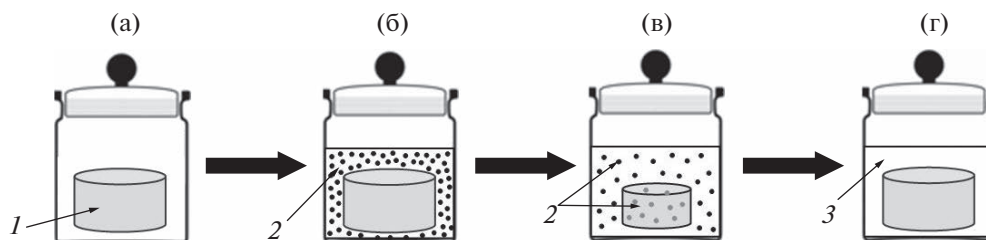


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментов по насыщению цилиндрических образцов криогелей ПВС (1) водными растворами $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ аминокислот (2) и последующего удаления таких водорастворимых добавок: (а) исходный КГПВС; (б) кригель сразу после погружения в раствор аминокислоты; (в) система по достижении равновесия насыщения; (г) кригель после промывки чистой водой (3).

стью штангенциркуля с последующим вычислением объема соответствующего цилиндра.

Значения компрессионного модуля Юнга (E) для изучаемых КГПВС определяли с помощью автоматического анализатора текстуры TA-Plus (Lloyd Instruments Ltd., Великобритания) в режиме одноосного сжатия по описанной ранее методике [41, 58].

Температуру плавления криогелей (fusion temperature — T_f) измеряли аналогично процедуре, изложенной в работе [41]. Для этого цилиндрический образец КГПВС помещали в пластиковую пробирку, далее на верхней поверхности криогеля с помощью скальпеля делали неглубокий надрез, куда вставляли шарик из нержавеющей стали диаметром 3.5 мм и массой 0.275 ± 0.005 г. Пробирку плотно закрывали и погружали в водяную баню, снабженную мешалкой. Баню нагревали со скоростью примерно 0.4 град/мин. Температура, при которой шарик, проходя через слой плавящегося геля, падал на дно пробирки, принималась за T_f образца.

Измерения величин E и T_f проводили не менее, чем в трех независимых экспериментах; полученные результаты усредняли с помощью программы Excel 2010.

Динамику высвобождения конкретной аминокислоты из криогеля ПВС после его насыщения такой водорастворимой добавкой изучали следующим образом. Соответствующий цилиндрический КГПВС погружали в 10 мл деионизированной воды, где выдерживали при комнатной температуре необходимое время с периодическим отбором проб по 0.1 мл для измерения концентрации аминокислоты, а убыль жидкости компенсировали чистой водой. Отобранную порцию анализируемого раствора смешивали с 0.1 мл этанольного раствора нингидрина (3 мг/мл) и нагревали реакционную массу при 70°C в течение 10 мин. После охлаждения полученного окрашенного раствора до комнатной температуры его смешивали с 2.8 мл

воды и с помощью UV-VIS спектрофотометра T70 (PG Instruments, Великобритания) регистрировали спектр оптического поглощения полученного раствора. Концентрацию соответствующей аминокислоты определяли по предварительно построенному калибровочному графику.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Формирование криогелей ПВС, их насыщение растворами аминокислот и последующее удаление водорастворимой добавки

Использованные в данном исследовании образцы КГПВС были приготовлены в виде цилиндров диаметром 15 мм и высотой 10 мм, исходя из водных растворов с концентрацией полимера 100 г/л. Режимы проведения криотропного гелеобразования были аналогичны условиям процесса, ранее применявшимся нами в работе [58], где такие же аминокислоты вводились в гелевую матрицу по схеме варианта А, а характеристики сформированных в результате образцов сравнивались с криогелем без добавок. Теперь же мы сначала получали все КГПВС только состава вода-ПВС (рис. 1а) и лишь затем по схеме варианта Б (рис. 1б) их “напитывали” раствором одной из аминокислот (рис. 1в).

При таком способе насыщения криогелей продолжительность инкубации образцов КГПВС в соответствующих растворах аминокислот во всех случаях была одинаковой — 48 ч (см. Экспериментальную часть). Такое время процесса было определено в предварительных опытах, показавших, что еще до истечения указанного периода концентрация любой из пяти аминокислот в свободной жидкости уже переставала снижаться, т.е. достигалось равновесие насыщения.

В свою очередь, чтобы установить, обратимы ли нет изменения характеристик насыщенных аминокислотами криогелей, если затем удалить такую водорастворимую добавку из полимерной фазы, соответствующие образцы КГПВС были исчерпывающе промыты многократной сменой воды

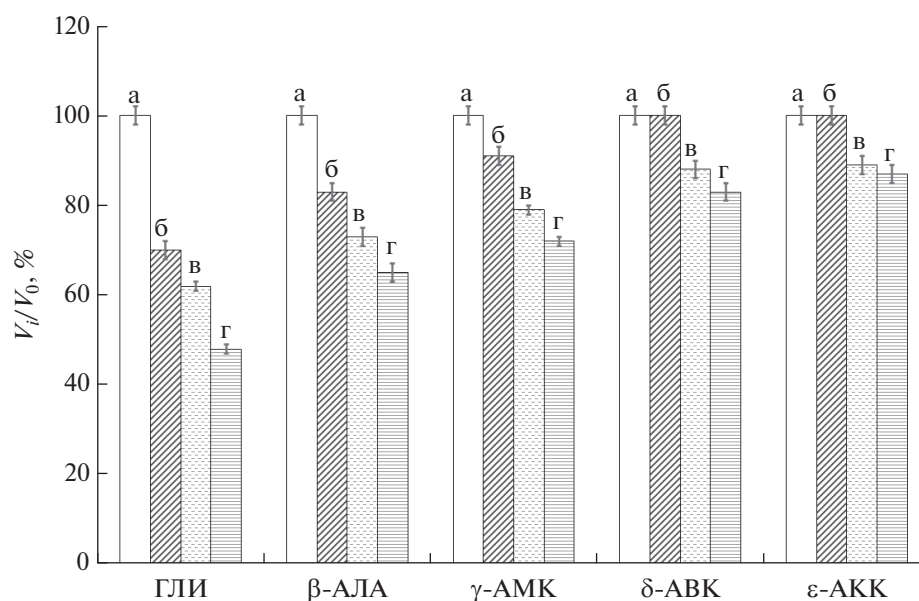


Рис. 2. Относительное изменение объемов цилиндрических образцов криогелей ПВС в результате их насыщения водными растворами аминокислот гомологического ряда $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ при достижении равновесных концентраций: 0 (а), 0.1 (б), 0.2 (в) и 0.3 (г) моль/л.

(рис. 1г) до отрицательной нингидриновой реакции в пробе промывной жидкости.

Результаты измерений физико-химических свойств криогелей ПВС, как насыщенных различным количеством каждой из пяти аминокислот гомологического ряда $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$, так и отмытых от указанных добавок, рассматриваются ниже.

Влияние растворов аминокислот на объем, упругость и теплостойкость образцов КГПВС

Известно [9, 41, 44, 57–60], что осмотические характеристики криогелей ПВС, в частности, степень их набухания, чувствительны к присутствию определенных растворимых веществ в жидкости, куда погружен образец КГПВС. При этом влияние электролитов при повышении ионной силы раствора обусловлено либо высаливающими, либо всаливающими эффектами, приводящими, соответственно, либо к “отбуханию” (de-swelling) надмолекулярной физической сетки криогеля ПВС, либо к ее дополнительному набуханию (up-swelling) [57, 59]. Кроме того, возрастание степени набухания трехмерной сетки КГПВС вызывают растворенные вещества (в том числе и незаряженные), обладающие хаотропными свойствами, противодействующими водородному связыванию, а отбухание криогелей ПВС индуцируется антихаотропными веществами (еще называемыми космотропами), способствующими образованию Н-связей [41, 60, 61].

Проведенные в данной работе исследования показали, что инкубация образцов КГПВС в водных растворах всех пяти применявшихся нами аминокислот гомологического ряда $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ в той или иной степени приводила к уменьшению объема этих криогелей. Данный эффект иллюстрируется диаграммами рис. 2 как выраженное в процентах отношение объемов цилиндрических криогелей — насыщенного конкретной аминокислотой (V_i) и исходного (V_0) образцов.

Эти результаты свидетельствуют, что повышение концентрации каждой из использованных нами аминокислот в насыщающих растворах вызывало систематическое снижение степени набухания полимерной сетки соответствующих криогелей ПВС. При этом такое действие указанных аминокислот в основном было обусловлено их космотропными свойствами, нежели высаливающим влиянием в качестве электролитов, поскольку эффекты высаливания становятся заметными в отношении КГПВС при более высоких концентрациях различных неорганических и органических солей (как правило, ≥ 0.5 моль/л) [57, 62]. Наиболее существенное космотропное воздействие на осмотические свойства исследованных в данной работе КГПВС оказывали растворы глицина, в среде которых происходило самое значительное сокращение объема гелевых образцов. В частности, в случае достижения 0.3-молярной равновесной концентрации ГЛИ объем криогеля сокращался почти до 43% от исходной величины. В свою очередь, по мере увеличения от 1 до 5 числа метиленовых звеньев между NH_2 - и COOH -группами в молекулах

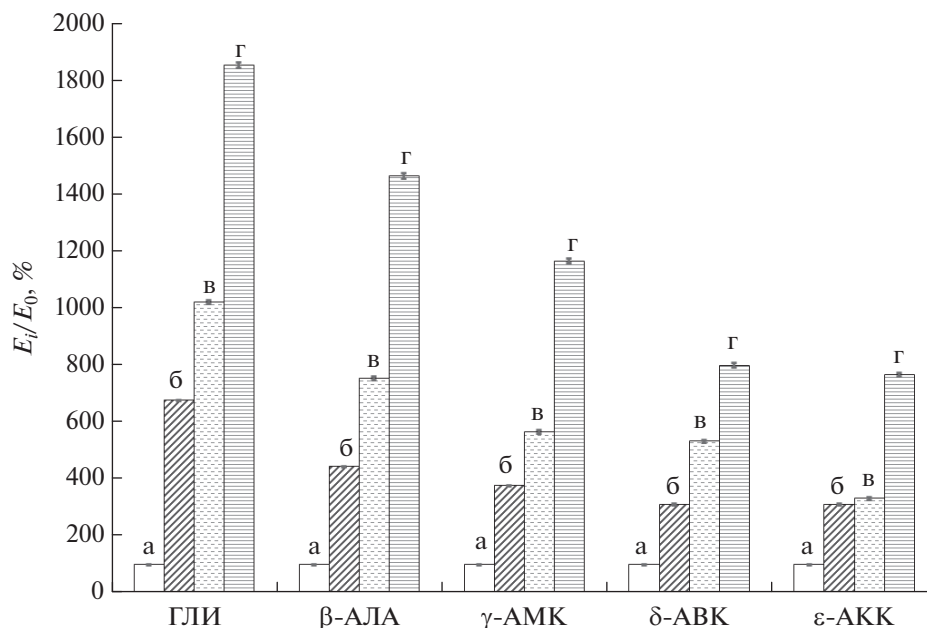


Рис. 3. Относительное изменение компрессионного модуля упругости цилиндрических образцов криогелей ПВС в результате их насыщения водными растворами аминокислот гомологического ряда $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ при достижении равновесных концентраций: 0 (а), 0.1 (б), 0.2 (в) и 0.3 (г) моль/л.

аминокислот ряда $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ их космотропный эффект проявлялся в заметно меньшей степени. Иными словами, с возрастанием длины олигометиленовой цепи и, соответственно, с повышением относительной гидрофобности, т.е., как следствие, со снижением гидратируемости таких молекул [58], ослабевала их конкуренция с ОН-группами ПВС за водородное связывание с водой.

В целом, уменьшение геометрических размеров (объема) КГПВС в результате их насыщения $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ аминокислотами должно было приводить к возрастанию удельной концентрации полимера в получающихся образцах криогелей, а, значит, и к соответствующему изменению их физико-механических показателей, поскольку, как хорошо известно [6–13], чем значительнее концентрация ПВС, тем выше модуль упругости нековалентных криогелей на его основе. Кроме того, действие промотрирующих водородное связывание космотропных агентов должно было индуцировать образование дополнительных межмолекулярных Н-связей, т.е. повышать количество физических узлов трехмерной полимерной сетки этих криогелей, тем самым также способствуя возрастанию их жесткости.

И действительно, изменения компрессионного модуля Юнга образцов КГПВС, насыщенных разным количеством $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ аминокислот, выявили существенное повышение упругости таких гелевых препаратов по сравнению с крио-

гелями ПВС до их обработки растворами этих аминокислот. На рис. 3 этот эффект показан в виде процентного отношения значений модулей Юнга для насыщенного конкретной аминокислотой (E_i) и исходного (E_0) образцов КГПВС.

В наибольшей степени подобный эффект проявлялся в случае насыщения образцов КГПВС растворами глицина, в наименьшей степени – растворами ε-аминокапроновой кислоты. Так, в случае 0.3-молярной равновесной концентрации ГЛИ модуль упругости криогеля достигал 167 ± 2 кПа против $E = 9.1 \pm 0.5$ кПа для КГПВС без добавок, т.е. процентное отношение E_i/E_0 составило 1835%, а в случае 0.3-молярной равновесной концентрации ε-АКК это соотношение было почти в 2.4 раза меньше (766%). Таким образом, тенденции сокращения объема криогелей, вызываемого воздействием $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ аминокислот (рис. 2), вполне коррелировали с возрастанием значений их модуля Юнга (рис. 3). Интересно, что когда те же аминокислоты вводились в раствор ПВС до его криогенной обработки по схеме варианта А, то заметное повышение жесткости получаемых криогелей, содержащих такие аминокислоты, наблюдалось при существенно более значительных концентрациях этих космотропных добавок. В частности, при 0.3 М концентрации ГЛИ модуль упругости соответствующих КГПВС практически не отличался от значений E для образцов без добавок, а при 1.0 М содержании этой аминокислот эффект возрастания модуля упругости составил порядка

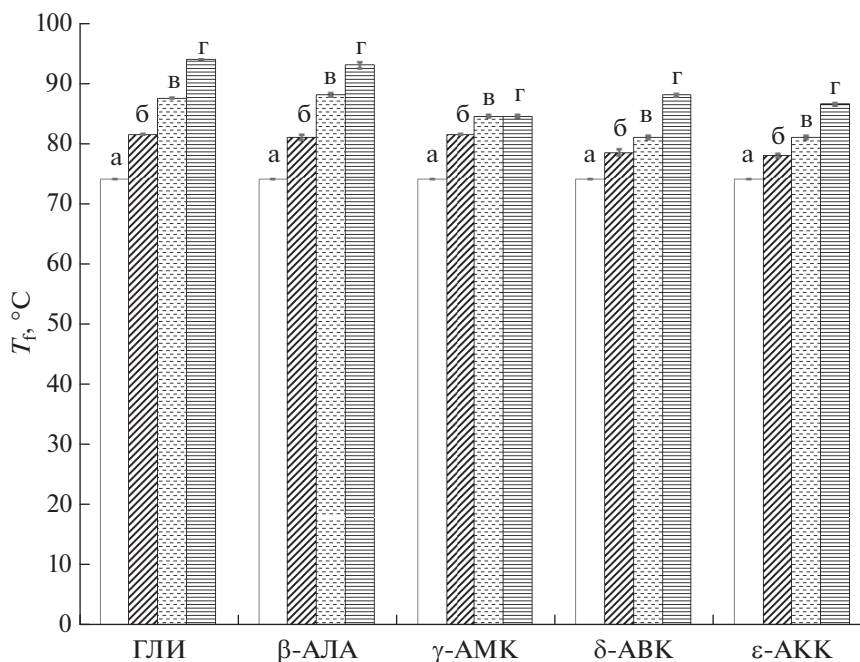


Рис. 4. Температуры плавления образцов криогелей ПВС после их насыщения водными растворами аминокислот гомологического ряда $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ при достижении равновесных концентраций: 0 (а), 0.1 (б), 0.2 (в) и 0.3 (г) моль/л.

330%. В случае же добавок ϵ -АКК в концентрации 0.3 моль/л значения E даже снижались примерно вдвое по сравнению с криогелем без добавок и лишь при 3.0-молярном содержании данной аминокислоты модуль упругости криогеля возрастал примерно на 200% [58]. Отсюда следует, что когда надмолекулярная сетка гелевой фазы (стенки макропор) криогеля ПВС уже сформирована, т.е. подвижность цепей полимера и их сегментов существенно ограничена, особенно в областях, близких к узлам сетки, то действие космотропных агентов в случае насыщения ими криогеля по схеме варианта **Б** в большей степени способствует замыканию новых водородных связей между сближенными ОН-группами по сравнению с промотированием межмолекулярного водородного связывания ПВС при введении космотропов в исходный раствор полимера по схеме варианта **А**.

Подтверждением высказанному предположению могут служить данные о существенном повышении теплостойкости образцов КГПВС после их насыщения растворами $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ аминокислот (рис. 4).

Поскольку температура плавления (T_f) физических гидрогелей, включая и криогели ПВС, является показателем количества межцепных водородных связей (чем больше таких связей, тем при более высокой температуре гель плавится [63, 64]), то приведенные на рис. 4 результаты измерения значений T_f как раз и свидетельствуют в пользу обсуждаемого механизма. В частности, повыше-

ние теплостойкости криогелей, насыщенных использованными в работе водорастворимыми добавками, происходило симбатно с ростом концентрации любой из этих пяти аминокислот. При этом самый существенный рост значений температуры плавления соответствующих КГПВС наблюдался для ГЛИ-содержащих образцов, абсолютная же величина эффекта снижалась в ряду: β -АЛА, γ -АМК, δ -АВК, ϵ -АКК. Если криогели без добавок плавятся при $74.2 \pm 0.1^\circ\text{C}$, то в случае 0.1-молярной равновесной концентрации ГЛИ значение T_f уже составляло $81.5 \pm 0.3^\circ\text{C}$, при 0.2-молярной равновесной концентрации этой аминокислоты повышалось до $87.5 \pm 0.1^\circ\text{C}$, а образцы КГПВС, содержавшие глицин в концентрации 0.3 моль/л плавятся уже только при $94.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$. Для криогелей, насыщенных "последней" из аминокислот использованного в работе ряда, т.е. ϵ -АКК, температуры плавления образцов с аналогичным глицину содержанием добавки были, соответственно, 78.5 ± 0.2 , 80.1 ± 0.1 и $86.4 \pm 0.2^\circ\text{C}$.

Таким образом, на качественном уровне характер зависимостей теплостойкости насыщенных $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ аминокислотами криогелей (рис. 4) от типа и концентрации водорастворимой добавки был таким же, что и для значений модуля упругости (рис. 3) аналогичных образцов, тем самым свидетельствуя об индуцируемом этими аминокислотами дополнительном водородном связывании цепей полимера в гелевой фазе макропо-

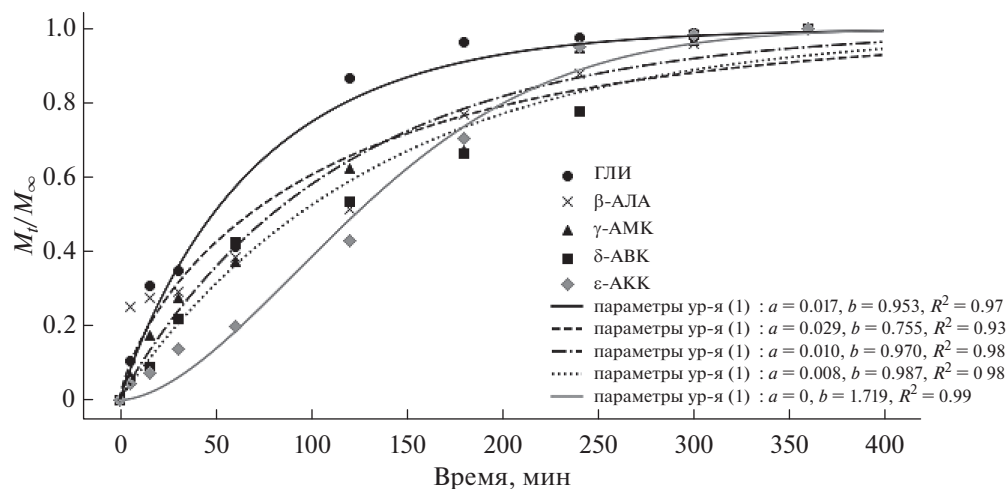


Рис. 5. Экспоненциальные кривые в координатах уравнения Вейбулла кинетических профилей высвобождения в воду аминокислот из насыщенных их растворами цилиндрических образцов КГПВС (равновесная концентрация насыщения для всех аминокислот — 0.3 моль/л).

ристого КГПВС, до этого сформированного криогенной обработкой исходного полимерного раствора без каких-либо посторонних добавок.

Динамика высвобождения $H_2N-(CH_2)_n-COOH$ аминокислот из насыщенных их растворами криогелей ПВС

Известно, что некоторые аминокислоты гомологического ряда $H_2N-(CH_2)_n-COOH$ проявляют биологическую активность и поэтому используются в составе как лекарственных, так и косметических препаратов [65, 66]. А поскольку показано, что криогели ПВС являются высокоэффективными носителями фармакологически важных веществ [65, 66], то в настоящей работе мы также изучили особенности высвобождения соответствующих аминокислот из насыщенных их растворами образцов КГПВС (см. Экспериментальную часть). В частности, на рис. 5 в качестве примера приведены кривые, отображающие кинетику такого процесса для криогелей, предварительно насыщенных этими аминокислотами до равновесной концентрации 0.3 моль/л. При этом полученные экспериментальные данные были обработаны в координатах известного уравнения Вейбулла [67]:

$$M_t/M_\infty = 1 - \exp(-at^b), \quad (1)$$

где M_t/M_∞ — доля растворенного вещества, выделившаяся из полимерного носителя за время t , а значения констант “ a ” и “ b ” были получены с использованием программного обеспечения ORIGIN PRO путем загрузки уравнения (1) и экспериментальных величин в эту программу. В данном уравнении константа “ b ” отражает влияние структуры

гелевой матрицы на высвобождение диффузанта, и, согласно [68], значения параметра “ b ” выше примерно 0.7 свидетельствуют о механизме фактически свободной диффузии растворенного вещества из объема носителя, в нашем случае, высвобождения любой из использованных в работе $H_2N-(CH_2)_n-COOH$ аминокислот из макропористой матрицы криогеля ПВС.

В свою очередь, изучение кинетики высвобождения из КГПВС таких же аминокислот, введенных в исходные растворы полимера перед их криогенной обработкой для формирования криогелей по схеме варианта А, выявило значимое снижение значений параметра “ b ” с удлинением олигометиленового мостика между амино- и карбокси-группами в молекулах таких водорастворимых добавок [58]. В этом исследовании было показано, что данный эффект обусловлен снижением гидрофильности соответствующих представителей ряда этих аминокислот и, как следствие, усилением их гидрофобного взаимодействия с полиметиленовой цепью макромолекул полимера уже в ходе криотропного гелеобразования ПВС. В итоге, δ -АВК и особенно ε -АКК высвобождались из криогелевого носителя значительно медленнее, чем ГЛИ. Таким образом, из сопоставления ранее полученных данных для содержащих такие аминокислоты криогелей ПВС, сформированных по схеме варианта А [58], с результатами высвобождения тех же аминокислот из нагруженных ими криогелей, приготовленных по схеме варианта Б, можно сделать следующие выводы.

Во-первых, когда криотропное гелеобразование ПВС по схеме варианта А осуществляется в присутствии низкомолекулярных электролитов,

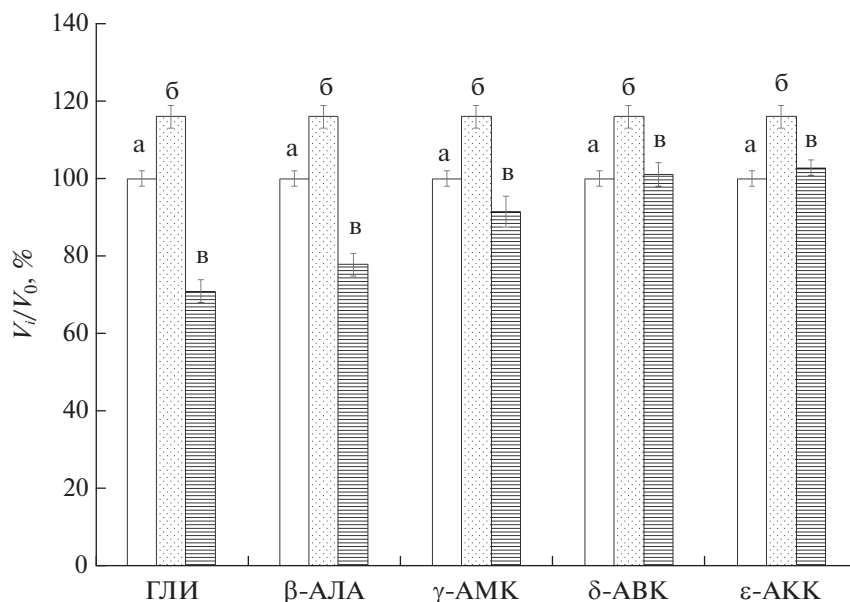


Рис. 6. Относительное изменение объемов цилиндрических образцов криогелей ПВС: (а) свежеполученный КГПВС; (б) криогель без добавок после обработки водой в том же режиме, что и образец, сначала насыщенный раствором аминокислоты, а затем отмытый от ее добавок; (в) криогель, сначала насыщенный раствором аминокислоты до ее равновесной концентрации 0.3 моль/л и далее отмытый водой.

то ионная сила незамерзшей жидкой микрофазы (остающиеся жидкими области макроскопически замороженного образца [9, 17, 69]) благодаря эффекту криоконцентрирования существенно выше, чем в исходном растворе до его замораживания или же в растворах тех же аминокислот, использованных для насыщения криогелей ПВС по схеме варианта **Б**. Поэтому в среде незамерзшей жидкой микрофазы, где собственно и происходит формирование надмолекулярной сетки КГПВС [9, 11, 17], под действием данных электролитов промотируются процессы высаливания полимера и влияния космотропных эффектов $H_2N-(CH_2)_n-COOH$ аминокислот на взаимодействия ПВС-ПВС [58].

Во-вторых, при использовании схемы варианта **А** процессы криоконцентрирования и ПВС, и аминокислот типа δ -АВК или ϵ -АКК с четырех- и пятиуглеродным алифатическим мостиком, приводят к усилению обсуждавшихся выше гидрофобных взаимодействий карбоцепного каркаса полимера с такими аминокислотами, что, напротив, крайне слабо проявляется при пропитывании их растворами заранее сформированного криогеля по схеме варианта **Б**. Влияние данных особенностей вариантов **А** и **Б**, а также, скорее всего, и других, пока еще не установленных факторов, как раз и проявляется в различиях кинетики высвобождения этих аминокислот из соответствующих носителей на основе криогеля ПВС.

Изменения объема, упругости и теплостойкости образцов КГПВС после вымывания из них до этого введенных в полимерную матрицу $H_2N-(CH_2)_n-COOH$ аминокислот

На крайней правой пиктограмме (г) рис. 1 схематически показано, что после удаления соответствующей $H_2N-(CH_2)_n-COOH$ аминокислоты из насыщенного ее раствором КГПВС объем криогеля увеличивался по сравнению с объемом “нагруженного” аминокислотой образца, т.е. осмотическое сжатие надмолекулярной сетки криогеля под действием низкомолекулярного электролита не было необратимым. Поэтому представлялось важным количественно охарактеризовать изменения свойств соответствующих криогелей ПВС, вызываемые их промыванием водой до отрицательной нингидриновой реакции в пробе промывной жидкости (см. Экспериментальную часть).

Примеры полученных в этих опытах данных в отношении объема, компрессионного модуля упругости и температуры плавления препаратов КГПВС, промытых таким образом от 0.3-молярного содержания $H_2N-(CH_2)_n-COOH$ аминокислот, приведены в виде диаграмм на рис. 6–8 в тех же координатах и масштабах, что и диаграммы на рис. 2–4 для криогелей после насыщения их растворами аналогичных аминокислот. Кроме того, на рис. 6, 7 даны характеристики криогелей (б), полученных аналогично образцам (а) без добавок аминокислот, а затем многократно промытых водой. При расчетах относительных значений объема и ком-

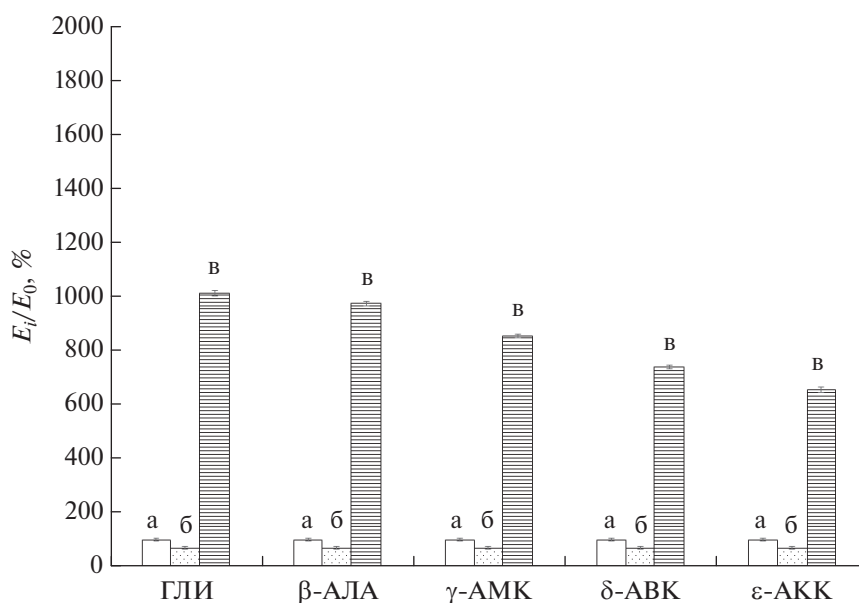


Рис. 7. Относительное изменение компрессионного модуля упругости образцов криогелей ПВС: (а) свежеполученный КГПВС; (б) криогель без добавок после обработки водой в том же режиме, что и образец, сначала насыщенный раствором аминокислоты, а затем отмытый от ее добавок; (в) криогель, сначала насыщенный раствором аминокислоты до ее равновесной концентрации 0.3 моль/л и далее отмытый водой.

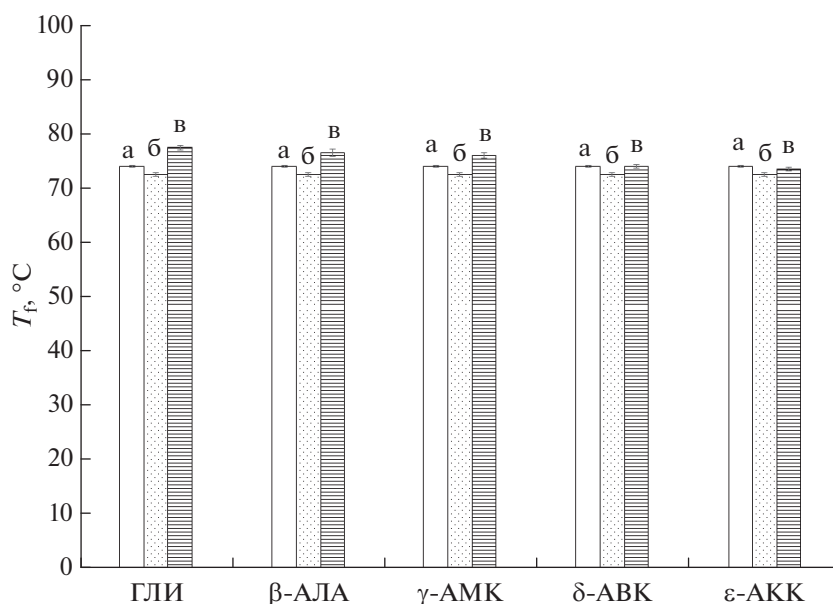


Рис. 8. Температура плавления образцов криогелей ПВС: (а) свежеполученный КГПВС; (б) криогель без добавок после обработки водой в том же режиме, что и образец, сначала насыщенный раствором аминокислоты, а затем отмытый от ее добавок; (в) криогель, сначала насыщенный раствором аминокислоты до ее равновесной концентрации 0.3 моль/л и далее отмытый водой.

прессионного модуля (рис. 6 и 7) за 100% принимались, как и в случае диаграмм на рис. 2 и 3, данные для криогелей до их насыщения аминокислотами.

Сравнение показателей препаратов (а) и (б) показывает, что просто водная обработка приводила к некоторому дополнительному (примерно на 17%) набуханию криогелей ПВС (рис. 6), и это

также известно из литературных данных [57]. В то же время, в случае КГПВС, сначала насыщенных водными растворами ГЛИ, β -АЛА и γ -АМК, а затем многократно промытых водой (образцы (в)), их объем в существенной мере отличался от этого параметра как для свежеполученных образцов (а), так и после их промывки водой (б). Отсюда следует, что космотропное действие растворов этих аминокислот, особенно глицина, приводило к замыканию дополнительных достаточно устойчивых Н-связей в уже сформированном криогеле. В случае же КГПВС, насыщенных и затем отмытых от менее космотропных δ -АВК и δ -АКК, остаточного уменьшения объема гелевых образцов практически не наблюдалось.

Более заметными оказались относительные изменения физико-механических свойств обсуждаемых здесь криогелей, т.е. препаратов, схематически показанных на крайней правой пиктограмме (г) рис. 1. Данные рис. 7 наглядно свидетельствуют о существенном влиянии на значения модуля упругости тех Н-связанных узлов надмолекулярной сетки КГПВС, что образовались *de novo* после обработки криогелей растворами космотропных $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ аминокислот и далее отмытых от них. Если модуль упругости немного дополнительно набухших вследствие промывки только водой образцов (б) (рис. 6) снизился примерно на 40% по сравнению с исходными криогелями (а), то значения E для КГПВС группы (в), обработанных использовавшимися в этой работе аминокислотами, превышали модуль упругости исходных криогелей на величину от ~900% (ГЛИ) до ~550% (δ -АКК) (рис. 7). Эти показатели были ниже, чем у соответствующих образцов непосредственно после их насыщения растворами космотропных аминокислот (рис. 3), что наглядно свидетельствует о появлении дополнительных и, по-видимому, об увеличении размера уже имеющихся узлов пространственной сетки криогелей ПВС в результате воздействия на них растворимых агентов, промотирующих водородное связывание. Причем часть таких “вторичных” межмолекулярных Н-связей, скорее всего, некооперативного характера, диссоциирует в ходе отмыывания аминокислоты, а какая-то часть остается, не позволяя образцам восстанавливать первоначальный объем (рис. 6) и обеспечивая более высокую их жесткость по сравнению с исходными или обработанными только водой криогелями (рис. 7).

Что же касается теплостойкости криогелей ПВС, сначала обработанных растворами $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ аминокислот, а затем отмытых водой от этих космотропных агентов, то температуры плавления таких криогелей были на 3–6°C выше по сравнению со значением T_f свежеполученного КГПВС (рис. 8), что также указывает на

большее удельное (в расчете на единицу массы полимера) количество термодиссоциируемых узлов в образцах, контактировавших с растворами космотропов. Однако, пока что неясным остается феномен некоторого (около 3°C) повышения теплостойкости криогелей (в), промытых просто водой (рис. 8). Возможно, что это связано с так называемым “старением” полимерной сетки физического геля вследствие постепенного совершенствования структуры узлов трехмерной сетки, т.е. микрокристаллитов ПВС [9–11, 64, 70, 71], для разрушения которых при плавлении необходимо затратить больше энергии. Выяснение этих вопросов требует отдельного исследования, не входившего в задачи именно данной работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Макропористые физические криогели на основе поливинилового спирта, которые образуются в результате криогенной обработки его концентрированных растворов, представляют значительный научный и прикладной интерес, особенно в плане их биомедицинского применения, например, в качестве искусственных хрящей или систем доставки лекарств. В последнем случае важно знать, как различные посторонние добавки, присутствие которых требуется по медицинским показаниям, способны влиять на физико-химические свойства соответствующих криогелей, и, с другой стороны, как полимерная матрица может влиять на процессы высвобождения лекарств. В проведенном исследовании криогели поливинилового спирта были получены замораживанием водных растворов данного полимера, их выдерживанием в замороженном состоянии и последующим оттаиванием, а далее инкубировались в растворах одной из аминокислот общей формулы $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ ($n = 1-5$), обладающих космотропным действием в отношении процессов образования водородных связей. Установлено, что в результате такой обработки осмотические, физико-механические и теплофизические характеристики криогелей заметно изменялись, а именно, объем гелевых образцов уменьшался, а их модуль упругости и теплостойкость (температура плавления) значительно возрастали. Интенсивность указанных изменений зависела как от природы соответствующей аминокислоты, так и от ее концентрации в криогеле по достижении равновесия насыщения. В наибольшей степени такие эффекты наблюдались при действии растворов глицина ($n = 1$), в наименьшей – в случае растворов ϵ -аминокапроновой кислоты ($n = 5$). При этом подобные изменения не сильно отражались на эффективности высвобождения $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ аминокислот из криогелей, насыщенных соответствующими растворами, поскольку собственно высвобождение этих аминокислот во внешнее водное окруже-

ние происходило без диффузионных затруднений. Также показано, что если исчерпывающе отмыть чистой водой нагруженные аминокислотами криогели, то их физико-химические показатели не возвращаются полностью к значениям, характерным для образцов до их обработки растворами таких аминокислот. Эти результаты, по-видимому, свидетельствуют о промотируемом космотропными аминокислотами образовании дополнительных достаточно стабильных Н-связанных узлов трехмерной сетки в объеме уже сформированного криогеля.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 075-03-2023-642 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кухарчик М.М., Барамбойм Н.К. Изменения свойств водных растворов поливинилового спирта при криолитическом воздействии // Высокомолекул. соед. 1972. Т. 14. Сер. Б. С. 843–846.
2. Peppas N.A. Turbidimetric studies of aqueous poly(vinyl alcohol) solutions // Makromol. Chem. Physics. 1975. V. 176. № 11. P. 3433–3440. <https://doi.org/10.1002/macp.1975.021761125>
3. Watase M., Nishinari K., Nambu M. Rheological properties of an anomalous poly(vinyl alcohol) gel // Polym. Comm. 1983. V. 24. P. 52–54.
4. Рогожин С.В., Лозинский В.И., Вайнерман Е.С., Домотенко Л.В., Мамцис А.М., Иванова С.А., Штильман М.И., Коршаков В.В. Нековалентное криоструктурирование в полимерных системах // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 1. С. 129–133.
5. Nambu M. Rubber-like poly(vinyl alcohol) gel // Kobunshi Ronbunshu 1990. V. 47. № 9. P. 695–703. <https://doi.org/10.1295/koron.47.695>
6. Lozinsky V.I., Vainerman E.S., Domotenko L.V., Mamtsis A.M., Titova E.F., Belavtseva E.M., Rogozhin S.V. Study of cryostructuring of polymer systems. VII. Structure formation under freezing of poly(vinyl alcohol) aqueous solutions // Coll. Polym. Sci. 1986. V. 264. P. 19–24. <https://doi.org/10.1007/BF01410304>
7. Peppas N.A., Stauffer S.R. Reinforced uncrosslinked poly(vinyl alcohol) gels produced by cyclic freezing-thawing processes: A short review // J. Control. Release. 1991. V. 16. № 3. P. 305–310. [https://doi.org/10.1016/0168-3659\(91\)90007-Z](https://doi.org/10.1016/0168-3659(91)90007-Z)
8. Mori Y., Tokura H., Yoshikawa M. Properties of hydrogels synthesized by freezing and thawing aqueous poly(vinyl alcohol) solutions and their applications // J. Mater. Sci. 1997. V. 32. P. 491–496. <https://doi.org/10.1023/A:1018586307534>
9. Лозинский В.И. Криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 7. С. 641–655. <https://doi.org/10.1070/RC1998V067N07ABEH000399>
10. Hassan C.M., Peppas N.A. Structure and applications of poly(vinyl alcohol) hydrogels produced by conventional crosslinking or by freezing/thawing methods // Adv. Polym. Sci. 2000. V. 153. P. 37–65. https://doi.org/10.1007/3-540-46414-X_2
11. Лозинский В.И. Криогели на основе природных и синтетических полимеров: получение, свойства и области применения // Успехи химии 2002. Т. 71. № 6. С. 559–585. <https://doi.org/10.1070/RC2002V071N06ABEH000720>
12. Лозинский В.И., Дамикалн Л.Г., Шаскольский Б.Л., Бабушкина Т.А., Курочкин И.Н., Курочкин И.И. Изучение криоструктурирования полимерных систем. 27. Физико-химические свойства криогелей поливинилового спирта и особенности их макропористой морфологии // Коллоидн. журн. 2007. Т. 69. № 6. С. 798–816. <https://doi.org/10.1134/S1061933X07060117>
13. Лозинский В.И., Дамикалн Л.Г., Курочкин И.Н., Курочкин И.И. Изучение криоструктурирования полимерных систем. 28. Физико-химические свойства и морфология криогелей поливинилового спирта, сформированных многократным замораживанием-оттаиванием // Коллоидн. журн. 2008. Т. 70. № 2. С. 212–222. <https://doi.org/10.1134/S1061933X08020117>
14. Gutiérrez M.C., Ferrer M.L., del Monte F. Ice-templated materials: Sophisticated structures exhibiting enhanced functionalities obtained after unidirectional freezing and ice-segregation-induced self-assembly // Chem. Mater. 2008. V. 20. № 3. P. 634–648. <https://doi.org/10.1021/cm702028z>
15. Gun'ko V.M., Savina I.N., Mikhailovsky S.V. Cryogels: Morphological, structural and adsorption characterization // Adv. Coll. Interface Sci. 2013. V. 187–188. P. 1–46. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2012.11.001>
16. Zhang H., Zhang F., Wu J. Physically crosslinked hydrogels from polysaccharides prepared by freeze-thaw technique // React. Func. Polym. 2013. V. 73. № 7. P. 923–928. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2012.12.014>
17. Lozinsky V.I., Okay O. Basic principles of cryotropic gelation // Adv. Polym. Sci. 2014. V. 263. P. 49–101. https://doi.org/10.1007/978-3-319-05846-7_2
18. Lozinsky V.I. Cryostructuring of polymeric systems. 55. Retrospective view on the more than 40-years studies performed in the A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds with respect of the cryostructuring processes in polymeric systems // Gels. 2020. V. 6. № 3. P. 29. <https://doi.org/10.3390/gels6030029>

19. *Adelnia H., Ensandoost R., Moonshi S.S., Gavgani J.N., Vasafi E.I., Ta H.T.* Freeze/thawed polyvinyl alcohol hydrogels: Present, past and future // *Eur. Polym. J.* 2022. V. 164. P. 110974.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110974>
20. *Manzhai V.N., Fufaeva M.S., Kashlach E.S.* Relaxation of mechanical stress in poly(vinyl alcohol) cryogels of different compositions // *Chinese Journal of Polymer Science.* 2023. T. 41. № 3. C. 442–447.
<https://doi.org/10.1007/s10118-022-2889-8>
21. *Lazzeri L.* Progress in bioartificial polymeric materials // *Trends Polym. Sci.* 1996. V. 4. № 8. P. 249–252.
22. *Chu K.C., Rutt B.K.* Poly(vinyl alcohol) cryogel: An ideal phantom material for MR studies of arterial flow and elasticity // *Magn. Reson. Med.* 1997. V. 37. № 2. P. 314–319.
<https://doi.org/10.1002/mrm.1910370230>
23. *Hoskins P.R.* Simulation and validation of arterial ultrasound imagining and blood flow // *Ultrasound Med. Biol.* 2008. V. 34. № 5. P. 693–717.
<https://doi.org/10.1016/j.ultrasmedbio.2007.10.017>
24. *Ghanbari H., Viatage H., Kidane A.G., Burriesci G., Tavakoli M., Seifalian A.M.* Polymeric heart valves: New materials, emerging hopes // *Trends Biotechnol.* 2009. V. 27. № 6. P. 359–367.
<https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2009.03.002>
25. *Alves M.H., Jensen B.E.B., Smith A.A.A., Zelikin A.N.* Poly(vinyl alcohol) physical hydrogels: New vista on a long serving biomaterial // *Macromol. Biosci.* 2011. V. 11. № 10. P. 1293–1313.
<https://doi.org/10.1002/mabi.201100145>
26. *Baker M.I., Walsh S.P., Schwatz Z., Boyan B.D.* A review of polyvinyl alcohol and its uses in cartilage and orthopedic applications // *J. Biomed. Mater. Res. B.* 2012. V. 100. № 5. P. 1451–1457.
<https://doi.org/10.1002/jmb.b32694>
27. *Gajra B., Pandya S.S., Vidyasagar G., Rabari H., Dedania R.R., Rao S.* Poly(vinyl alcohol) hydrogel and its pharmaceutical and biomedical applications: A review // *Int. J. Pharm. Res.* 2012. V. 4. № 2. P. 20–26.
28. *Maiolo A.S., Amado M.N., Gonzalez J.S., Alvarez V.A.* Development and characterization of poly (vinyl alcohol) based hydrogels for potential use as an articular cartilage replacement // *Mater. Sci. Eng. C.* 2012. V. 32. № 6. P. 1490–1495.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.04.030>
29. *Iatridis J.C., Nicoll S.B., Michalek A.J., Walter B.A., Gupta M.S.* Role of biomechanics in intervertebral disc degeneration and regenerative therapies: What needs repairing in the disc and what are promising biomaterials for its repair? // *Spine J.* 2013. V. 13. № 3. P. 243–262.
<https://doi.org/10.1016/j.spinee.2012.12.002>
30. *Wan W., Bannerman A.D., Yang L., Mak H.* Poly(vinyl alcohol) cryogels for biomedical applications // *Adv. Polym. Sci.* 2014. V. 263. P. 283–321.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-05846-7_8
31. *Teixeira L.S.M., Patterson J., Luyten F.P.* Skeletal tissue regeneration: Where can hydrogels play a role? // *Int. Orthopaedics.* 2014. V. 38. P. 1861–1876.
<https://doi.org/10.1007/s00264-014-2402-2>
32. *Beddoes C.M., Whitehouse M.R., Briscoe W.H., Su B.* Hydrogels as a replacement material for damaged articular hyaline cartilage // *Materials.* 2016. V. 9. № 6. P. 443.
<https://doi.org/10.3390/ma9060443>
33. *Kumar A., Han S.S.* PVA-based hydrogels for tissue engineering: A review // *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.* 2017. V. 66. № 4. P. 159–182.
<https://doi.org/10.1080/00914037.2016.1190930>
34. *Timofejeva A., D'Este M., Loca D.* Calcium phosphate/polyvinyl alcohol composite hydrogels: A review on the freeze-thaw synthesis approach and applications in regenerative medicine // *Eur. Polym. J.* 2017. V. 95. P. 547–565.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.08.048>
35. *Teodorescu M., Bercea M., Morariu S.* Biomaterials of poly(vinyl alcohol) and natural polymers // *Polym. Revs.* 2018. V. 58. № 2. P. 247–287.
<https://doi.org/10.1080/15583724.2017.1403928>
36. *Memic A., Colombani T., Eggermont L.J., Rezaeeyazdi M., Steingold J., Rogers Z.J., Navare K.J., Mohammed H.S., Bencherif S.A.* Latest advances in cryogel technology for biomedical applications // *Adv. Therapeutics.* 2019. V. 2. № 4. P. 1800114.
<https://doi.org/10.1002/adtp.201800114>
37. *Xiang J., Shen L., Hong Y.* Status and future scope of hydrogels in wound healing: Synthesis, materials and evaluation // *Eur. Polym. J.* 2020. V. 130. P. 109609.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109609>
38. *Rivera-Hernández G., Antunes-Ricardo M., Martínez-Morales P., Sánchez L.* Polyvinyl alcohol based-drug delivery systems for cancer treatment // *Internat. J. Pharmaceutics.* 2021. V. 600. P. 120478.
<https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2021.120478>
39. *Aderibigbe B.A.* Hybrid-based wound dressings: Combination of synthetic and biopolymers // *Polymers.* 2022. V. 14. № 18. P. 3806.
<https://doi.org/10.3390/polym14183806>
40. *Akin A., Ozmen M.M.* Antimicrobial cryogel dressings towards effective wound healing // *Progress in Biomaterials.* 2022. V. 11. P. 331–346.
<https://doi.org/10.1007/s40204-022-00202-w>
41. *Kolosova O.Yu., Shaikhaliev A.I., Krasnov M.S., Bondar I.M., Sidorskii E.V., Sorokina E.V., Lozinsky V.I.* Cryostructuring of polymeric systems. 64. Preparation and properties of poly(vinyl alcohol)-based cryogels loaded with antimicrobial drugs and assessment of the potential of such gel materials to perform as the gel implants for treatment of infected wounds // *Gels.* 2023. V. 9. № 2. P. 113.
<https://doi.org/10.3390/gels9020113>
42. *Лозинский В.И., Вакула А.С., Зубов А.Л.* Применение криогелей поливинилового спирта в биотехнологии. IV. Обзор литературных данных // *Биотехнология.* 1992. № 4. С. 5–14.
43. *Varfolomeev S.D., Rainina E.I., Lozinsky V.I.* Cryoimmobilized enzymes and cells in organic synthesis //

- Pure Appl. Chem. 1992. V. 64. № 8. P. 1193–1196.
<https://doi.org/10.1351/pac199264081193>
44. *Lozinsky V.I., Plieva F.M.* Poly(vinyl alcohol) cryogels employed as matrices for cell immobilization. 3. Overview of recent research and developments // *Enzyme Microb. Technol.* 1998. V. 23. № 3–4. P. 227–242.
[https://doi.org/10.1016/S0141-0229\(98\)00036-2](https://doi.org/10.1016/S0141-0229(98)00036-2)
 45. *Lozinsky V.I., Plieva F.M., Galaev I.Y., Mattiasson B.* The potential of polymeric cryogels in bioseparation // *Bioseparation.* 2001. V. 10. P. 163–188.
<https://doi.org/10.1023/A:1016386902611>
 46. *Lozinsky V.I., Galaev I.Y., Plieva F.M., Savina I.N., Jungvid H., Mattiasson B.* Polymeric cryogels as promising materials of biotechnological interest // *Trends Biotechnol.* 2003. V. 21. № 10. P. 445–451.
<https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2003.08.002>
 47. *Plieva F.M., Galaev I.Y., Noppe W., Mattiasson B.* Cryogel applications in microbiology // *Trends Microbiol.* 2008. V. 16. № 11. P. 543–551.
<https://doi.org/10.1016/j.tim.2008.08.005>
 48. *Mattiasson B.* Cryogels for biotechnological applications // *Adv. Polym. Sci.* 2014. V. 263. P. 245–281.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-05846-7_7
 49. *Berillo D., Al-Jwaied A., Caplin J.* Polymeric materials used for immobilisation of bacteria for the bioremediation of contaminants in water // *Polymers.* 2021. V. 13. № 7. P. 1073.
<https://doi.org/10.3390/polym13071073>
 50. *Алтунина Л.К., Фуфаева М.С., Филатов Д.А., Сваровская Л.И., Рождественский Е.А., Ган-Эрдене Т.* Влияние криогеля на свойства почвы // *Почвоведение.* 2014. № 5. С. 563–570.
<https://doi.org/10.1134/S1064229314010025>
 51. *Vasiliev N.K., Pronk A.D.C., Shatalina I.N., Janssen F.H.M.E., Houben R.W.G.* A review on the development of reinforced ice for use as a building material in cold regions // *Cold Reg. Sci. Technol.* 2015. V. 115. P. 56–63.
<https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2015.03.006>
 52. *Xie J., Yan M.-L., Yan J.-B.* Experimental study on PVA reinforced salt-water ice under uniaxial compression at arctic low temperatures // *Cold Reg. Sci. Technol.* 2023. V. 206. P. 103751.
<https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2022.103751>
 53. *Шайхалиев А.И., Коршаков Е.В., Колосова О.Ю., Краснов М.С., Лозинский В.И.* Временный имплантат для пациентов с инфицированными дефектами в челюстно-лицевой области и способ их лечения с использованием такого имплантата // *Пат. РФ* № 2729929; Б.И. № 23 (2020).
 54. *Vidovic S., Stojkovska J., Stevanovic M., Balanc B., Vukasinovic-Sekulic M., Marinkovic A., Obradovic B.* Effects of poly(vinyl alcohol) blending with Ag/alginate solutions to form nanocomposite fibres for potential use as antibacterial wound dressings // *Royal Soc. Open Sci.* 2021. V. 9. № 3. P. 211517.
<https://doi.org/10.1098/rsos.211517>
 55. *Xiong S., Li R., Ye S., Ni P., Shan J., Yuan T., Liang J., Fan Y., Zhang X.* Vanillin enhances the antibacterial and antioxidant properties of polyvinyl alcohol-chitosan hydrogel dressings // *Intern. J. Biol. Macromol.* 2022. V. 220. P. 109–116.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.08.052>
 56. *Ningrum D.R., Halif W., Mardhian D.F., Asri L.A.T.W.* *In vitro* biocompatibility of hydrogel polyvinyl alcohol/*Moringa oleifera* leaf extract/graphene oxide for wound dressing // *Polymers.* 2023. V. 15. № 2. P. 468.
<https://doi.org/10.3390/polym15020468>
 57. *Lozinsky V.I., Zubov A.L., Titova E.F.* Swelling behavior of poly(vinyl alcohol) cryogels employed as matrices for cell immobilization // *Enzyme Microb. Technol.* 1996. V. 18. № 8. P. 561–569.
[https://doi.org/10.1016/0141-0229\(95\)00148-4](https://doi.org/10.1016/0141-0229(95)00148-4)
 58. *Kolosova O.Yu., Karelina P.A., Vasil'ev V.G., Grinberg V.Ya., Kurochkin I.I., Kurochkin I.N., Lozinsky V.I.* Cryostructuring of polymeric systems. 58. Influence of the $H_2N-(CH_2)_n-COOH$ -type amino acid additives on formation, properties, microstructure and drug release behavior of poly(vinyl alcohol) cryogels // *React. Funct. Polym.* 2021. V. 167. P. 105010.
<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2021.105010>
 59. *Patachia S., Valente A.J.M., Baciuc C.* Effect of non-associated electrolyte solutions on the behaviour of poly(vinyl alcohol)-based hydrogels // *Eur. Polym. J.* 2007. V. 43. № 2. P. 460–467.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2006.11.009>
 60. *Patachia S., Friedrich C., Florea C., Croitoru C.* Study of the PVA hydrogel behaviour in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid // *Express Polym. Lett.* 2011. V. 5. № 2. P. 197–207.
<https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2011.18>
 61. *Kolosova O.Yu., Kurochkin I.N., Kurochkin I.I., Lozinsky V.I.* Cryostructuring of polymeric systems. 48. Influence of organic non-ionic and ionic chaotropes or kosmotropes on the cryotropic gel-formation of aqueous poly(vinyl alcohol) solutions, as well as on the properties and microstructure of the resultant cryogels // *Eur. Polym. J.* 2018. V. 102. P. 169–177.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.03.010>
 62. *Лозинский В.И., Сахно Н.Г., Дамшканал Л.Г., Бакеева И.В., Zubov B.П., Курочкин И.Н., Курочкин И.И.* Изучение криоструктурирования полимерных систем. 31. Влияние добавок хлоридов щелочных металлов на физико-химические свойства и морфологию криогелей поливинилового спирта // *Коллоидн. журн.* 2011. Т. 73. № 2. С. 225–234.
<https://doi.org/10.1134/S1061933X11020086>
 63. *Eldridge J.E., Ferry J.D.* Studies of the cross-linking process in gelatin gels. III. Dependence of melting point on concentration and molecular weight // *J. Phys. Chem.* 1954. V. 58. № 11. P. 992–995.
<https://doi.org/10.1021/j150521a013>
 64. *Nishinari K., Watase M., Tanaka F.* Structure of junction zones in poly (vinyl alcohol) gels by rheological and thermal studies // *J. Chim. Phys.* 1996. V. 93.

- Р. 880–886.
<https://doi.org/10.1051/jcp/1996930880>
65. Якубке Х.-Д., Ешкайт Х. Аминокислоты, пептиды, белки. Пер. с нем. М.: Мир, 1985. 456 с.
66. Стручкова И.В., Брилкина А.А. Аминокислоты. Нижний Новгород: Изд. НГУ, 2016. 32 с.
67. Weibull W. A statistical distribution function of wide applicability // J. Appl. Mechanics. 1951. V. 18. P. 293–297.
68. Papadopoulou V., Kosmidis K., Vlachou M., Macheras P. On the use of the Weibull function for the discernment of drug release mechanisms // Int. J. Pharm. 2006. V. 309. № 1–2. P. 44–50.
<https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2005.10.044>
69. Сергеев Г.Б., Батюк В.А. Реакции в замороженных многокомпонентных системах // Успехи химии. 1976. Т. 45. № 5. С. 793–826.
70. Kobayashi M., Ando I., Ishii T., Amiya S. Structural and dynamical studies of poly(vinyl alcohol) gels by high-resolution solid-state ^{13}C NMR spectroscopy // J. Mol. Struct. 1998. V. 440. № 1–3. P. 155–164.
[https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(97\)00238-X](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(97)00238-X)
71. De Rosa C., Auriemma F., Di Girolamo R. Kinetic analysis of cryotropic gelation of poly(vinyl alcohol)/water solutions by small-angle neutron scattering // Adv. Polym. Sci. 2014. V. 263. P. 159–197.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-05846-7_4

УДК 544.7

К РЕОЛОГИИ ТИКСОТРОПНЫХ И РЕОПЕКСНЫХ СУСПЕНЗИЙ

© 2023 г. А. И. Левинский*

Seevering 62, Neu Wulmstorf, 21629 Germany

*e-mail: Dr.Levinsky@yandex.com

Поступила в редакцию 06.07.2023 г.

После доработки 27.07.2023 г.

Принята к публикации 28.07.2023 г.

Выведены полуэмпирические уравнения, описывающие зависимость сдвигового напряжения от скорости сдвига при течении однокомпонентной суспензии. Суспензия рассматривается как состоящая из двух фракций: одиночных зерен твердой фазы и их димеров, между которыми протекает обратимая реакция димеризации. При этом димеризация одиночных зерен рассматривается как реакция с постоянной константой скорости, а диссоциация димеров — как обратная реакция с константой скорости, линейно возрастающей со скоростью сдвига. Уравнения основаны на формуле Кригера–Догерти, обобщенной на случай многокомпонентной суспензии.

Ключевые слова: реология, суспензии, кривые течения, тиксотропия, реопексия

DOI: 10.31857/S0023291223600591, **EDN:** HDYLEZ

ВВЕДЕНИЕ

В предыдущей работе [1] были выведены уравнения, описывающие зависимость сдвигового напряжения от скорости сдвига при течении концентрированных суспензий. Уравнения были основаны на формуле Кригера–Догерти [2, 3], обобщенной в нашей работе [4] на случай многокомпонентных суспензий:

$$\eta = \eta_0 \left(1 - \frac{\varphi}{\bar{\varphi}_0} \right)^{-[\eta]\bar{\varphi}_0}. \quad (1)$$

Здесь $[\eta]$ и $\bar{\varphi}_0$ — значения параметров, усредненных по всем твердым компонентам:

$$\begin{cases} [\eta] = \frac{\sum [\eta_i] \varphi_i}{\varphi}, \\ \bar{\varphi}_0 = \frac{\varphi}{\sum \varphi_i / \varphi_{0,i}}, \end{cases} \quad (2)$$

где φ — суммарная объемная доля диспергированной фазы, $[\eta_i]$ — характеристическая вязкость i -того компонента, φ_i и $\varphi_{0,i}$ — объемная доля и предельная концентрация i -того компонента соответственно.

В работе [1] было показано, что обобщенную формулу Кригера (1–2) можно использовать для описания зависимости сдвигового напряжения τ от скорости сдвига $\dot{\gamma}$, если принять следующие предположения:

1) Однокомпонентную суспензию (т.е. дисперсию одного твердого вещества в жидкости)

можно рассматривать как систему, состоящую из двух фракций: одиночных зерен (“синглетов”) твердой фазы и их димеров (“дуплетов”), причем одиночным зернам и их димерам соответствуют различные значения параметров $[\eta]$ и φ_0 ;

2) Димеризацию синглетов можно рассматривать как реакцию с постоянной константой скорости k_1 , а диссоциацию дуплетов — как реакцию с константой скорости k , линейно возрастающей со скоростью сдвига $\dot{\gamma}$: $k = k_2 + k_3 \dot{\gamma}$. Здесь k_2 — константа скорости диссоциации в отсутствие течения, k_3 — скорость изменения константы скорости при росте скорости сдвига.

Было показано, что выведенные уравнения хорошо описывают течение как псевдопластичных, так и дилатантных суспензий. Однако в работе [1] предполагалось, что равновесие между синглетами и дуплетами устанавливается мгновенно.

Настоящая работа является продолжением и дальнейшим развитием подхода, изложенного в работе [1], и его обобщением на неравновесный случай, когда достижение равновесия отстает от изменения скорости сдвига (т.е. имеют место релаксационные эффекты — тиксотропия или реопексия).

ТЕОРИЯ РАСЧЕТОВ

Итак, рассмотрим суспензию как систему, твердая фаза которой состоит из двух фракций:

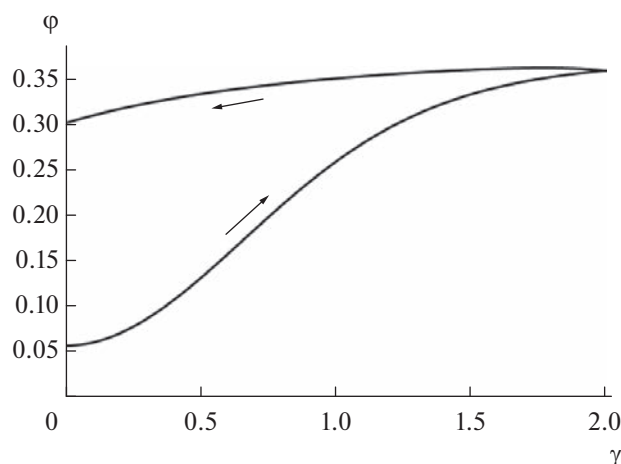


Рис. 1. Зависимость объемной доли синглетов от скорости сдвига. Значения параметров: $k_1 = 10$; $k_2 = 0.1$; $k_3 = 10$; $\varphi_0 = 0.4$.

синглетов (обозначим их объемную долю как φ_1) и дуплетов (объемная доля φ_2).

Из-за теплового движения синглеты (обозначим их число в единице объема суспензии как n_1) сталкиваются друг с другом, после чего могут удерживаться вместе силами когезии, образуя дуплеты (их число в единице объема суспензии n_2). Под действием теплового движения дуплеты могут снова распасться на синглеты, т.е. имеет место обратимая реакция $2n_1 \rightleftharpoons n_2$. Приложение сдвигового напряжения, очевидно, должно способствовать распаду дуплетов, т.е. ускорять обратную реакцию.

Пусть в единице объема суспензии находится n_0 зерен твердой фазы, и пусть средний объем зерен равен v . Тогда объемная доля твердой фазы равна $\varphi_0 = n_0 v$. При заданной скорости сдвига $\dot{\gamma}$ между синглетами и дуплетами с некоторой скоростью устанавливается равновесие: $2n_1 \rightleftharpoons n_2$ и $n_1 + 2n_2 = n_0$. Умножая левую и правую часть последнего равенства на v , получим

$$\varphi_1 + \varphi_2 = \varphi_0. \quad (3)$$

Пусть константа скорости димеризации k_1 постоянна, а константа скорости обратной реакции k линейно зависит от скорости сдвига $\dot{\gamma}$, которая, в свою очередь, является некоторой функцией времени: $k = k_2 + k_3 \dot{\gamma}(t)$. В дальнейшем будем считать, что $\dot{\gamma}$ изменяется со временем линейно (что обычно реализуется на практике в ротационных вискозиметрах). Таким образом, кинетика реакции описывается дифференциальным уравнением

$$\frac{d\varphi_1}{dt} = -k_1 \varphi_1^2 + (k_2 + k_3 \dot{\gamma}) \varphi_2. \quad (4)$$

Подставляя равенство (3) в уравнение (4), получим:

$$\frac{d\varphi_1}{dt} = (k_2 + k_3 \dot{\gamma})(\varphi_0 - \varphi_1) - k_1 \varphi_1^2. \quad (5)$$

В качестве начальных условий выберем концентрацию синглетов φ_1^{init} при равновесии, которое устанавливается в отсутствие течения, т.е. при $\dot{\gamma} = 0$ и $\frac{d\varphi_1}{dt} = 0$. Тогда $k_2(\varphi_0 - \varphi_1) - k_1 \varphi_1^2 = 0$, откуда

$$\varphi_1^{\text{init}} = \frac{\sqrt{k_2^2 + 4k_1 k_2 \varphi_0} - k_2}{2k_1}. \quad (6)$$

Уравнение (5) — это хорошо известное уравнение Риккати, которое в общем случае не интегрируется в квадратурах [5, 6]. Поэтому его решали численно классическим методом Рунге–Кутты четвертого порядка [7]. Результат численного решения будем обозначать как $\varphi_1(t)$.

Формула Кригера–Догерти для двухкомпонентной суспензии согласно (1) и (2) имеет вид:

$$\tau = \tau_0 + \eta_0 \dot{\gamma} \left(1 - \frac{\varphi_1}{\varphi_{10}} - \frac{\varphi_2}{\varphi_{20}} \right)^{\frac{[\eta_1]\varphi_1 + [\eta_2]\varphi_2}{\varphi_1/\varphi_{10} + \varphi_2/\varphi_{20}}}, \quad (7)$$

где τ — напряжение сдвига, τ_0 — предел текучести, η_0 — вязкость дисперсионной среды, $\dot{\gamma}$ — скорость сдвига, φ_1 — объемная доля синглетов (результат численного решения уравнения (5)), φ_2 — объемная доля дуплетов (в соответствии с (3) $\varphi_2 = \varphi_0 - \varphi_1$), φ_{10} и φ_{20} — соответствующие предельные концентрации, $[\eta_1]$ и $[\eta_2]$ — соответствующие характеристические вязкости.

Имея численное решение $\varphi_1(t)$ дифференциального уравнения (5), можно вычислить сдвиговое напряжение, используя формулу (7). Результаты вычислений зависят, таким образом, от 7 параметров: констант скорости k_1 , k_2 и k_3 , предельных концентраций φ_{10} и φ_{20} , а также характеристических вязкостей $[\eta_1]$ и $[\eta_2]$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование параметрической чувствительности выведенных уравнений показало, что уравнения способны описывать как тиксотропное, так и реопексное поведение суспензий (рис. 1–6).

Из рис. 1 видно, что при увеличении скорости сдвига (“прямой ход”) концентрация синглетов растет (т.е. течение суспензии разрушает дуплеты), а при уменьшении скорости сдвига (“обратный ход”) их концентрация восстанавливается благодаря протеканию реакции димеризации, причем из-за конечной скорости реакций имеет место отставание изменения концентрации от измене-

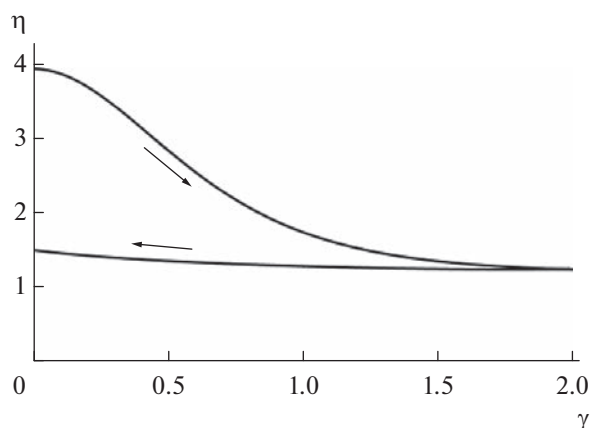


Рис. 2. Тиксотропия: зависимость вязкости от скорости сдвига. Константы скорости те же, что и на рис. 1; значения остальных параметров: $\phi_{10} = 0.5$; $\phi_{20} = 0.45$; $\tau_0 = 0$; $\eta_0 = 0.1$; $[\eta_1] = 3$; $[\eta_2] = 4$.

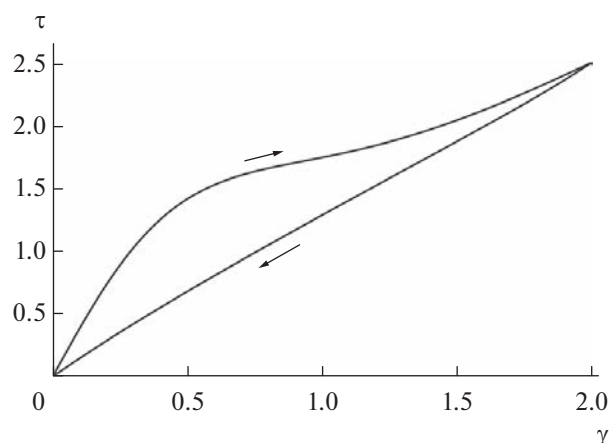


Рис. 3. Тиксотропия: зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига. Значения параметров те же, что и на предыдущих рисунках.

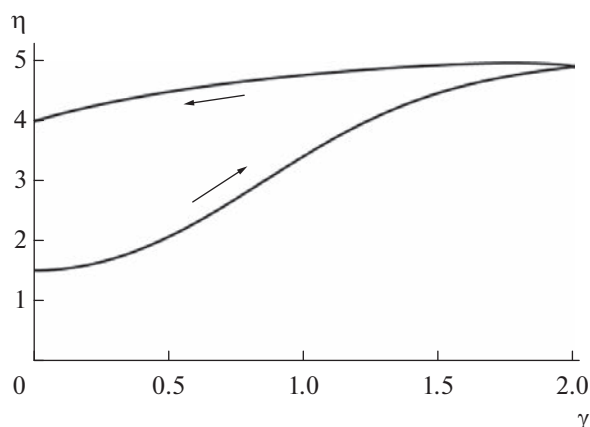


Рис. 4. Реопексия: зависимость вязкости от скорости сдвига. Значения параметров: $[\eta_1] = 5$, $[\eta_2] = 2.5$; остальные параметры имеют прежние значения.

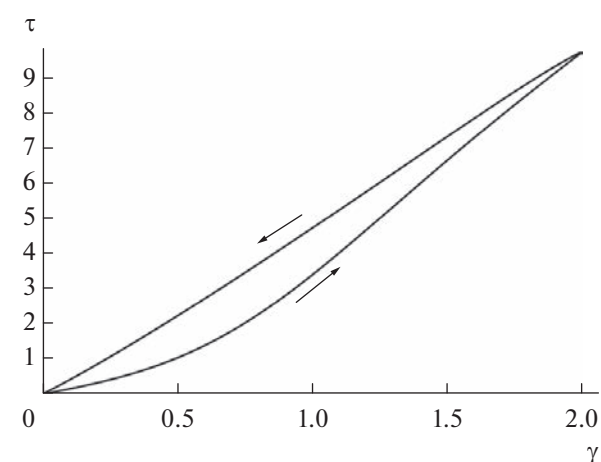


Рис. 5. Реопексия: зависимость сдвигового напряжения от скорости сдвига. Значения параметров те же.

ния скорости сдвига, что приводит к гистерезису концентрации и, как следствие, к гистерезису вязкости и напряжения сдвига.

На рис. 2 представлена зависимость вязкости от скорости сдвига при тех же значениях констант скорости, что и на рис. 1, а значения остальных параметров (предельные концентрации и характеристические вязкости) были выбраны таким образом, чтобы вязкость уменьшалась с ростом скорости сдвига, т.е. чтобы суспензия демонстрировала псевдопластичное поведение. При этом можно видеть, что конечность скоростей реакций приводит к тому, что восстановление вязкости происходит с отставанием, и вязкость при снижении $\dot{\gamma}$ остается меньше вязкости при росте $\dot{\gamma}$ (т.е. суспензия тиксотропна).

Такое поведение вязкости можно объяснить тем, что дуплеты дают больший вклад в вязкость суспензии, чем синглеты, поэтому разрушение дуплетов приводит к снижению вязкости, а задержка приводит к тому, что за время эксперимента вязкость не успевает восстановиться. Таким образом, псевдопластичные суспензии при наличии релаксационных эффектов демонстрируют тиксотропное поведение, что видно также из рис. 3.

На рис. 4 и 5 показаны аналогичные результаты для случая дилатансии и реопексии. Легко видеть, что в этом случае дуплеты дают меньший вклад в вязкость суспензии, и их разрушение приводит к росту вязкости, т.е. суспензия дилатантна, а конечность скоростей реакций приводит к тому, что за время эксперимента при уменьшении скоро-

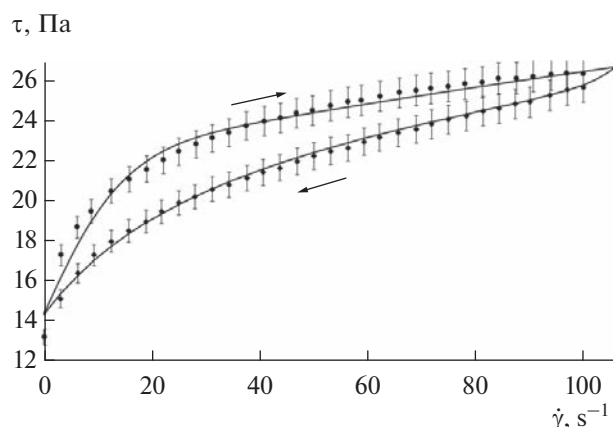


Рис. 6. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига для водной суспензии наноалмазов по данным [8]. Значения параметров: $k_1 \approx 56.81$, $k_2 \approx 2.287$, $k_3 \approx 1.035$, $\phi_0 \approx 0.370$, $\phi_{10} \approx 0.582$, $\phi_{20} \approx 0.358$, $\tau_0 \approx 14.4$, $\eta_0 \approx 0.0492$ Па с, $[\eta_1] \approx 2.948$ Па с, $[\eta_2] \approx 5.370$ Па с. Среднеквадратичное отклонение кривых от точек составляет 0.3 Па (1.3% от среднего значения напряжения сдвига). Индикатор ошибок показывает разброс в 3%.

сти сдвига вязкость не успевает снизиться до прежнего значения, и суспензия демонстрирует реопексное поведение. Таким образом, дилатантные суспензии при наличии релаксационных эффектов становятся реопексными.

При высоких скоростях димеризации и распада димеров выведенные уравнения вырождаются в предельный случай мгновенного установления равновесия. Этот предельный случай описан в предыдущей работе [1], где показано, что уравнения хорошо описывают псевдопластичность и/или дилатансию (в зависимости от соотношения параметров ϕ_{10} , ϕ_{20} , $[\eta_1]$ и $[\eta_2]$).

Для экспериментальной верификации выведенных уравнений были использованы данные, опубликованные в литературе [8–10]. Результаты сопоставления теории с экспериментом показаны на следующих рисунках.

На рис. 6 показана зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига для водной суспензии наноалмазов по данным [8]. Точки представляют эксперимент, сплошные кривые — расчет по выведенным уравнениям. Легко видеть, что выведенные уравнения находятся в хорошем согласии с экспериментом, причем параметры уравнений принимают реалистичные значения. Расчетные зависимости объемной доли синглетов, а также вязкости от скорости сдвига, соответствующие результатам, представленным на рис. 6, показаны на рис. 7 и 8 соот-

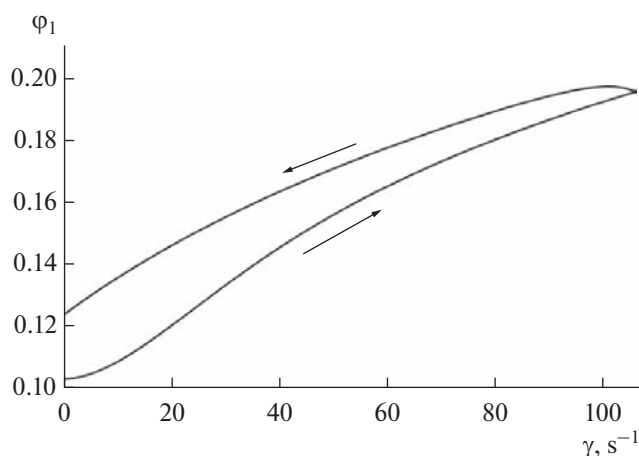


Рис. 7. Водная суспензия наноалмазов. Расчетная зависимость объемной доли синглетов от скорости сдвига.

ветственно. Легко видеть, что суспензия псевдопластична и, как и следовало ожидать, наличие релаксационного эффекта приводит к тиксотропии.

Однако в литературе [9, 10] имеются также экспериментальные данные, согласно которым псевдопластичная суспензия демонстрирует реопексный характер [9], (зависимость сдвигового напряжения от скорости сдвига для такой суспензии по данным [9] показана на рис. 9), а также суспензии с переменным характером течения [10] (т.е. при одних скоростях сдвига наблюдается тиксотропия, а при других — реопексия). Эти данные представлены на рис. 10.

Как оказалось, выведенные уравнения не описывают эти результаты. Дело в том, что эти уравнения предсказывают следующее поведение:

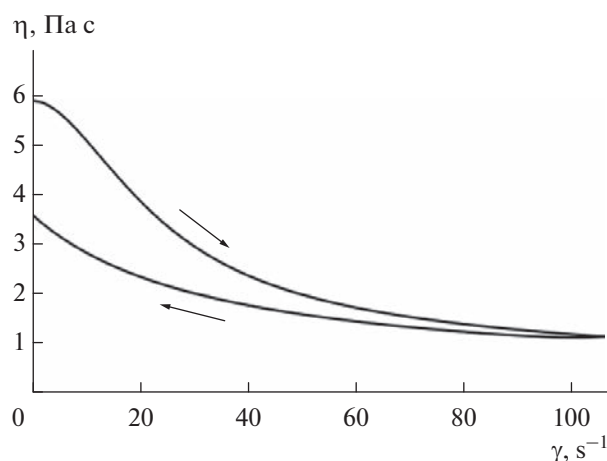


Рис. 8. Водная суспензия наноалмазов. Расчетная зависимость вязкости от скорости сдвига.

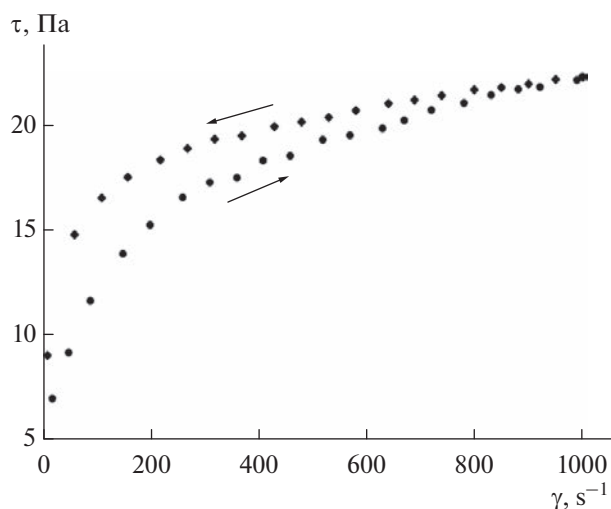


Рис. 9. Водная суспензия палигорскита. Зависимость сдвигового напряжения от скорости сдвига по данным [9].

Выпуклая зависимость $\tau(\dot{\gamma})$, представленная на рис. 9, означает убывание вязкости при прямом ходе, т.е. псевдопластичность. При последующем обратном ходе вязкость должна восстанавливаться (возрастать) с запаздыванием, т.е. кривая $\tau(\dot{\gamma})$ для обратного хода должна была бы лежать ниже кривой $\tau(\dot{\gamma})$ для прямого хода, что противоречит экспериментальным данным на рис. 9.

Данные на рис. 10 представляют систему с переменным характером течения: при прямом ходе зависимость $\tau(\dot{\gamma})$ сначала вогнута (дилатансия), затем выпукла (псевдопластичность); то же и при обратном ходе. Как было показано в предыдущих работах [1, 11], для описания переменного характера течения необходимо учитывать образование тримеров. Поэтому естественно предположить, что учет образования тримеров вместе с учетом конечности скорости реакций позволит описать также и данные, представленные как на рис. 10, так и на рис. 9. Исследованию этой возможности будет посвящена следующая работа.

ВЫВОДЫ

1. Однокомпонентную суспензию можно рассматривать как систему, состоящую из двух фракций: одиночных зерен и их димеров, между которыми с определенной конечной скоростью устанавливается равновесие, зависящее от скорости сдвига. Эта модель единообразно и естественным образом описывает 4 типа реологического поведения суспензий: псевдопластичность, дилатансию, тиксотропию и реопексию.

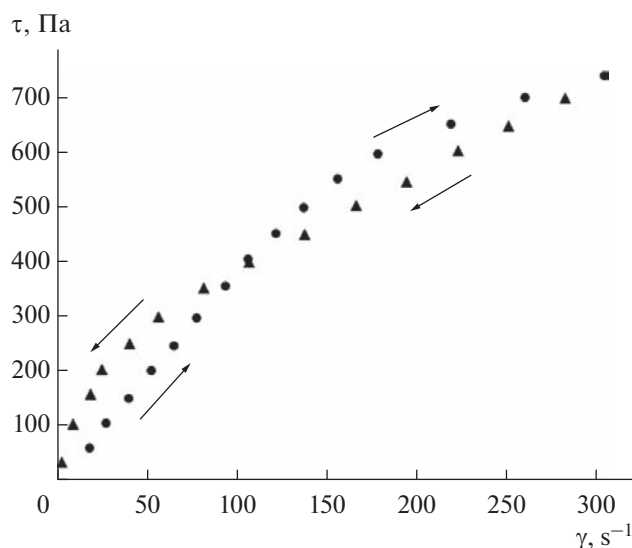


Рис. 10. Полимерная суспензия, наполненная керамическими наночастицами. Зависимость сдвигового напряжения от скорости сдвига по данным [10].

2. Приложение сдвигового напряжения приводит во всех случаях к разрушению димеров и сдвигу равновесия в сторону одиночных зерен.

3. Тип реологического поведения суспензии зависит от соотношения четырех параметров: предельных концентраций компонентов ϕ_{10} и ϕ_{20} , их характеристических вязкостей $[\eta_1]$ и $[\eta_2]$, а также от времени достижения равновесия. Если это время мало по сравнению со временем эксперимента, уравнения вырождаются в предельный (равновесный) случай и описывают псевдопластичность и/или дилатансию. Если же это время сравнимо со временем эксперимента, проявляются релаксационные эффекты — тиксотропия и/или реопексия.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена без какой-либо финансовой поддержки.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левинский А.И. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига при течении структурированных суспензий // Журнал физической химии. 2021. Т. 95 № 7. С. 1491–1494. <https://doi.org/10.31857/S0044453721070165>
2. Krieger I.M. Flow properties of latex and concentrated solutions. In: Surfaces and Coatings Related to Paper and Wood. A Symposium, State University College of

- Forestry at Syracuse University. Syracuse University Press, 1967. P. 25–51.
3. Орлов Е.В. Сдвиговая вязкость суспензий твердых сферических частиц // Физика аэродисперсных систем. 2020. № 58. С. 51–59.
 4. Левинский А.И. Вязкость суспензий: формула Кригера–Догерти и эффект Фарриса // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2005. Т. 48. № 12. С. 22–25.
 5. Камке Э. Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям. М.: Наука, Главная редакция физико-математической литературы, 1971.
 6. Зайцев В.Ф., Полянин А.Д. Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям. М.: Издательская фирма “Физико-математическая литература”, 2001.
 7. Ортега Дж., Пул У. Введение в численные методы решения дифференциальных уравнений. М.: Наука, 1986.
 8. Кузнецов Н.М. Влияние формы неорганических нанонаполнителей на электрореологическое поведение полимерных жидкостей // Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, 2018.
 9. Neuman A., Singer A. Rheological properties of aqueous suspensions of palygorskite // Soil Science of America Journal. 2000. V. 64. № 1. P. 427–436. <https://doi.org/10.2136/sssaj2000.641427x>
 10. Umerova S., Ragulya A. Coexistence of rheopexy and dilatancy in polymer suspensions filled with ceramic nanoparticles // Rheol: Open Access. 2017. V. 1. № 2. P. e102.
 11. Levinsky A.I. Shear stresses during the flow of structured suspensions: Accounting for the formation of trimers // Journal of Material Sciences & Engineering. Short Communication. 2022. V. 11. P. 3.

УДК 541.64

ИЗУЧЕНИЕ КРИОСТРУКТУРИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ. 66. СВОЙСТВА И МИКРОСТРУКТУРА КРИОГЕЛЕЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА, СФОРМИРОВАННЫХ В ЗАМОРОЖЕННОМ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ С ДОБАВКАМИ МОЧЕВИНЫ И ДАЛЕЕ ГИДРАТИРОВАННЫХ ЗАМЕЩЕНИЕМ ОРГАНИЧЕСКОЙ СРЕДЫ НА ВОДУ

© 2023 г. Д. А. Мичуров¹, О. Ю. Колосова¹, В. И. Лозинский¹, *

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, стр. 1, Москва, 119334 Россия

*e-mail: loz@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 20.07.2023 г.

После доработки 15.08.2023 г.

Принята к публикации 15.08.2023 г.

Криогенной обработкой (замораживание при -21.6°C в течение 12 ч, а затем оттаивание нагреванием до 20°C со скоростью $0.03^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) раствора поливинилового спирта (ПВС; 100 г/л) в диметилсульфоксиде (ДМСО) без и с добавками проявляющей в такой среде космотропные свойства мочевины в концентрации 2 или 4 моль/л, получены “первичные” криогели ПВС. Их последующая гидратация замещением ДМСО на воду вызывала уменьшение объема и массы образцов, а также приводила к существенному росту модуля упругости получаемых “вторичных” криогелей. Абсолютная величина таких эффектов зависела как от концентрации мочевины в исходном растворе ПВС, так и от соотношения объемов гелевых образцов и водного экстрагента при их гидратации. С помощью оптической микроскопии установлено, что присутствие мочевины в исходном ДМСО-растворе полимера в концентрации, близкой к пределу ее растворимости в такой среде, индуцирует формирование крупнопористой морфологии образующейся гелевой матрицы. Поскольку высокомолекулярные “вторичные” криогели ПВС представляют большой интерес в качестве материалов биомедицинского назначения, в работе была оценена возможность их функционирования в качестве носителей систем доставки лекарственных веществ. Как модельное лекарственное соединение использовалась натриевая соль ибупрофена. С помощью анализа в рамках функции Вейбулла кинетики высвобождения этого вещества показано, что динамическое водородное связывание его карбоксилатных групп с гидроксильными группами ПВС приводит к замедлению высвобождения лекарства из полимерного носителя, т.е. способствует пролонгированию процесса высвобождения. При этом скорость процесса зависит от содержания мочевины в исходном растворе полимера, что, скорее всего, связано с неодинаковой микроструктурой полимерной фазы стенок макропор криогелевой матрицы.

Ключевые слова: криотропное гелеобразование, поливиниловый спирт, диметилсульфоксид, мочевина, гидратация, физико-химические свойства и микроструктура криогелей, натриевая соль ибупрофена, кинетика высвобождения

DOI: 10.31857/S0023291223600669, **EDN:** YHJFV

ВВЕДЕНИЕ

Криогели поливинилового спирта (КГПВС) — макропористые гелевые материалы кристаллизационного типа, формируемые последовательным замораживанием растворов этого полимера, их инкубацией в замороженном состоянии и далее размораживанием [1–7]. Физико-химические свойства криогелей ПВС и их макропористая структура зависят от характеристик самого ПВС (молекулярная масса полимера, тактичность цепей, количе-

ство неомыленных О-ацильных группировок) и его концентрации в исходном растворе, используемого растворителя, наличия низкомолекулярных или высокомолекулярных добавок, а также от режимов криогенной обработки [3, 4, 8–15]. Благодаря таким особенностям криогелей ПВС, как хорошие механические, диффузионные и теплофизические свойства, нетоксичность и биосовместимость, эти гелевые объекты представляют значительный прикладной интерес в различ-

ных областях, особенно как материалы биотехнологического [3, 16–23] и медицинского [2, 3, 24–44] назначения.

Достаточно подробно изучены криогели ПВС, сформированные криогенной обработкой водных растворов полимера [1–7], но также известны КГПВС, полученные в результате криотропного гелеобразования ПВС в среде замороженного диметилсульфоксида (ДМСО) [8, 45–50]. Обычно криогели ПВС, образовавшиеся в такой органической среде, менее жесткие и теплостойкие, чем КГПВС, приготовленные на основе водных растворов той же концентрации по полимеру [46, 47]. Указанные различия обусловлены тем, что ДМСО является более термодинамически выгодным растворителем для ПВС, чем вода, т.е. сродство ДМСО к данному полимеру выше по сравнению со сродством воды к ПВС [51], а это снижает эффективность гелеобразования полимера в среде ДМСО из-за конкуренции взаимодействий полимер–растворитель и полимер–полимер. Взаимодействия последнего типа при криотропном гелеобразовании ПВС за счет водородного связывания гидроксильных группировок соседних цепей индуцируют формирование зон микрокристалличности, выполняющих функцию физических узлов надмолекулярной сетки в КГПВС [52–54]. Таким образом, используемый растворитель или же дополнительно вводимые в исходную систему растворимые добавки, отрицательно (хаотропные вещества) или положительно (космотропные вещества) влияющие на эффективность образования межмолекулярных водородных связей цепей ПВС, будут определять комплекс физико-химических свойств получаемых криогелей [3]. Например, в работе [55] было найдено, что для КГПВС, сформированных из водных растворов полимера с добавками мочевины или гуанидин гидрохлорида, которые в воде проявляют сильную хаотропную активность, характерна пониженная жесткость и теплостойкость. Однако, неожиданно выяснилось, что в случае криотропного гелеобразования ПВС в среде ДМСО данные добавки вызвали эффекты, противоположные наблюдаемым в воде – значения модулей упругости и температуры плавления криогелей ПВС наоборот повышались с ростом концентрации добавок [49]. Иными словами, образование криогелей ПВС промотировалось, а не ингибировалось. Проведенные исследования показали, что такие эффекты наиболее выражены для криогелей ПВС, образующихся в среде ДМСО в присутствии мочевины. Данный результат достигается за счет вызываемого мочевиной снижения сольватирующей способности ДМСО по отношению к ПВС, поскольку мочевина образует водородные связи с ДМСО, в результате чего имеет место конкуренция за растворитель.

Для применения в медико-биологических областях криогелей ПВС, полученных в среде ДМСО,

необходимо произвести замену органического растворителя на воду. В свою очередь, это приводит к вымыванию из массы КГПВС и ДМСО, и добавок, вследствие чего жесткость и теплостойкость образцов резко возрастают за счет образования новых водородных связей в гелевой сетке [49]. Более того, после смены растворителя наблюдалось уменьшение объема криогелей, а, значит, повышение концентрации полимера в единице объема соответствующих образцов КГПВС. Однако, характер изменения при этом их физико-химических свойств ранее изучен не был.

В этой связи целью данной работы являлось исследование особенностей изменения характеристик первоначально сформированных в ДМСО криогелей ПВС в ходе проведения замены в них органической жидкой среды на воду. Также в задачи работы входило изучение динамики высвобождения лекарственного вещества, в данном случае натриевой соли ибупрофена (Na-ИБПФ), из образцов КГПВС, предварительно насыщенных водным раствором Na-ИБПФ. Эти исследования мы рассматривали как моделирование функциональных возможностей основанных на криогелях ПВС так называемых “депо-форм” систем доставки лекарств, применяемых, например, в виде временных мягких имплантатов [44].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе без дополнительной очистки использовали следующие вещества: поливиниловый спирт с молекулярной массой 86 кДа и степенью дезацетилирования 99–100% (AcrosOrganics, США), диметилсульфоксид (хч) (Компонент Реактив, РФ), мочевина, натриевая соль ибупрофена и краситель Конго красный (все Sigma-Aldrich, США), желатин марки “фото”, фенол (ч. д. а.) и глицерин (ч. д. а.) (все ООО “Реахим”, РФ). Для работы с водными системами использовали деионизированную воду.

При получении растворов полимера его сухой порошок диспергировали в расчетном объеме ДМСО для достижения концентрации ПВС, равной 100 г/л. Смесь выдерживали 18 ч при комнатной температуре для набухания полимера, а затем нагревали 1 ч на кипящей водяной бане при перемешивании до полного растворения ПВС. При приготовлении растворов, содержащих добавки мочевины, необходимое ее количество растворяли в растворе полимера при комнатной температуре. Полученные растворы обрабатывали ультразвуком в течение 20 мин при комнатной температуре в ультразвуковой ванне UNITRA (Unitra, Польша) для удаления пузырьков воздуха.

Для формирования криогелей растворы ПВС без и с добавками мочевины дозировали в разбор-

ные цилиндрические дуралюминовые контейнеры (внутренний диаметр 15 мм, высота 10 мм), которые помещали в камеру прецизионного программируемого криостата FP 45 HP (Julabo, Германия), где образцы замораживали и инкубировали при -21.6°C в течение 12 ч, а затем оттаивали, нагревая до 20°C со скоростью $0.03^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, регулируемой микропроцессором криостата. Полученные по этой схеме образцы КГПВС далее мы будем называть “первичными” криогелями.

Значения модуля Юнга (E) образцов КГПВС измеряли с помощью автоматического анализатора текстуры TA-Plus (Lloyd Instruments, Великобритания) в режиме одноосного сжатия по линейному участку зависимости напряжения от деформации при скорости приложения нагрузки $0.2\text{ мм}/\text{мин}$ до степени деформации 30%. Значения E измеряли для трех параллельных образцов; образцы готовили в 3–5 независимых экспериментах, а полученные результаты усредняли в программе Excel 2010.

Измерения проводили как для “первичных” криогелей, сформированных в среде ДМСО, так и для образцов, в которых органическая жидкая фаза была заменена чистой водой. В последнем случае образцы криогелей инкубировали при комнатной температуре в стеклянных стаканах, каждый из которых содержал или 30, или 90 мл деионизированной воды. Воду заменяли свежей порцией каждый день, предварительно измеряя характеристики образцов. Такие КГПВС, т.е. гидратированные гелевые препараты, далее мы будем называть “вторичными” криогелями.

Массу образцов КГПВС определяли с помощью аналитических весов Adventurer AX224 (Ohaus Corporation, США). Геометрические размеры (диаметр и высоту) образцов криогелей измеряли с помощью штангенциркуля, после чего рассчитывали их объем по формуле для цилиндра.

Микроструктуру КГПВС изучали после замены в них ДМСО на воду, поскольку в наших предыдущих исследованиях было найдено [49, 50], что препараты “первичных” криогелей ПВС для микроскопии не удавалось контрастировать для выявления их микроструктуры. Тонкие (10 мкм) срезы “вторичных” криогелей готовили согласно ранее описанной методике [11, 12] с помощью криомикротомы SM-1900 (Leica, Германия) в направлении, перпендикулярном оси цилиндра, а затем контрастировали обработкой раствором Конго красного и герметизировали в фиксирующую среду (раствор 1 г желатины марки “Фото” в 12 мл 50%-ного водного глицерина с добавкой 0.2 г фенола в качестве бактериостатика). Исследование окрашенных таким образом срезов проводили с использованием оптического микроскопа Eclipse 55i (Nikon, Токио, Япония), оснащенного электронной системой записи изображения.

Для насыщения гидратированных, т.е. “вторичных” КГПВС, модельным лекарственным веществом каждый цилиндрический образец криогеля помещали во флакон с 5 мл водного раствора натриевой соли ибупрофена (Na-ИБП) концентрацией 1 мг/мл. Далее в течение 4 дней с интервалом в 24 ч с помощью UV/VIS-спектрофотометра T70 (PG Instruments Ltd., Великобритания) записывали УФ-спектры жидкой фазы, чтобы зафиксировать достижение равновесия распределения растворенного вещества в системе гель–жидкость.

При исследовании динамики высвобождения Na-ИБП из насыщенных им образцов “вторичных” КГПВС каждый образец криогеля погружали в 5 мл 0.05 М Na-фосфатного буферного раствора (pH 7.4) и инкубировали при комнатной температуре в течение определенных промежутков времени, когда измеряли оптическое поглощение супернатанта при 264 нм, а образец криогеля помещали в свежую порцию (5 мл) буферного раствора. Эти операции повторялись необходимое количество циклов. Содержание аналита в жидкой фазе определяли, используя предварительно построенный калибровочный график.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Формирование “первичных” КГПВС и изменение их осмотических и физико-механических характеристик в ходе трансформации во “вторичные” криогели

Как указано в экспериментальной части, схема формирования “первичных” и далее “вторичных” криогелей ПВС включала три (“а”, “б” и “в”) основные стадии:

а) Приготовление исходных растворов полимера в ДМСО ([ПВС] = 100 г/л) без введения мочевины или с ее добавками в концентрациях 2.0 и 4.0 моль/л.

б) Замораживание таких растворов, их инкубацию в замороженном состоянии и последующее оттаивание. Температура криогенной обработки во всех случаях была одинаковой -21.6°C , что на 40 градусов ниже ($\Delta T = -40^{\circ}$) относительно точки кристаллизации чистого ДМСО ($T_0 = +18.4^{\circ}\text{C}$) [56]. В предварительных опытах было найдено, что в этих условиях растворы всех вышеуказанных составов гарантированно замерзали, тогда как при более высоких отрицательных температурах, в частности, при ΔT в диапазоне от -20 до -10°C , образцы с 4-молярным содержанием мочевины часто не кристаллизовались из-за эффектов переохлаждения. В свою очередь, в случае замораживания исходных растворов при $\Delta T = -40^{\circ}\text{C}$ результатом последовательных операций “а” и “б” являлось образование “первичных” КГПВС, значения модуля упругости которых приведены на рис. 1. Эта диаграмма свидетельству-

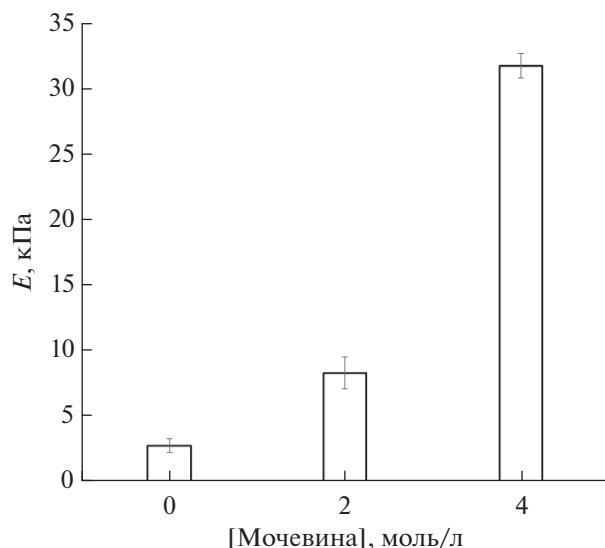


Рис. 1. Зависимость компрессионного модуля Юнга образцов “первичных” КГПВС от концентрации мочевины в исходных ДМСО-растворах полимера.

ет, что образцы, сформированные на основе ДМСО-растворов полимера с добавками мочевины, как уже указывалось выше, проявляющей в этом растворителе по отношению к ПВС космотропные свойства и способствующей криотропному гелеобразованию данного полимера [49], являются более упругими по сравнению с криогелями без мочевины.

в) Замещение органической среды на воду осуществляли инкубацией образцов “первичных” криогелей в избытке водного экстрагента с периодической его заменой на свежую порцию. Результатом этой стадии процесса являлась трансформация “первичных” КГПВС во “вторичные”. В ходе такой трансформации мы измеряли текущие значения объема (V_i), массы (m_i) и компрессионного модуля Юнга (E_i) соответствующих гелевых образцов (рис. 2–4), чтобы оценить характер изменений данных показателей, вызываемых сменой среды, сольватирующей трехмерную надмолекулярную сетку ПВС. После помещения всех образцов “первичных” КГПВС в воду уже через сутки наблюдалось существенное уменьшение их геометрических размеров. И далее, обычно после третьей смены воды, величина подобного эффекта отбухания (de-swelling) практически стабилизировалась. Данный эффект иллюстрируется диаграммами рис. 2 и 3 как выраженное в процентах отношение, соответственно, объема и массы цилиндрических образцов — текущего (V_i и m_i) и исходного (V_0 и m_0). При этом абсолютное значение параметров V_i/V_0 и m_i/m_0 зависело от концентрации мочевины, введенной в начальный ДМСО-раствор полимера. В наименьшей степени сокращение

объема и массы криогелей ПВС в результате замещения в них ДМСО на воду происходило для образцов КГПВС, приготовленных без добавок мочевины (рис. 2а и 3а). Более выражен данный эффект был для криогелей, полученных с 2-х молярным содержанием мочевины (рис. 2б и 3б), и в наибольшей степени — в случае образцов, сформированных из растворов ПВС с содержанием мочевины 4.0 моль/л (рис. 2в и 3в). При этом абсолютная величина сокращения геометрических размеров и массы образцов в некоторой степени еще зависела и от объема воды, куда был погружен соответствующий кригель, т.е. зависела от соотношения его объема и объема внешнего жидкого экстрагента. Так, для цилиндрических КГПВС, полученных на основе ДМСО-растворов полимера без добавок мочевины, показатель V_i/V_0 у образцов, инкубированных в сменяемых 30-мл-порциях воды, оказался примерно на 5%, а отношение m_i/m_0 — на ~7% ниже, чем для аналогичных криогелей, но обработанных 90-мл-порциями того же экстрагента (рис. 2а и 3а). Можно предположить, что из-за меньшей степени разбавления ДМСО в первом варианте процесс отбухания надмолекулярной сетки ПВС протекал медленнее, т.е. в более равновесных условиях, и поэтому с несколько большей эффективностью по сравнению со вторым вариантом, когда сродство растворителя к полимеру снижалось быстрее в менее равновесном режиме. Иначе говоря, в более равновесном режиме образование дополнительных межмолекулярных контактов (новых водородных связей) приводило к большему уплотнению надмолекулярной сетки КГПВС в ходе замещения ДМСО на воду.

Когда же криогели формировались в присутствии добавок мочевины, способствовавшей в ДМСО водородному связыванию цепей ПВС и, как результат, повышению упругости образующихся криогелей (рис. 1), то при замене органической среды на воду количество действующих на систему факторов возрастало. С одной стороны, уже обсуждавшееся понижение термодинамического сродства растворителя к полимеру по мере разбавления ДМСО водой индуцировало процесс отбухания надмолекулярной сетки криогеля. С другой стороны, в водной среде, даже несмотря на постепенное разбавление мочевины, “вступали в силу” ее хаотропные свойства, наоборот, способствующие дополнительной сольватации цепей ПВС [55] и, как следствие, вызывающие повышение набухаемости полимерной сетки. Таким образом, имела место конкуренция разнонаправленных факторов. При этом абсолютная величина наблюдаемых в результате эффектов при замещении ДМСО на воду и отмывании мочевины из объема образцов КГПВС зависела от содержания мочевины в исходном растворе ПВС. В частности, объем и масса криогелей, сформированных при 2-молярной концентрации этой добавки (рис. 2б и 3б),

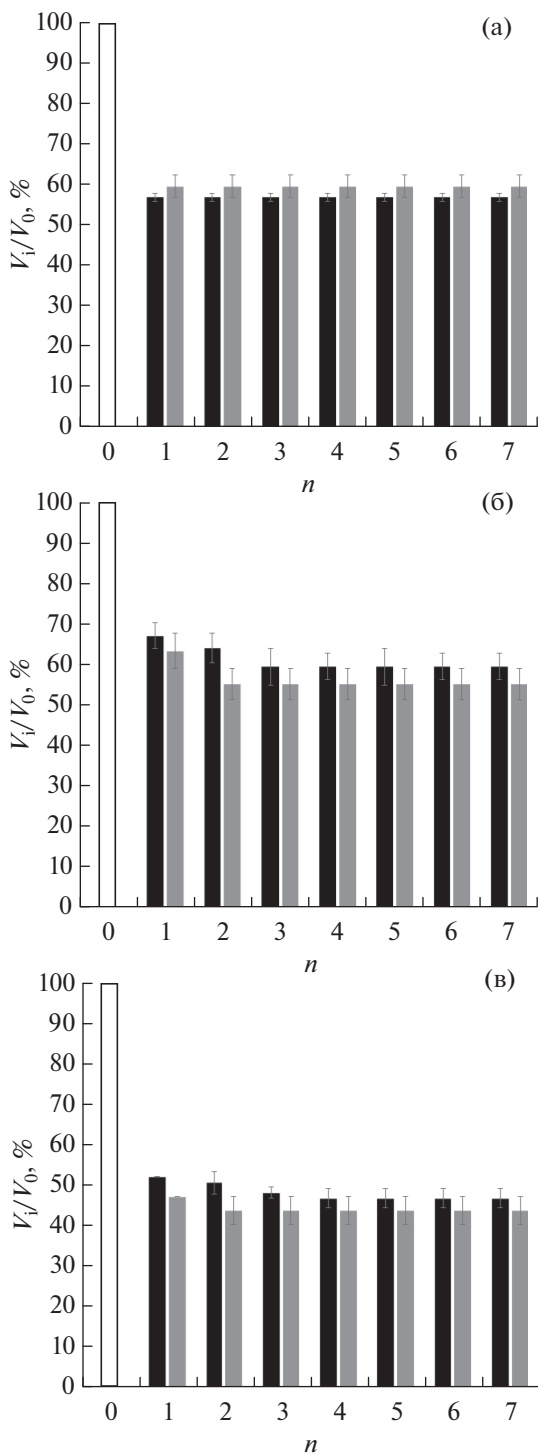


Рис. 2. Относительное изменение объема цилиндрических образцов криогелей ПВС, помещенных в различные объемы жидкости для замещения ДМСО на воду (неокрашенный столбик — объем криогеля до гидратации, черный столбик — объем воды 30 мл, серый столбик — 90 мл; n — число циклов смены воды).

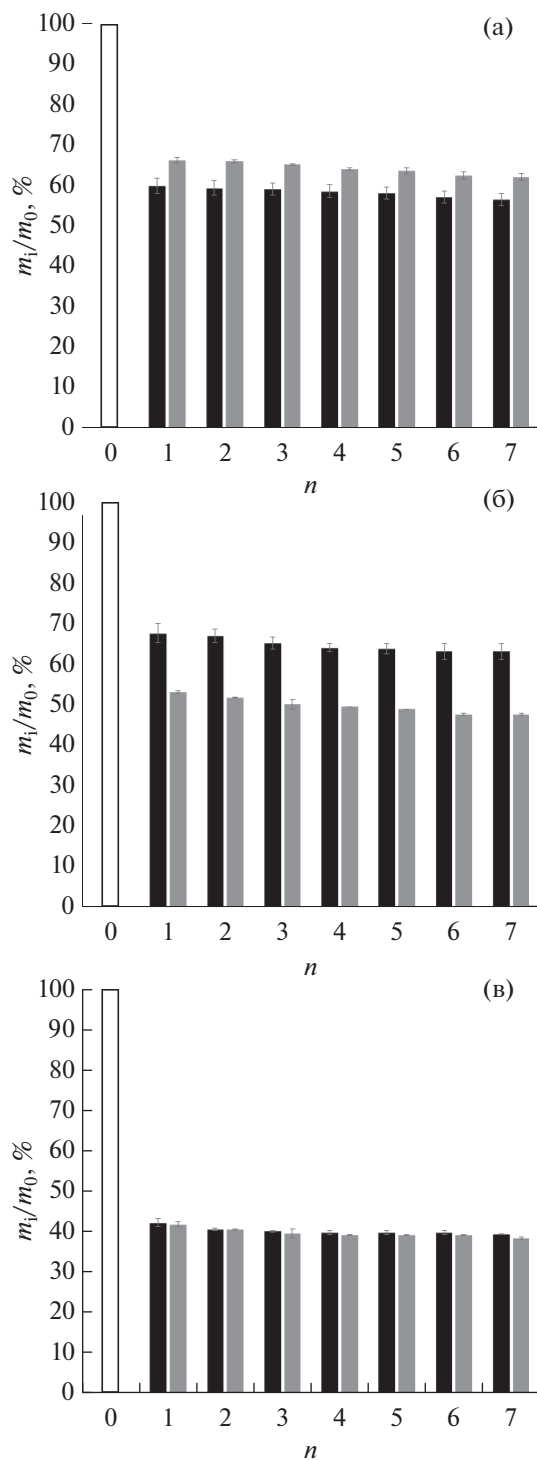


Рис. 3. Относительное изменение массы цилиндрических образцов криогелей ПВС, помещенных в различные объемы жидкости для замещения ДМСО на воду (неокрашенный столбик — масса криогеля до гидратации, черный столбик — объем воды 30 мл, серый столбик — 90 мл; n — число циклов смены воды).

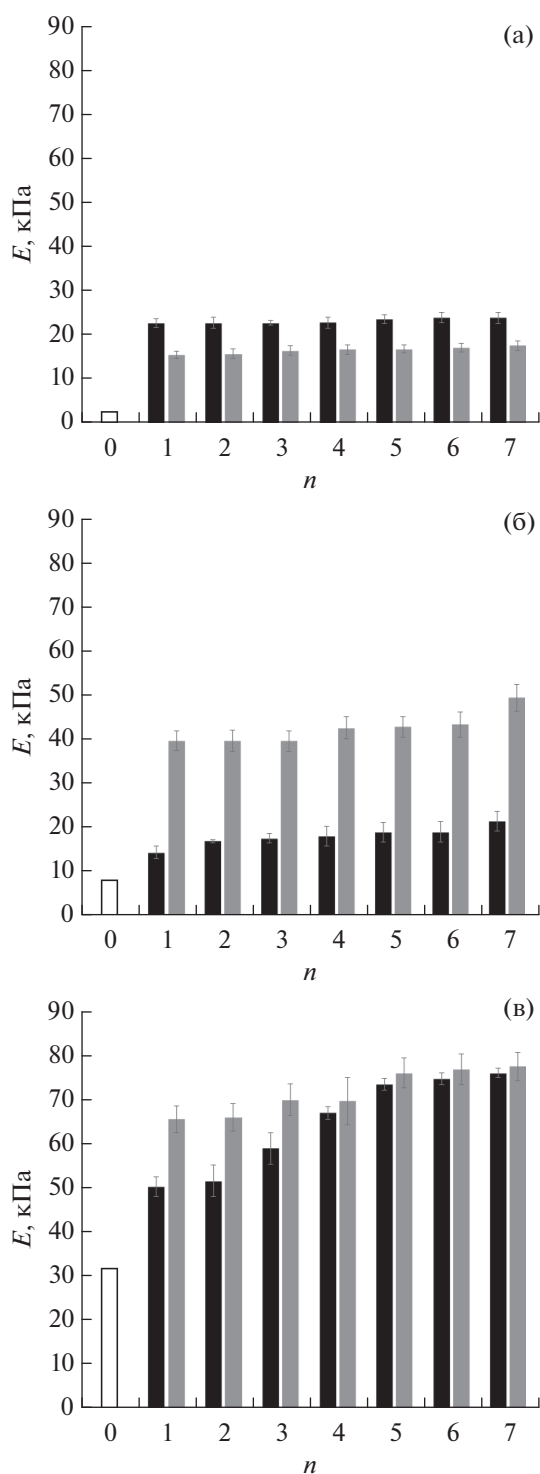


Рис. 4. Изменение компрессионного модуля Юнга образцов криогелей ПВС, помещенных в различные объемы жидкости для замещения ДМСО на воду (неокрашенный столбик — значение E криогеля до гидратации, черный столбик — объем воды 30 мл, серый столбик — 90 мл; n — число циклов смены воды).

убывали в меньшей степени, чем те же показатели для образцов, приготовленных при концентрации мочевины 4 моль/л (рис. 2в и 3в). Причем

различия в значениях V_i/V_0 и m_i/m_0 для КГПВС, экстрагируемых 30- и 90-мл порциями воды, именно в случае криогелей, сформированных при концентрации мочевины 2 моль/л, оказались наиболее выраженными (рис. 2б и 3б). Эти данные свидетельствуют о принципиальном влиянии концентрации мочевины в исходном ДМСО-растворе ПВС на те структурные особенности формируемых криогелей, скорее всего даже и на молекулярном уровне, которые определяют осмотическое поведение КГПВС на макроскопическом уровне при замещении диметилсульфоксида на воду. Несомненно, что выяснение тонких механизмов процессов, “работающих” в ходе такой замены жидкой среды, требует дальнейшего изучения.

В этом контексте весьма показательны данные об изменении физико-механических характеристик, полученных в этой работе КГПВС при замещении в них ДМСО на воду (рис. 4).

Прежде всего, сравнение значений E для “первичных” и “вторичных” (7 циклов смены воды) криогелей, полученных без добавок мочевины, показывает, что в результате замещения ДМСО на воду модуль упругости соответствующих образцов возрастал от 2.8 (рис. 1) до 23.9 кПа (рис. 4), т.е. примерно в 8.5 раз, что являлось следствием уплотнения гелевой матрицы и повышения концентрации ПВС в единице объема при отбухании надмолекулярной полимерной сетки. Характерно, что гидратация действием сменяемых 30-мл порций воды, т.е. в обсуждавшемся выше более равновесном режиме, приводила к примерно в 1.4 раза более упругим образцам КГПВС, чем при использовании 90-мл порций водного экстрагента (рис. 4а). Такой результат хорошо согласуется с данными по сокращению объема (рис. 2а) и массы (рис. 3а) аналогичных криогелей в ходе замещения в них ДМСО на воду, т.е., чем в большей степени при этом сжимался соответствующий образец, тем выше у него оказывался модуль упругости.

В случае криогелей ПВС, полученных в среде замороженного ДМСО с добавками мочевины, а затем отмытых водой, их жесткость после гидратации также существенно возрастала (рис. 4б, 4в). При этом в большей степени этот эффект наблюдался, как и в отношении параметров V_i/V_0 (рис. 2б, 2в) и m_i/m_0 (рис. 3б, 3в), когда образцы КГПВС обрабатывались 90-мл порциями экстрагента, т.е. в менее равновесных условиях замещения ДМСО на воду. Особенно явно это имело место в случае криогелей, сформированных при 2-х молярной концентрации мочевины (рис. 4б). В целом, характер изменения осмотических (рис. 2, 3) и физико-механических (рис. 4) свойств криогелей ПВС при гидратации образцов, сформированных из ДМСО-растворов полимера в отсутствие и с добавками мочевины разной концентрации, мог сви-

детельствовать об определенных различиях не только микроструктуры полимерной фазы таких гетерофазных гелевых матриц, но и их макропористой морфологии. В этой связи нами с помощью оптической микроскопии было проведено изучение тонких срезов соответствующих криогелей.

*Структурно-морфологические особенности
“вторичных” КГПВС*

Как отмечалось в экспериментальной части, в данной работе исследование макропористой морфологии гелевых образцов осуществлялось для “вторичных” КГПВС, поскольку тонкие срезы “первичных” ДМСО-содержащих криогелей не окрашивались Конго красным, тогда как после замещения органической среды на воду контрастирование по хорошо себя ранее зарекомендовавшей методике [11, 12, 44, 49, 50, 55] позволило получить препараты, пригодные для изучения. Так, на рис. 5 приведены изображения микроструктуры образцов “вторичных” КГПВС, формирование которых происходило в среде замороженного ДМСО без добавок мочевины (рис. 5а) и при ее 2-молярной (рис. 5б) или 4-молярной (рис. 5в) концентрации в исходном растворе полимера. На этих микрофотографиях темные области – полимерная фаза, т.е. гелевые стенки макропор, светлые участки – макропоры, заполненные водой.

Даже на качественном уровне хорошо прослеживаются различия в макропористой морфологии этих образцов. Характер структуры криогелей, полученных без мочевины (рис. 5а) и при 2-молярном содержании этой добавки (рис. 5б), в основном был близким и включал чередующиеся анизометричные поры и их гелевые стенки. Скорее всего, малое (1–3 мкм) поперечное сечение самих пор в этих “вторичных” КГПВС обусловлено сжатием образцов при замещении ДМСО на воду (рис. 2а, 2б). Практически аналогичная картина наблюдалась ранее для КГПВС без добавок, полученного из ДМСО раствора такого же полимера, но при более высокой (-11.6°C), чем в настоящем исследовании, температуре криогенной обработки [57]. По-видимому, такая макропористая морфология является характерной особенностью подобных криогелей, приготовленных в замороженном ДМСО и затем после оттаивания промытых водой. При исходной концентрации мочевины 2 моль/л макропористая морфология полученного КГПВС претерпела некоторую модификацию (рис. 5б): структурные элементы увеличились, а текстура криогеля стала более неоднородной. В свою очередь, повышение до 4 моль/л содержания мочевины в исходном ДМСО-растворе ПВС кардинальным образом трансформировало морфологию получающегося криогеля с образованием системы очень крупных пор размером от ~50 до ~350 мкм (рис. 5в). Можно предположить, что

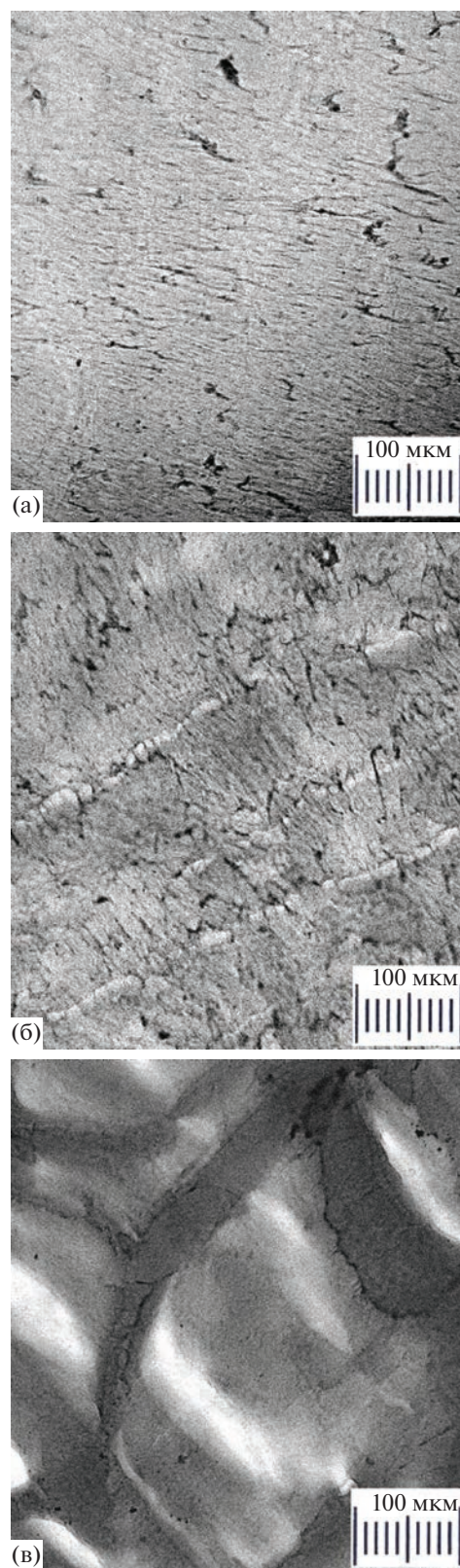


Рис. 5. Оптические микрофотографии окрашенных Конго красным тонких срезов образцов “вторичных” КГПВС, сформированных в среде замороженного ДМСО без добавок мочевины (а) и при ее концентрации в исходном растворе полимера 2 (б) и 4 (в) моль/л.

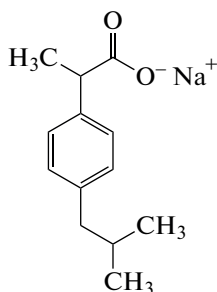


Рис. 6. Химическая формула натриевой соли ибупрофена [59].

этот эффект является следствием ограниченной растворимости мочевины в ДМСО. Согласно справочным данным [58], при +25°C предельная концентрация мочевины в такой органической среде составляет 292 г в 1 л раствора, т.е. около 4.9 моль/л. Поэтому замораживание раствора ПВС с 4-молярным содержанием мочевины должно сопровождаться ее частичной кристаллизацией как вследствие ухудшения растворимости при понижении температуры, так и из-за эффектов криоконцентрирования растворенного вещества при вымерзании большей части растворителя. Дальнейшее образование криогеля ПВС вокруг частиц закристаллизовавшейся мочевины, а затем размораживание системы приводят к получению КГПВС с очень крупными порами, а при последующем вымывании водой ДМСО-раствора мочевины из объема криогеля силы поверхностного натяжения будут округлять форму этих крупных пор. Отсюда следует, что вещества ограниченной растворимости, такие как мочевина в ДМСО, в ходе криотропного гелеобразования ПВС будут действовать в качестве пороенов (как мочевины при ее 4-молярной концентрации в ДМСО-растворе этого полимера), дополнительных к поликристаллам замороженного растворителя. Количество и размер крупных пор, сформированных подобным дополнительным порообразователем в объеме КГПВС, конечно будет определяться химической природой вещества, его концентрацией, растворимостью в зависимости от температуры и режимами проведения стадий замораживания—оттаивания.

Динамика насыщения “вторичных” КГПВС лекарственным веществом и последующего его высвобождения из полимерного носителя

Поскольку различные криогели ПВС, что отмечалось нами выше, в настоящее время рассматриваются как очень перспективные материалы биомедицинского назначения, например, при их применении в качестве носителей для систем доставки лекарственных веществ [15, 30, 39, 41, 43, 44], то в этом аспекте представлялось целесооб-

разным оценить функциональные возможности полученных в нашей работе “вторичных” КГПВС, приобретающих повышенную жесткость после экстракции водой “первичных” криогелей. Для этой цели как модель лекарственного вещества была использована водорастворимая натриевая соль ибупрофена (Na-ИБПФ) (рис. 6), концентрацию которой в растворах легко определять фотометрически. Также выбор этого вещества был обусловлен наличием в его молекуле карбоксилатной функциональной группы, способной к водородному связыванию с ОН-группами ПВС, чтобы выяснить влияние данного фактора на кинетику высвобождения агента из криогелей ПВС, сформированных в среде замороженного ДМСО с добавками мочевины в разной концентрации.

Как указано в экспериментальной части, насыщение образцов “вторичных” КГПВС сорбатов, т.е. Na-ИБПФ, осуществлялось из его водного раствора, не содержащего других растворенных веществ, чтобы минимизировать влияние подобных примесей, в частности, каких-либо низкомолекулярных солей на процесс насыщения. В свою очередь, характер высвобождения Na-ИБПФ из гелевой матрицы был исследован нами в среде Na-фосфатного буфера при pH 7.4, отвечающем значению кислотности, моделирующему физиологические условия.

Кинетические кривые рис. 7 отображают характер изменения концентрации Na-ИБПФ в растворе, контактирующем с образцами “вторичных” КГПВС в ходе их насыщения этим лекарством. Во всех случаях концентрация Na-ИБПФ примерно через сутки переставала изменяться, т.е. достигалось примерное равновесие в содержании этого вещества в соответствующем образце криогеля и окружающем его растворе. При этом больше всего Na-ИБПФ поглощалось сформированными из ДМСО-раствора ПВС без добавок мочевины и затем отмытыми водой “вторичными” криогелями (1, рис. 7), а в наименьшей степени — образцами “вторичных” КГПВС, полученных из растворов полимера с 2-молярной концентрацией мочевины (2, рис. 7). В свою очередь, “вторичные” криогели, для формирования которых использовался ДМСО-раствор ПВС с содержанием мочевины 4 моль/л и которые в результате приобретали принципиально иную макропористую морфологию (рис. 5в), при насыщении раствором Na-ИБПФ поглощали это вещество (3, рис. 7) меньше, чем первые (1, рис. 7) из перечисленных КГПВС, но больше, чем вторые (2, рис. 7). Мы полагаем, что такие различия могут быть обусловлены неодинаковой плотностью собственно гелевой фазы этих гетерофазных криогелей, т.е. стенок их макропор, и разным соотношением объемов полимерной и жидкой фаз у образцов КГПВС, сформированных без добавок мочевины и при ее концентрации в исходном растворе 2 или 4 моль/л.

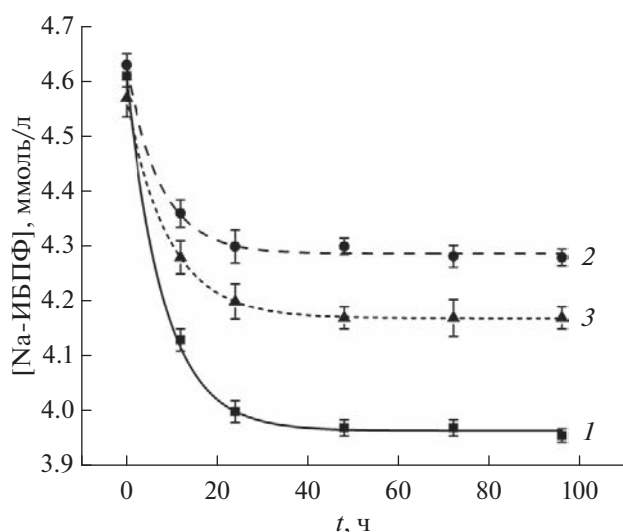


Рис. 7. Динамика изменения концентрации Na-ИБПФ в жидкой фазе при насыщении лекарственным веществом "вторичных" КГПВС, сформированных в среде замороженного ДМСО без добавок мочевины (кривая 1) и при ее 2- (кривая 2) и 4-молярной (кривая 3) концентрации в исходном растворе полимера.

В этом плане важно было получить ответ на вопрос: будут ли такие неодинаковые "сорбционные" свойства обсуждаемых криогелей отражаться на характере высвобождения (release) Na-ИБПФ из нагруженных этим лекарством соответствующих полимерных носителей?

И действительно, оказалось, что подобные различия в динамике высвобождения Na-ИБПФ во внешний буферный раствор (см. Экспериментальную часть) наблюдаются. Полученные экспериментальные данные были обработаны нами с использованием функции Вейбулла [60]:

$$M_t/M_\infty = 1 - \exp(-at^b), \quad (1)$$

где M_t/M_∞ — доля растворенного вещества, выделившаяся из матрицы за время t ; параметры a и b являются константами, численные значения которых были определены с помощью программы ORIGIN PRO внесением в нее формулы (1) и экспериментальных данных. Уравнение Вейбулла является известным инструментом для анализа особенностей высвобождения лекарственных веществ из различных полимерных матриц [61], а полученные в результате такой обработки кинетические кривые для объектов нашего исследования приведены на рис. 8.

Этот график показывает, что наблюдалась положительная корреляция в кинетике насыщения образцов КГПВС и высвобождения Na-ИБПФ из них. Быстрее всего оба процесса протекали в случае криогелей, сформированных без добавок мочевины (кривые 1, рис. 7 и 8), несколько медленнее

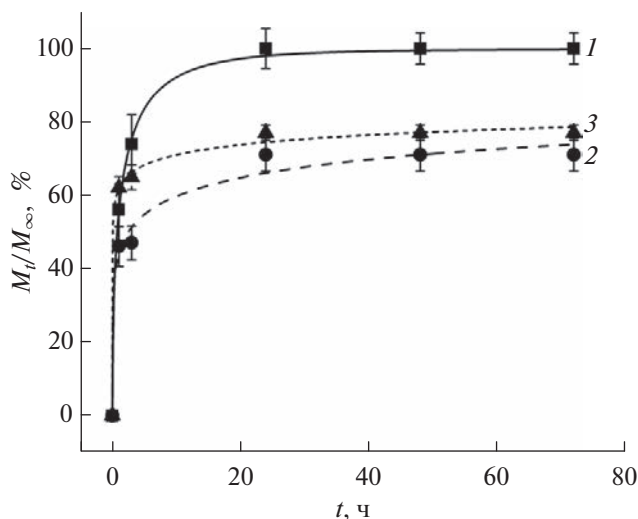


Рис. 8. Экспоненциальные кривые в координатах уравнения Вейбулла кинетических профилей высвобождения Na-ИБПФ из насыщенных лекарственным веществом "вторичных" КГПВС, сформированных в среде замороженного ДМСО без добавок мочевины (кривая 1; $b = 0.50$) и при ее 2- (кривая 2; $b = 0.21$) и 4-молярной (кривая 3; $b = 0.11$) концентрации в исходном растворе полимера.

нее это происходило в случае гелевых образцов, полученных в присутствии мочевины в концентрации 4 моль/л (кривые 3, рис. 7 и 8), и еще медленнее для КГПВС, сформированных с 2-молярной добавкой мочевины (кривые 2, рис. 7 и 8). Поскольку наблюдавшиеся кинетические различия при насыщении таких "вторичных" криогелей раствором Na-ИБПФ (рис. 7) были, как отмечалось выше, скорее всего обусловлены существенной разницей в микроструктуре данных гелевых матриц, то эти же факторы должны были влиять и на кинетику высвобождения лекарственного вещества из соответствующих полимерных носителей.

В этой связи определенную информацию дает анализ величин параметра b уравнения Вейбулла, значения которых для исследованных нами объектов приведены в подписи к рис. 8. Как известно [61], данный параметр связан с микроструктурой носителя. В частности, когда $b < 0.35$, то это свидетельствует о диффузии растворенного вещества в пространстве сильно неупорядоченной матрицы. Когда же значения параметра b находятся в пределах от 0.39 до 0.69, то считается, что диффузия протекает во фрактальном или неупорядоченном пространстве, а значения параметра b выше 0.7 свидетельствуют о механизме фактически свободной диффузии растворенного вещества из объема носителя. Кроме того, параметр b отражает не только структурные особенности матрицы, но он чувствителен и к взаимодействию диффузанта собственно с полимерным веществом носителя. Например, в работе [62] была показана связь

значений b с гидрофобными взаимодействиями между карбоцепным каркасом ПВС в объеме криогеля на его основе и высвобождающихся из такого носителя аминокислот общей формулы $H_2N-(CH_2)_n-COOH$, когда с возрастанием числа метиленовых групп в таких молекулах, а, следовательно, и с повышением их гидрофобности, значения параметра b снижались. В свою очередь, в рассматриваемом в настоящем исследовании случае высвобождения Na-ИБПФ из серии “вторичных” криогелей ПВС параметр b имел низкие (0.11–0.50) значения (см. подписи к рис. 8), несмотря на макропористую морфологию таких носителей (рис. 5), размер пор в которых на несколько порядков превышал гидродинамический диаметр молекул лекарственного вещества, т.е. архитектура матрицы не могла стерически как-то препятствовать его свободной диффузии. Вместе с тем хорошо известен механизм образования сильно поляризованных водородных связей между гидроксильными и карбоксилатными группами соответствующих веществ в водных средах [63]. Отсюда следует, что именно такое, причем обратимое, водородное связывание ионизованной карбоксильной группы соли ибупрофена (рис. 6) и OH-функций макромолекул ПВС являлось причиной замедления высвобождения Na-ИБПФ из матрицы “вторичных” КГПВС. Различия же в кинетике высвобождения лекарства (рис. 8) между носителями, сформированными без добавок мочевины и в ее присутствии, скорее всего, были, как и при нагружении таких же криогелей солью ибупрофена (рис. 7), обусловлены уже неодинаковой микроструктурой полимерной фазы стенок их макропор, тем самым влияющей на эффективность протекания обсуждаемых процессов водородного связывания. Вполне очевидно, что тонкие механизмы такого влияния еще предстоит выяснить.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе были получены и исследованы криогели поливинилового спирта, формируемые криогенной обработкой растворов данного полимера в диметилсульфоксиде без и с добавками мочевины, проявляющей в такой среде космотропные свойства, что приводит к повышению жесткости образующихся криогелей. Последующая гидратация этих “первичных” криогелей замещением в них ДМСО на воду вызывала уменьшение объема и массы образцов, а также приводила к существенному росту модуля упругости получаемых “вторичных” криогелей. Абсолютная величина таких эффектов зависела как от концентрации мочевины в исходном растворе ПВС, так и от соотношения объемов гелевых образцов и водного экстрагента при их гидратации. С помощью оптической микроскопии изучены структурные особенности “вторичных” криогелей и установлено,

что присутствие мочевины в исходном ДМСО-растворе полимера в концентрации, близкой к пределу ее растворимости в такой среде, индуцирует формирование крупнопористой морфологии образующейся гелевой матрицы. Поскольку высококомодульные “вторичные” криогели ПВС представляют большой интерес в качестве материалов биомедицинского назначения, в работе была оценена возможность их функционирования в качестве носителей систем доставки лекарственных веществ, когда как модельное лекарственное соединение использовалась натриевая соль ибупрофена. Показано, что динамическое водородное связывание карбоксилатных групп этого вещества с гидроксильными группами ПВС приводит к замедлению высвобождения лекарства из полимерного носителя, т.е. способствует пролонгированию процесса высвобождения. Полученные в этом исследовании экспериментальные данные ранее известны не были, т.е. являются новыми как в отношении сформированных в среде замороженного ДМСО без и с добавками мочевины криогелей ПВС и характера изменения их физико-химических свойств при последующей гидратации, так и в плане демонстрации потенциальной возможности разработки на основе таких материалов гидрогелевых носителей для средств доставки лекарственных веществ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 075-03-2023-642 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nambu M.* Rubber-like poly(vinyl alcohol) gel // *Kobunshi Ronbunshu*. 1990. V. 47. P. 695–703 (In Japanese). <https://doi.org/10.1295/koron.47.695>
2. *Peppas N.A., Stauffer S.R.* Reinforced uncrosslinked poly(vinyl alcohol) gels produced by cyclic freezing-thawing processes: A short review // *J. Control. Release*. 1991. V. 16. № 3. P. 305–310. [https://doi.org/10.1016/0168-3659\(91\)90007-Z](https://doi.org/10.1016/0168-3659(91)90007-Z)
3. *Лозинский В.И.* Криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта // *Успехи химии*. 1998. Т. 67. № 7. С. 641–655.
4. *Hassan C.M., Peppas N.A.* Structure and applications of poly(vinyl alcohol) hydrogels produced by conventional crosslinking or by freezing/thawing methods // *Adv. Polym. Sci.* 2000. V. 153. P. 37–65. https://doi.org/10.1007/3-540-46414-X_2
5. *Gutiérrez M.C., Aranaz I., Ferrer M.L., del Monto F.* Production and properties of poly(vinyl alcohol) cryo-

- gels: Recent developments // In: Macroporous Polymers: Production, Properties and Biological/Biomedical Applications. Mattiasson B., Kumar A., Galaev I. Eds. CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2010. P. 83–115. <https://doi.org/10.1201/9781420084627>
6. Gun'ko V.M., Savina I.N., Mikhailovsky S.V. Cryogels: Morphological, structural and adsorption characterization // Adv. Coll. Interface Sci. 2013. V. 187–188. P. 1–46. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2012.11.001>
 7. Adelnia H., Ensandoost R., Moonshi S.S., Gavvani J.N., Vasafi E.I., Ta H.T. Freeze/thawed polyvinyl alcohol hydrogels: Present, past and future // Eur. Polym. J. 2022. V. 164. P. 110974. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110974>
 8. Рогожин С.В., Лозинский В.И., Вайнерман Е.С., Домотенко Л.В., Мамцис А.М., Иванова С.А., Штильман М.И., Коршак В.В. Нековалентное криоструктурирование в полимерных системах // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 1. С. 129–133.
 9. Lozinsky V.I., Vainerman E.S., Domotenko L.V., Mamtsis A.M., Titova E.F., Belaviseva E.M., Rogozhin S.V. Study of cryostructuring of polymer systems. VII. Structure formation under freezing of poly(vinyl alcohol) aqueous solutions // Coll. Polym. Sci. 1986. V. 264. P. 19–24. <https://doi.org/10.1007/BF01410304>
 10. Mori Y., Tokura H., Yoshikawa M. Properties of hydrogels synthesized by freezing and thawing aqueous poly(vinyl alcohol) solutions and their applications // J. Mater. Sci. 1997. V. 32. P. 491–496. <https://doi.org/10.1023/A:1018586307534>
 11. Лозинский В.И., Дамшкани Л.Г., Шаскольский Б.Л., Бабушкина Т.А., Курочкин И.Н., Курочкин И.И. Изучение криоструктурирования полимерных систем. 27. Физико-химические свойства криогелей поливинилового спирта и особенности их макропористой морфологии // Коллоидн. журн. 2007. Т. 69. № 6. С. 798–816.
 12. Лозинский В.И., Дамшкани Л.Г., Курочкин И.Н., Курочкин И.И. Изучение крио-структурирования полимерных систем. 28. Физико-химические свойства и морфология криогелей поливинилового спирта, сформированных многократным замораживанием-оттаиванием // Коллоидн. журн. 2008. Т. 70. № 2. С. 212–222.
 13. Zhang H., Zhang F., Wu J. Physically crosslinked hydrogels from polysaccharides prepared by freeze–thaw technique // React. Func. Polym. 2013. V. 73. № 7. P. 923–928. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2012.12.014>
 14. Lozinsky V.I., Okay O. Basic principles of cryotropic gelation // Adv. Polym. Sci. 2014. V. 263. P. 49–101. https://doi.org/10.1007/978-3-319-05846-7_2
 15. Lozinsky V.I. Cryostructuring of polymeric systems. 55. Retrospective view on the more than 40-years studies performed in the A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds with respect of the cryostructuring processes in polymeric systems // Gels. 2020. V. 6. № 3. P. 29. <https://doi.org/10.3390/gels6030029>
 16. Лозинский В.И., Вакула А.С., Зубов А.Л. Применение криогелей поливинилового спирта в биотехнологии. IV. Обзор литературных данных // Биотехнология. 1992. № 4. С. 5–14.
 17. Varfolomeev S.D., Rainina E.I., Lozinsky V.I. Cryoimmobilized enzymes and cells in organic synthesis // Pure Appl. Chem. 1992. V. 64. № 8. P. 1193–1196. <https://doi.org/10.1351/pac199264081193>
 18. Lozinsky V.I., Plieva F.M. Poly(vinyl alcohol) cryogels employed as matrices for cell immobilization. 3. Overview of recent research and developments // Enzyme Microb. Technol. 1998. V. 23. № 3–4. P. 227–242. [https://doi.org/10.1016/S0141-0229\(98\)00036-2](https://doi.org/10.1016/S0141-0229(98)00036-2)
 19. Lozinsky V.I., Plieva F.M., Galaev I.Y., Mattiasson B. The potential of polymeric cryogels in bioseparation // Bioseparation. 2001. V. 10. P. 163–188. <https://doi.org/10.1023/A:1016386902611>
 20. Lozinsky V.I., Galaev I.Y., Plieva F.M., Savina I.N., Jungvid H., Mattiasson B. Polymeric cryogels as promising materials of biotechnological interest // Trends Biotechnol. 2003. V. 21. № 10. P. 445–451. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2003.08.002>
 21. Lozinsky V.I. What new opportunities the use of diverse polymeric cryogels opens for the immobilization of molecules and cells // Hemijska Industrija. 2004. V. 58. P. 111–115.
 22. Mattiasson B. Cryogels for biotechnological applications // Adv. Polym. Sci. 2014. V. 263. P. 245–282. https://doi.org/10.1007/978-3-319-05846-7_7
 23. Berillo D., Al-Jwaied A., Caplin J. Polymeric materials used for immobilisation of bacteria for the bioremediation of contaminants in water // Polymers. 2021. V. 13. № 7. P. 1073. <https://doi.org/10.3390/polym13071073>
 24. Lazzeri L. Progress in bioartificial polymeric materials // Trends Polym. Sci. 1996. V. 4. № 8. P. 249–252.
 25. Chu K.C., Rutt B.K. Poly(vinyl alcohol) cryogel: An ideal phantom material for MR studies of arterial flow and elasticity // Magn. Reson. Med. 1997. V. 37. № 2. P. 314–319. <https://doi.org/10.1002/mrm.1910370230>
 26. Hoskins P.R. Simulation and validation of arterial ultrasound imaging and blood flow // Ultrasound Med. Biol. 2008. V. 34. № 5. P. 693–517. <https://doi.org/10.1016/j.ultrasmedbio.2007.10.017>
 27. Ghanbari H., Viatage H., Kidane A.G., Burriesci G., Tavakoli M., Seifalian A.M. Polymeric heart valves: New materials, emerging hopes // Trends Biotechnol. 2009. V. 27. № 6. P. 359–367. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2009.03.002>
 28. Alves M.H., Jensen B.E.B., Smith A.A.A., Zelikin A.N. Poly(vinyl alcohol) physical hydrogels: New vista on a long serving biomaterial // Macromol. Biosci. 2011. V. 11. № 10. P. 1293–1313. <https://doi.org/10.1002/mabi.201100145>
 29. Baker M.I., Walsh S.P., Schwartz Z., Boyan B.D. A review of polyvinyl alcohol and its uses in cartilage and orthopedic applications // J. Biomed. Mater. Res. B. 2012. V. 100. № 5. P. 1451–1457. <https://doi.org/10.1002/jmb.b32694>
 30. Gajra B., Pandya S.S., Vidyasagar G., Rabari H., Dedania R.R., Rao S. Poly(vinyl alcohol) hydrogel and its pharmaceutical and biomedical applications: A review // Int. J. Pharm. Res. 2012. V. 4. № 2. P. 20–26.

31. *Maiolo A.S., Amado M.N., Gonzalez J.S., Alvarez V.A.* Development and characterization of poly (vinyl alcohol) based hydrogels for potential use as an articular cartilage replacement // *Mater. Sci. Eng. C*. 2012. V. 32. № 6. P. 1490–1495.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.04.030>
32. *Iatridis J.C., Nicoll S.B., Michalek A.J., Walter B.A., Gupta M.S.* Role of biomechanics in intervertebral disc degeneration and regenerative therapies: What needs repairing in the disc and what are promising biomaterials for its repair? // *Spine J*. 2013. V. 13. № 3. P. 243–262.
<https://doi.org/10.1016/j.spinee.2012.12.002>
33. *Wan W., Bannerman A.D., Yang L., Mak H.* Poly(vinyl alcohol) cryogels for biomedical applications // *Adv. Polym. Sci.* 2014. V. 263. P. 283–321.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-05846-7_8
34. *Teixeira L.S.M., Patterson J., Luyten F.P.* Skeletal tissue regeneration: Where can hydrogels play a role? // *Int. Orthopaedics*. 2014. V. 38. P. 1861–1876.
<https://doi.org/10.1007/s00264-014-2402-2>
35. *Beddoes C.M., Whitehouse M.R., Briscoe W.H., Su B.* Hydrogels as a replacement materials for damaged articular hyaline cartilage // *Materials*. 2016. V. 9. № 6. P. 443.
<https://doi.org/10.3390/ma9060443>
36. *Kumar A., Han S.S.* PVA-based hydrogels for tissue engineering: A review // *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.* 2017. V. 66. № 4. P. 159–182.
<https://doi.org/10.1080/00914037.2016.1190930>
37. *Timofejeva A., D'Este M., Loca D.* Calcium phosphate/polyvinyl alcohol composite hydrogels: A review on the freeze-thaw synthesis approach and applications in regenerative medicine // *Eur. Polym. J.* 2017. V. 95. P. 547–565.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.08.048>
38. *Teodorescu M., Bercea M., Morariu S.* Biomaterials of poly(vinyl alcohol) and natural polymers // *Polym. Revs.* 2018. V. 58. № 2. P. 247–287.
<https://doi.org/10.1080/15583724.2017.1403928>
39. *Memic A., Colombani T., Eggermont L.J., Rezaeeyazdi M., Steingold J., Rogers Z.J., Navare K.J., Mohammed H.S., Bencherif S.A.* Latest advances in cryogel technology for biomedical applications // *Adv. Therapeutics*. 2019. V. 2. № 4. P. 1800114.
<https://doi.org/10.1002/adtp.201800114>
40. *Xiang J., Shen L., Hong Y.* Status and future scope of hydrogels in wound healing: Synthesis, materials and evaluation // *Eur. Polym. J.* 2020. V. 130. P. 109609.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109609>
41. *Rivera-Hernández G., Antunes-Ricardo M., Martínez-Morales P., Sánchez L.* Polyvinyl alcohol based-drug delivery systems for cancer treatment // *Internat. J. Pharmaceutics*. 2021. V. 600. P. 120478.
<https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2021.120478>
42. *Aderibigbe B.A.* Hybrid-based wound dressings: Combination of synthetic and biopolymers // *Polymers*. 2022. V. 14. № 18. P. 3806.
<https://doi.org/10.3390/polym14183806>
43. *Kolosova O.Yu., Shaikhaliev A.I., Krasnov M.S., Bondar I.M., Sidorskii E.V., Sorokina E.V., Lozinsky V.I.* Cryostructuring of polymeric systems. 64. Preparation and properties of poly(vinyl alcohol)-based cryogels loaded with antimicrobial drugs and assessment of the potential of such gel materials to perform as the gel implants for treatment of infected wounds // *Gels*. 2023. V. 9. № 2. P. 113.
<https://doi.org/10.3390/gels9020113>
44. *Omidian H., Chowdhury S.D., Babanejad N.* Cryogels: Advancing biomaterials for transformative biomedical applications // *Pharmaceutics*. 2023. V. 15. № 7. P. 1836.
<https://doi.org/10.3390/pharmaceutics15071836>
45. *Hyon S.H., Cha W.I., Ikada Y.* Preparation of transparent poly(vinyl alcohol) hydrogel // *Polym. Bull.* 1989. V. 22. P. 119–122.
<https://doi.org/10.1007/BF00255200>
46. *Trieu H.H., Qutubuddin S.* Polyvinyl alcohol hydrogels I. Microscopic structure by freeze-etching and critical point drying techniques // *Colloid Polym. Sci.* 1994. V. 272. P. 301–309.
<https://doi.org/10.1007/BF00655501>
47. *Trieu H.H., Qutubuddin S.* Poly(vinyl alcohol) hydrogels. 2. Effects of processing parameters on structure and properties // *Polymer*. 1995. V. 36. № 13. P. 2531–2539.
[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(95\)91198-G](https://doi.org/10.1016/0032-3861(95)91198-G)
48. *Masri C., Chagnon G., Favier D.* Influence of processing parameters on the macroscopic mechanical behavior of PVA hydrogels // *Mater. Sci. Eng. Part C*. 2017. V. 75. P. 769–776.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.02.045>
49. *Lozinsky V.I., Kolosova O.Y., Michurov D.A., Dubovik A.S., Vasil'ev V.G., Grinberg V.Y.* Cryostructuring of polymeric systems. 49. Unexpected “kosmotropic-like” impact of organic chaotropes on freeze–thaw-induced gelation of PVA in DMSO // *Gels*. 2018. V. 4. № 4. P. 81.
<https://doi.org/10.3390/gels4040081>
50. *Бакеева И.В., Орлова М.А., Лозинский В.И.* Криогели поливинилового спирта, сформированные из растворов полимера в диметилсульфоксиде с добавками тетраметоксисилана // *Тонкие химические технологии*. 2019. Т. 14. № 2. С. 41–50.
51. *Pritchard J.G.* Poly(vinyl alcohol): Basic Properties and Uses // *Gordon & Breach Science Publish: London, UK*, 1970. P. 139.
52. *Masuda K., Horii F.* CP/MAS ¹³C NMR analyses of the chain conformation and hydrogen bonding for frozen poly(vinyl alcohol) solutions // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 17. P. 5810–5817.
<https://doi.org/10.1021/ma9801265>
53. *Ricciardi R., Auriemma F., Rosa C.D., Laupretre F.* X-ray diffraction analysis of poly(vinyl alcohol) hydrogels obtained by freezing and thawing techniques // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 5. P. 1921–1927.
<https://doi.org/10.1021/ma035663q>
54. *Ricciardi R., Auriemma F., Gaillet C., Rosa C.D., Laupretre F.* Investigation of the crystallinity of freeze/thaw poly(vinyl alcohol) hydrogels by different techniques // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 25. P. 9510–9516.
<https://doi.org/10.1021/ma048418v>
55. *Kolosova O.Yu., Kurochkin I.N., Kurochkin I.I., Lozinsky V.I.* Cryostructuring of polymeric systems. 48. Influence of organic non-ionic and ionic chaotropes or kosmotropes on the cryotropic gel-formation of aqueous poly(vinyl alcohol) solutions, as well as on the properties and microstructure of the resultant cryogels // *Eur.*

- Polym. J. 2018. V. 102. P. 169–177.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.03.010>
56. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Пер. с англ. М.: Мир, 1976. С. 14.
57. Лозинский В.И., Леонова И.М., Иванов Р.В., Бакеева И.В. Изучение криоструктурирования полимерных систем. 46. Физико-химические свойства и микроструктура криогелей поливинилового спирта, сформированных из растворов полимера в смесях диметилсульфоксида с низкомолекулярными спиртами // Коллоидн. журн. 2017. Т. 79. № 6. С. 756–765.
<https://doi.org/10.7868/S0023291217060088>
58. Dimethyl Sulfoxide Solubility Data. Gaylord Chemical Company, LLC, Slidell, LA, USA. 2014, Bulletin 102.
59. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ibuprofen-sodium>.
60. Weibull W. A statistical distribution function of wide applicability // J. Appl. Mechanics. 1951. V. 18. P. 293–297.
61. Papadopoulou V., Kosmidis K., Vlachou M., Macheras P. On the use of the Weibull function for the discernment of drug release mechanisms // Int. J. Pharm. 2006. V. 309. № 1–2. P. 44–50.
<https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2005.10.044>
62. Kolosova O.Yu., Karelina P.A., Vasil'ev V.G., Grinberg V.Ya., Kurochkin I.I., Kurochkin I.N., Lozinsky V.I. Cryostructuring of polymeric systems. 58. Influence of the $H_2N-(CH_2)_n-COOH$ -type amino acid additives on formation, properties, microstructure and drug release behaviour of poly(vinyl alcohol) cryogels // React. Funct. Polym. 2021. V. 167. P. 105010.
<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2021.105010>
63. Пиментел Дж., Мак-Келлан О. Водородная связь. Пер. с англ. М.: Мир, 1964. 464 с.

УДК 544.77:541.18

НЕКОВАЛЕНТНАЯ СТАБИЛИЗАЦИЯ ВОДОРАСТВОРИМОГО ФТАЛОЦИАНИНА ЦИНКА В ГИДРОЗОЛЕ ОКСИДА ГРАФЕНА

© 2023 г. А. Г. Нугманова¹, А. И. Горшкова², А. В. Ягодин¹, А. А. Аверин¹, М. А. Калинина¹, *

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

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Ленинские Горы 1, стр. 73, факультет наук о материалах, Москва, 119991 Россия

*e-mail: kalinina@phycs.ac.ru

Поступила в редакцию 07.08.2023 г.

После доработки 18.09.2023 г.

Принята к публикации 18.09.2023 г.

В данной работе была изучена возможность стабилизации 2,3,9,10,16,17,23,24-окта[(3,5-бискарбок-силат натрия)фенокси]фталоцианина цинка(II) ($ZnPC_{16}$) путем его гибридизации с поверхностью листов оксида графена (ОГ) за счет дисперсионных или координационных взаимодействий с фрагментами углеродного каркаса в объеме гидрозолей ОГ. С помощью сочетания физико-химических методов анализа (СЭМ, флуоресцентная микроскопия, рентгеновская порошковая дифракция, КР-спектроскопия) была подтверждена интеграция $ZnPC_{16}$ с нанолитами ОГ и изучены морфология и структура полученных гибридных материалов. С помощью спектроскопии электронного поглощения установлено, что, независимо от метода гибридизации, связывание макроцикла с неорганической частицей приводит к увеличению устойчивости $ZnPC_{16}$ в водной среде под действием видимого света. На основе анализа данных спектральных кинетических исследований показано, что, в отличие от системы, полученной путем прямой интеграции $ZnPC_{16}$ и ОГ, гибридный материал, сформированный за счет координационных связей между компонентами с использованием ацетата цинка ($Zn(OAc)_2$) в качестве связующего металлокластера, способен проявлять фотокаталитические свойства в окислительной фотодеструкции ряда модельных органических субстратов-поллютантов (родамина 6G, 1,5-дигидроксинафталина, 1,4-нитрофенола). Предложенный коллоидно-химический подход к стабилизации фотоактивных водорастворимых фталоцианинов потенциально позволяет увеличивать их устойчивость к фотоиндуцированному самоокислению и может быть адаптирован для различных производных тетрапиррольных соединений, обладающих фотосенсибилизирующими свойствами.

Ключевые слова: гибридные материалы, нековалентная самосборка, гетерогенный фотокатализ, фталоцианины, оксид графена

DOI: 10.31857/S0023291223600700, **EDN:** XTLVXB

ВВЕДЕНИЕ

Современный этап развития химической науки сфокусирован на интенсивном поиске новых технологий и материалов для химической промышленности, которые могли бы сократить потребление ископаемых энергоресурсов, а также снизить антропогенную нагрузку на окружающую среду [1]. Одно из наиболее перспективных направлений для достижения этих целей связано с разработкой материалов для фотокатализа, основанного на преобразовании энергии света, прежде всего, видимого солнечного спектра, в химическую работу как по образованию связей и синтезу новых соединений, так и для фотохимической дезактивации различных органических веществ [2]. К настоящему времени наиболее разработаны подходы

к гомогенному фотокатализу, в котором используются полностью сольватированные соединения-фотокатализаторы в молекулярной форме [3, 4]. Как правило, в качестве таких соединений используются тетрапирролы и их производные, триазины, сопряженные полимеры и др. [5–9], которые отличаются высокой эффективностью и селективностью. В то же время существует целый ряд особенностей гомогенного фотокатализа, которые ограничивают его широкое применение. В частности, молекулярные фотокатализаторы, в особенности наиболее эффективные из них, неустойчивы и подвергаются самоотравлению во время фотохимической реакции, их трудно выделить из реакционной среды и восстановить их свойства, поэтому молекулярные фотокатализаторы часто сами становятся загрязнителями окружающей среды [10]. Эти

ограничения могут быть частично или полностью сняты в гетерогенном фотокатализе, протекающем на поверхности дисперсных материалов, что способствует увеличению как экологической чистоты процесса, так и его экономической целесообразности [11]. Поскольку эффективность работы гетерогенного фотокатализатора прямо зависит от площади его поверхности, и большинство таких материалов представляют собой микро- или нанодисперсные системы, то их разработка является одной из актуальных задач современной коллоидной химии.

Твердые фотокатализаторы представляют собой материалы, обладающие высокой фотохимической активностью за счет способности к генерации и разделению фотоиндуцированного заряда [12]. В основном в качестве дисперсных фотокатализаторов используются различные неорганические полупроводники, такие как TiO_2 , ZnO , CdS , $\text{g-C}_3\text{N}_4$, оксид графена и др. [13–16]. Такие системы обладают механической, химической и фотохимической устойчивостью и легко поддаются выделению и реактивации. В то же время по своим фотокаталитическим свойствам подавляющее большинство неорганических твердых фотокатализаторов существенно уступает органическому молекулярному [17–19]. В связи с этим в последнее десятилетие активно разрабатываются подходы к получению гибридных материалов, которые способны обеспечить необходимую комбинацию структурных и фотокаталитических свойств за счет объединения фотоактивных органических и неорганических компонентов в различных сочетаниях [20–23]. Особый интерес представляет интеграция неорганических матриц с тетрапиррольными соединениями, такими как порфирины и фталоцианины [5, 10, 24, 25], обладающими целым рядом уникальных свойств: высокой степенью экстинкции, способностью поглощать свет в широком диапазоне длин волн, включая видимый и ближний ИК-диапазоны, возможность модификации различными функциональными группами, что позволяет получать соединения с различными каталитическими свойствами и улучшенной селективностью и эффективностью, а также низкой токсичностью относительно других молекулярных фотосенсибилизаторов [10, 25, 26]. По сравнению с порфиринами, фталоцианины и их комплексы более доступны, их мировое промышленное производство измеряется тысячами тонн для самых различных областей применения (фотодинамическая терапия [27], светостойкие зеленые и голубые красители и пигменты [28], оптические материалы для лазерных дисков и т.д. [20]). Фталоцианинаты различного строения используются в гомогенном фотокатализе, прежде всего, окислительной фотодеструкции за счет своей способности к выделению синглетного кислорода [29], в то же время именно она может приводить к быстрому самоотравлению даже у соединений с

устойчивой химической структурой и провоцировать распад фталоцианинатов в процессе фотохимического окисления. Кроме того, большинство производных фталоцианинов нерастворимы в воде, что ограничивает их использование, поскольку неводные растворители в основном не отвечают критериям “зеленой химии”.

Интеграция фталоцианинатов с неорганическими матрицами потенциально позволяет решить обе проблемы, одновременно обеспечив стабилизацию и применимость этих фотосенсибилизаторов в водной среде. Гибридизация фталоцианинатов с поверхностью может осуществляться как с помощью боковых функциональных заместителей, например, за счет ковалентной сшивки с предварительно функционализированными частицами, а также ароматических или дисперсионных взаимодействий электронной системы макроцикла с поверхностью неорганической частицы [30–32]. К сожалению, до настоящего времени все попытки осуществить гибридизацию фталоцианинатов с наночастицами неорганических полупроводников за счет таких взаимодействий [31, 33, 34], хотя и способствовали увеличению устойчивости фталоцианиновых фотосенсибилизаторов в реакционной среде, сопровождалась относительным снижением фотоокислительной активности макроциклического соединения вследствие тушения возбужденного триплетного состояния фталоцианина, обеспечивающего генерацию синглетного кислорода [33, 34].

Эта проблема может быть решена за счет предотвращения сильных непосредственных взаимодействий макроцикла с поверхностью при гибридизации, например, путем супрамолекулярной сборки упорядоченных гибридов с образованием пространственно-направленных координационных связей между неорганической матрицей и фотосенсибилизатором.

В качестве неорганической матрицы для такой гибридизации особый интерес представляет оксид графена (ОГ), который является окисленным производным графена – двумерного материала, состоящего из sp^2 -сопряженных атомов углерода [35]. Оксид графена обладает оптической прозрачностью, относительно низким уровнем Ферми, а также содержит функциональные группы (карбоксильные, эпоксидные, гидроксильные), способные к образованию связей различных типов [16, 36, 37]. При взаимодействии с органическим фотосенсибилизатором ОГ может действовать как электронный проводник, способствуя миграции фотоиндуцированных носителей заряда [38], что, в свою очередь, приводит к повышению совокупной фотокаталитической активности гибрида. Ранее нами на примере тетразамещенных порфиринов цинка(II) было показано, что гибридизация таких тетрапиррольных соединений с ОГ мо-

жет осуществляться за счет образования координационных связей с металлокластером (ацетатом цинка), связывающим карбоксильные или пиридильные функциональные группы порфирина с карбоксильными группами на поверхности наноллистов ОГ [39, 40]. В отличие от гибридов порфиринов аналогичного строения, полученных за счет ароматического стекинга между электронными системами макроцикла и углеродного каркаса, в таких системах благодаря супрамолекулярной организации порфиринов на поверхности ОГ они сохраняют свою способность к генерации синглетного кислорода с одновременным повышением устойчивости к самоокислению [41]. В то же время до настоящего времени не было предпринято аналогичных попыток интеграции фталоцианинатов и ОГ за счет координационных взаимодействий.

В данной работе впервые изучена возможность гибридизации водорастворимого цинкового комплекса фталоцианина (2,3,9,10,16,17,23,24-окта[(3,5-бискарбоксилат натрия)фенокси]фталоцианината цинка(II)) [27] с наноллистами ОГ в объеме водных золей. Функционализация макроцикла 16-ю карбоксильными группами позволяет не только обеспечить его растворимость в воде, но и предотвращать сильные ароматические (стекинговые) взаимодействия между макроциклическим фрагментом молекулы $ZnPc_{16}$ и sp^2 -системой ОГ за счет стерического эффекта заместителей. Ранее было показано, что $ZnPc_{16}$ в водных растворах при облучении светом с длиной волны 680 нм способен к эффективной генерации синглетного кислорода как наиболее активной формы фотоиндуцированных кислород-содержащих интермедиатов [27]. В этой работе получены гибридные дисперсные системы на основе $ZnPc_{16}$ и ОГ с использованием ацетата цинка ($Zn(OAc)_2$) в качестве связующего металлокластера. Для оценки влияния типа взаимодействий между органическим и неорганическим компонентами на свойства макроцикла проведен сравнительный анализ устойчивости и активности таких систем в фотоокислительной деструкции ряда молекулярных субстратов (родамина 6G (Rh6G), 1,5-дигидроксинафталена (ДГН) и 1,4-нитрофенола (НФ)) по отношению к раствору фталоцианината и гибридной системе $ZnPc_{16}$ -ОГ, полученной в отсутствие соли металла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы

Воду предварительно очищали на аквадистилляторе ДЭ-10М и затем деионизировали с помощью деионизатора "Водолей" для получения деионизированной воды. Остальные реагенты и растворители – персульфат калия ($K_2S_2O_8$, Sigma-Aldrich, >99%), оксид фосфора(V) (P_2O_5 , Sigma-

Aldrich, >98%), серная кислота (H_2SO_4 , Реахим, ХЧ), соляная кислота (HCl, Реахим, ХЧ), перекись водорода H_2O_2 (30 мас. %, Реахим, ХЧ), графитовая пудра (Графенокс, GNP 350), дигидрат ацетата цинка(II) ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, Sigma-Aldrich, ≥98%), 1,5-дигидроксинафтален (ДГН, Sigma-Aldrich, ≥97%), родамин 6G (Rh6G, Sigma-Aldrich, ≥99%), 1,4-нитрофенол (НФ, Sigma-Aldrich, ≥99%) были использованы без дополнительной очистки.

Взвешивание проводилось на аналитических весах Ohaus AdventurerPro. Для измельчения листов ОГ использовали ультразвуковой гомогенизатор VCX-750-220 с титановым зондом диаметром 13 мм. Состояние поверхности и электронная структура оксида графена были исследованы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) (система сверхвысокого вакуума для поверхностного анализа Kratos AXIS UltraDLD) с использованием излучения Al K-alpha (1486 эВ) в качестве зонда. Энергия пропускания – 15 эВ, шаг съемки опорного спектра – 1 эВ, спектров C_{1s} , O_{1s} и Si_{2p} – 0.1 эВ. Обработка спектров проводилась с использованием пакета CasaXPS. Спектры корректировались по положению sp^2 линии углерода (284.6 эВ). Разложение проводилось на суперпозицию функций Гаусса и Лоренца в пропорции 50/50% (GL (50)), производилось вычитание фона по Ширли (Shirley).

Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) были получены АСМ-изображения с использованием сканирующего зондового микроскопа SOLVER P47-PRO (NT-MDT). Были использованы кремниевые зонды с высоким разрешением АСМ серии NSG01 (NT-MDT). Измерения проводились в полуконтактном режиме с амплитудой колебаний зонда "свободного воздуха" от 20 до 25 нм (пик-пик).

Для термической обработки образцов гибридных материалов использовали сушильный шкаф ЭКРОС ПЭ-4610. Для сушки образцов использовали эксикатор с мембранным вакуумным насосом KNF N 816-3 KT-18 и лиофильную сушилку ERSTEVAK серии EV-DF-SA.

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) были получены СЭМ-изображения с использованием рабочей станции Carl Zeiss NVision 40 с ускоряющими напряжениями 1 и 5 кВ с использованием вторичного электронного детектора. Для различения объектов разного химического состава использовался детектор обратно рассеянных электронов. Изображения во вторичных и обратно рассеянных электронах были получены для одних и тех же точек, чтобы разделить топографический и композиционный контрасты. Дисперсии образцов наносили на кремниевые подложки и сканировали при ускорении электронного пучка напряжением 5 кВ.

Дифрактограммы получены методом порошковой рентгеновской дифракции (ПРД) и измерены с помощью дифрактометра Empyrean (PANalytical), оборудованного 1-D позиционно-чувствительным детектором-X'Celerator для образцов в виде сухих дисперсий, нанесенных на держатели с нулевым фоном кремния. Использовалось Ni-фильтрованное CuK_α -излучение. Калибровка угловой шкалы в нижней области была подтверждена с использованием свежего порошка бегената серебра (SigmaAldrich). Была использована стандартная геометрия Брэгга–Брентано (отражение), позволяющая измерять дифракцию вне плоскости.

Спектры комбинационного рассеяния света и фотолюминесценции снимали с помощью системы Senterra (Bruker) при возбуждении светом с длиной волны 532 нм и объективом 50×. Все измерения проводились при мощности возбуждающего лазера менее 2 мВт, чтобы избежать повреждения образца. Спектры снимали в течение 100–500 с в зависимости от образца.

Флуоресцентные фотографии были получены с использованием микроскопа Nikon ECLIPSE Ti. Использовалось десятикратное увеличение, а также для возбуждения излучения лазер с длиной волны $\lambda_{\text{ex}} = 405$ нм.

Электронные спектры поглощения в видимой и УФ областях регистрировали на спектрофотометре Jasco V-760 в кварцевых прямоугольных кюветах с длиной оптического пути 10 мм. В качестве источника излучения использовалась фитолампа модель LED-A60-15W/SPSB/E27/CLPLP30WH.

Спектры ЯМР ^1H , записывались на спектрометре Bruker Avance III 600 (600.13 МГц). Химические сдвиги (d, м.д.) измеряли при $T = 303$ К.

Синтез исходных компонентов гибридных систем

Оксид графена был синтезирован в точном соответствии литературной методике [42] и охарактеризован методами СЭМ, АСМ и РФЭС. 2,3,9,10,16,17,23,24-окта[(3,5-бискарбоксилат натрия)феноксифталоцианин]ат цинка(II) (ZnPc_{16}) был синтезирован по описанной в литературе методике [27]. Степень чистоты определена методом ЯМР-спектроскопии: ЯМР ^1H (600.13 МГц, D_2O): 9.42 (s, 8H, H_{PC}), 8.16 (s, 8H, H_{P}), 7.78 (s, 16H, H_{O}).

Синтез гибридных материалов ОГ/ ZnPc_{16}

Для синтеза гибридных систем на основе ОГ и ZnPc_{16} был использован метод гидротермального синтеза. Для получения гибридной системы ОГ/ ZnPc_{16} 2 мл гидрозоля ОГ (4.8 мг/мл, 9.5 мг) и ZnPc_{16} (0.5 мг) с соотношением $\text{ZnPc}_{16}/\text{ОГ}$ 5 мас. %, растворили в 10 мл деионизированной воды и об-

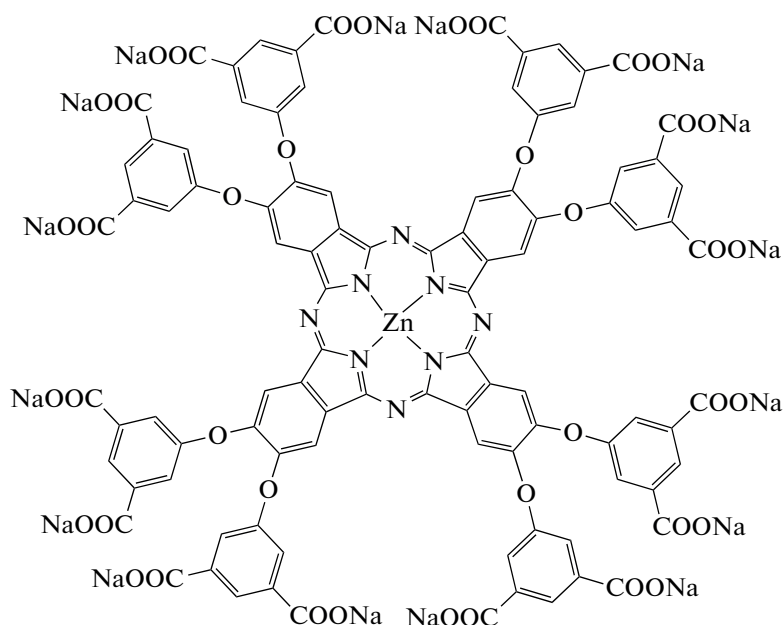
работали в ультразвуковой бане в течение 30 мин. Затем смесь нагревали при 70°C в шкафу без перемешивания в закрытом сосуде. Полученный материал высушивали в эксикаторе под вакуумом (200 мПа, 23°C).

Для получения гибридных систем ОГ/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{ZnPc}_{16}$ 2 мл гидрозоля ОГ (4.8 мг/мл, 9.5 мг) и $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.9 мг) растворили в 10 мл деионизированной воды, затем обработали в ультразвуковой бане в течение 30 мин. Далее навеску ZnPc_{16} (0.5 мг) растворяли в полученном растворе ОГ/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ с конечным соотношением $\text{ZnPc}_{16}/\text{ОГ}$ 5 мас. %. Смешанную дисперсию нагревали при 70°C в шкафу без перемешивания в закрытом сосуде. Полученный материал высушивали двумя разными способами: в эксикаторе под вакуумом (200 мПа, 23°C) и с помощью лиофильной сушилки (2 мПа, –110°C).

Также в качестве контрольного образца сравнения была использована чистая графеновая губка. Для получения контрольного образца 2 мл гидрозоля ОГ (4.8 мг/мл, 9.5 мг) и $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.9 мг) растворяли в 10 мл деионизированной воды, затем обрабатывали в ультразвуковой бане в течение 30 мин. Полученную смесь нагревали при 70°C в шкафу без перемешивания в закрытом сосуде. Материал высушивали с помощью лиофильной сушилки (2 мПа, –110°C) – ОГ/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2$.

Исследование фотокаталитической активности

Исследование фотокаталитической активности ZnPc_{16} , а также полученных гибридных систем в реакциях окислительной фотодеструкции водных растворов субстратов (Rh6G, ДГН, НФ) проводилось с помощью электронных спектров поглощения. Для этого 1 мг гибридного материала на основе ОГ и ZnPc_{16} добавляли в 10 мл раствора соответствующего субстрата с концентрацией 1×10^{-5} М. Флакон запечатывали, встряхивали и оставляли на ночь в темноте. Затем записывали электронные спектры поглощения для определения количества адсорбированного субстрата из водного раствора. Для инициирования реакции емкость облучали фитолампой для комнатных растений (430–480 и 620–780 нм, 15 Вт). Для анализа скорости фотодеструкции измеряли спектр поглощения с интервалом в 2 мин. После облучения растворы центрифугировали в течение 1 мин для осаждения взвеси гибридного материала и отбирали для измерения аликвоту объемом 3 мл. Спектральные данные были нормированы относительно максимума.

Рис. 1. Структурная формула ZnPc₁₆.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование фотокаталитической активности ZnPc₁₆

На начальном этапе исследования была изучена фотокаталитическая активность индивидуального ZnPc₁₆ (структурная формула приведена на рис. 1) в реакции окислительной фотодеструкции модельных органических соединений Rh6G, ДГН и НФ в водных растворах (рис. 2). Возбуждение молекул тетрапиррольного соединения проводилось при помощи фитолампы, так как спектр поглощения этого фталоцианината (рис. 3) близок к спектру испускания данного источника в красной области 600–700 нм (рис. 3, вставка), при этом мощность излучения достаточна для фотовозбуждения и не приводит к фотодеградаци хромфора. На рис. 4 приведены электронные спектры поглощения растворов (а) Rh6G, (б) ДГН и (в) НФ, $C = 1 \times 10^{-5}$ М, записанные в присутствии ZnPc₁₆, $C = 1 \times 10^{-6}$ М. Как видно из приведенных спектров, интенсивность характеристических полос поглощения субстратов остается неизменной на протяжении всего времени облучения растворов. В то же время наблюдается постепенное уменьшение интенсивности полос поглощения фталоцианинового фотосенсибилизатора ZnPc₁₆ (на вставках рис. 4 приведены спектры поглощения после облучения с увеличением в области 650–700 нм), что свидетельствует о его разрушении в процессе облучения. Таким образом, в условиях, отвечающих условиям гомогенного фотокатализа, ZnPc₁₆ не способен инициировать ре-

акцию фотоокисления субстратов, несмотря на имеющиеся сведения о его способности инициировать генерацию активных кислородсодержащих интермедиатов в водном растворе [27]. Именно вследствие этой способности в сочетании с относительно неустойчивой молекулярной структурой с большим числом заместителей, этот макроциклический сенсибилизатор даже при низких концентрациях подвергается интенсивной автодеструкции под действием света. Увеличение фотохимической устойчивости макроциклической структуры ZnPc₁₆ потенциально может быть обеспечено при ее гибридизации с неорганической наноразмерной матрицей ОГ за счет различных типов нековалентных взаимодействий, что, в свою очередь, может привести к появлению фотокаталитических свойств в отношении выбранных субстратов.

Получение и характеристика ОГ

Для получения гибридных систем на основе ZnPc₁₆ был синтезирован оксид графена по модифицированному методу Хаммера, согласно описанной ранее методике [42], который позволяет получать однослойные частицы ОГ с необходимой степенью окисления и латеральным размером листов. В результате последовательного окисления графитовой пудры такими сильными окислителями, как персульфат калия, серная кислота, перманганат калия и перекись водорода, происходит разрыв слоистой структуры графита и окисление получившихся отдельных углеродных листов с образованием эпоксидных, гидроксильных и карбок-

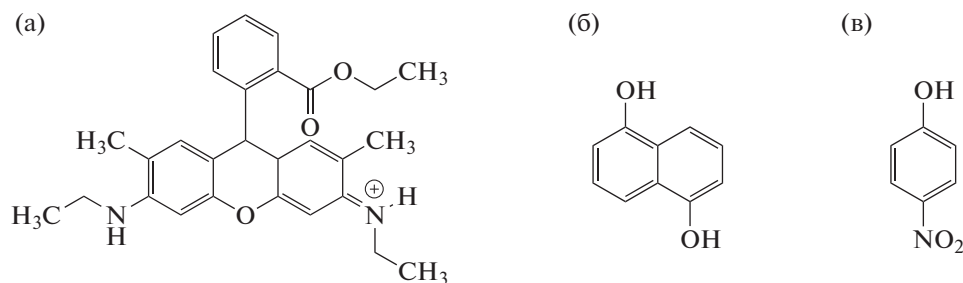


Рис. 2. Структурные формулы (а) Rh6G, (б) ДГН и (в) НФ.

сильных групп с увеличением их локальной концентрации в направлении от центра к краю наночастицы ОГ [42]. После завершения процесса окисления полученный золь подвергается ультразвуковой обработке до достижения необходимого латерального размера частиц. По данным СЭМ для пленки, полученной растеканием разбавленного гидрозоля ОГ на твердой подложке, средний латеральный размер нанолитов ОГ составил около 5 мкм (рис. 5а). С помощью АСМ была подтверждена однослойная структура ОГ. АСМ-изображение и соответствующий профиль поверхности пленки, осажденной на кремниевую подложку из разбавленного гидрозоля, представлены на рис. 5б. Профиль края наночастицы ОГ получен в полуконтактном режиме, высота профиля (то есть, толщина частицы ОГ) составила около 1 нм, что соответствует монослою из окисленного углеродного каркаса. Степень окисления полученного оксида графена определяли с помощью РФЭС, соответствующий спектр представлен на рис. 6. Для оценки соотношения С/О в полученном ОГ был произведен расчет отношения площади под пиком С–С к сумме площадей пиков С–О(ОН) и С=О,

которое составило 0.805. Концентрацию золя по углероду (4.8 мг/мл) определяли с учетом данных РФЭС.

Получение и характеристика гибридных материалов ОГ/ZnPc₁₆ и ОГ/Zn(OAc)₂/ZnPc₁₆

Стабилизация фотоактивного компонента ZnPc₁₆ на углеродной двумерной матрице ОГ потенциально может достигаться за счет вандерваальсовых, электростатических и ароматических взаимодействий между макроциклом, его заместителями и углеродным каркасом, и функциональными группами ОГ или за счет координационных связей координационного мотива типа “гребное колесо” [43], образующихся при взаимодействии ионов Zn²⁺ в металлокластере Zn(OAc)₂ с карбоксильными группами оксида графена и фталоцианина. Ранее нами уже была успешно реализована стабилизация тетрапиррольных соединений за счет их нековалентной (супрамолекулярной) сборки на поверхности листов ОГ посредством образования такого координационного мотива для формирования и структурирования тонких организованных пленок на основе порфиринов [41]. В то же время аналогичный подход к стабилизации фталоцианинов, таких как ZnPc₁₆, может оказаться связан с трудностями, обусловленными большим размером макроцикла и соответствующими стерическими ограничениями, возникающими при его взаимодействии с ОГ.

Для оценки влияния типа взаимодействий между фталоцианином и двумерной углеродной матрицей на свойства и устойчивость ZnPc₁₆ были получены два типа гибридных дисперсных структур. Система состава ОГ/ZnPc₁₆ была получена простым смешиванием ZnPc₁₆ и гидрозоля ОГ и выдержке полученного раствора при 70°C в течение двух дней. Для формирования гибрида ОГ/Zn(OAc)₂/ZnPc₁₆ была использована двухстадийная методика, включающая предварительную обработку золя ОГ раствором ацетата цинка, а затем добавлением в раствор сухого ZnPc₁₆. Полученный раствор также выдерживали при 70°C в течение двух дней. Сухие

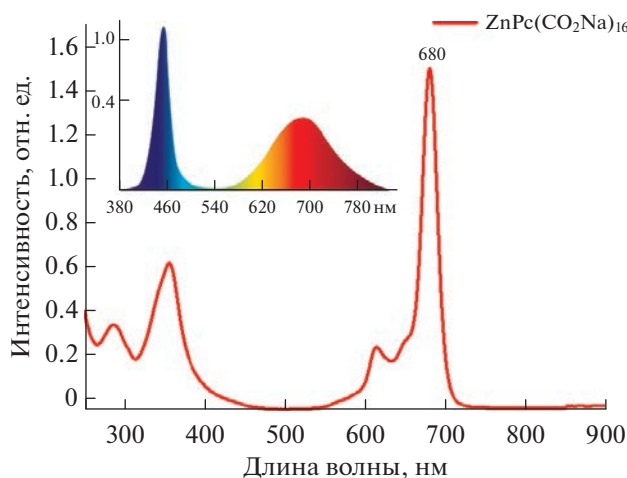


Рис. 3. Электронный спектр поглощения ZnPc₁₆. Вставка: спектр испускания фитолампы.

дисперсии обоих типов получали после предварительной промывки и удаления растворителей с помощью вакуумной и/или лиофильной сушики. В качестве контрольной системы сравнения использовали сухую графеновую губку на основе золя ОГ, обработанного ацетатом цинка.

Морфология полученных дисперсий была исследована с помощью метода СЭМ, соответствующие микрофотографии приведены на рис. 7. Согласно полученным данным, гибрид ОГ/ ZnPc_{16} (рис. 7а) обладает морфологией, сходной с морфологией контрольной системы ОГ/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (рис. 7г). Такая морфология характерна для твердо-дисперсных систем, состоящих из агрегировавших наночастиц ОГ с неровными краями [44]. Микроскопический анализ сухих гибридных дисперсий, полученных с использованием металлокластера, выявил зависимость морфологии таких систем от способа удаления растворителя. Морфология поверхности гибрида ОГ/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{ZnPc}_{16}$, полученного с помощью вакуумной сушики, обладает большей неоднородностью по сравнению с композитами более простого состава (рис. 7б). На микрофотографиях можно различить отдельные светлые частицы выделившейся фазы, наиболее вероятно состоящие из соли металла, что указывает на возможное фазовое разделение компонентов системы в процессе сушки материала. В то же время аналогичный гибрид ОГ/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{ZnPc}_{16}$, полученный с помощью лиофильной сушики, состоит из агрегатов протяженных частиц с игольчатой морфологией, близких по размеру (30 ± 10 мкм). Поверхность частиц однородна и не содержит отдельных включений (рис. 7в). Очевидно, быстрое удаление растворителя предотвращает разрушение структуры материала, сформированной в процессе получения, и, как следствие, ингибирует фазовый распад и агрегацию отдельных компонентов системы.

Методом рентгеновской порошковой дифракции была исследована структура полученных гибридных дисперсий (рис. 8). Ранее нами было показано, что предварительная обработка листов ОГ ацетатом цинка способствует формированию упорядоченных кластеров и пленок из полиароматических соединений, таких как карбоксил-замещенные производные бис-перилена или порфирина цинка, за счет формирования координационных связей с затравочным слоем металлокластера [39–41]. В случае же гибридизации ОГ и карбоксил-замещенного фталоцианината ZnPc_{16} , из полученных результатов следует, что такой способ интеграции компонентов не приводит к формированию упорядоченной структуры, при этом следует иметь в виду, что индивидуальный ZnPc_{16} в силу молекулярной структуры не образует кристаллической фазы. Дифракционная картина для ОГ/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{ZnPc}_{16}$, высушенного под вакуумом

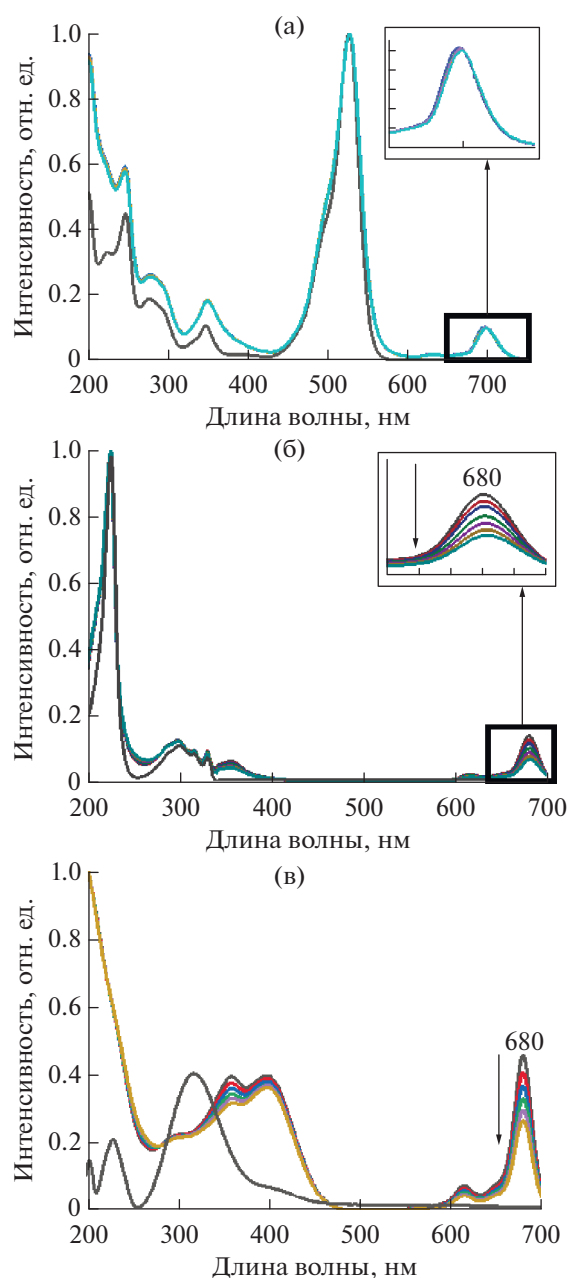


Рис. 4. Электронные спектры поглощения растворов субстратов (а) Rh6G, (б) ДГН и (в) НФ без и в присутствии ZnPc_{16} при облучении фитолампой в течение 10 мин, записанные с интервалом в 2 мин. Вставка: увеличенное изображение спектров поглощения в области 650–700 нм (в области поглощения ZnPc_{16}). Стрелками указано снижение интенсивности поглощения ZnPc_{16} .

(рис. 8, кривая 1), содержит пики отдельных компонентов, аморфизованного фталоцианината в области малых углов и кристаллического $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (пики в области 12, 19 и 24 град), что согласуется с данными микроскопического исследования и подтверждает сделанное предположение о фазовом рас-

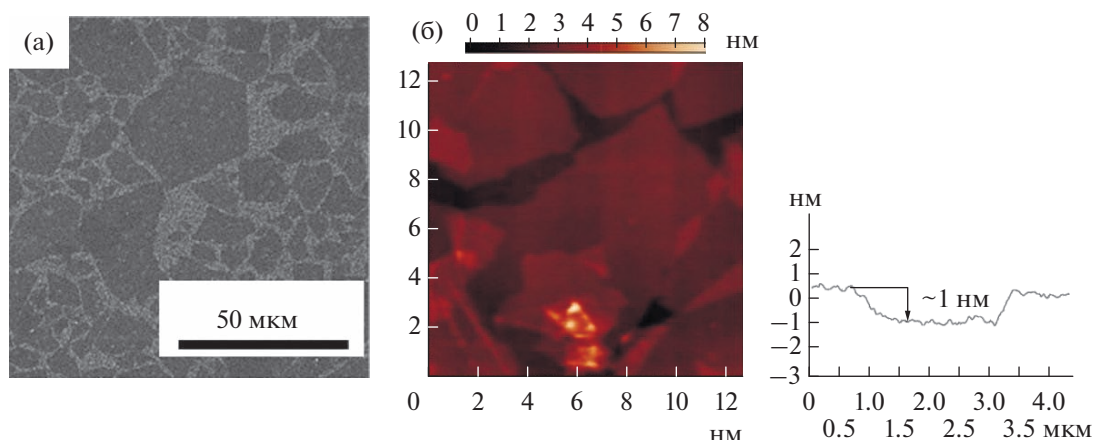


Рис. 5. (а) Микрофотография СЭМ и (б) АСМ изображение и профиль поверхности монослоя оксида графена, полученного растеканием из гидрозоля по поверхности кремниевой пластины.

паде такой дисперсии. (Для последующего анализа функциональных свойств использовалась только однородная гибридная система ОГ/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{ZnPc}_{16}$, полученная методом лиофильной сушки).

Картины рентгеновской дифракции для гибрида ОГ/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{ZnPc}_{16}$, полученного с помощью лиофильной сушки (рис. 8, кривая 2), и ОГ/ ZnPc_{16} совпадают (рис. 8, кривая 3) и содержат единственный пик в области $2\theta \sim 13^\circ$, который является характеристическим для чистого ОГ (рис. 8, кривая 4). По-видимому, стерический фактор является определяющим для закрепления ZnPc_{16} на поверхности листов ОГ, а молекулярное строение ZnPc_{16} препятствует межмолекулярной самоорганизации фотосенсибилизатора в упорядоченные агрегаты на двумерной матрице независимо от типа взаимодействий между макроциклом и ОГ.

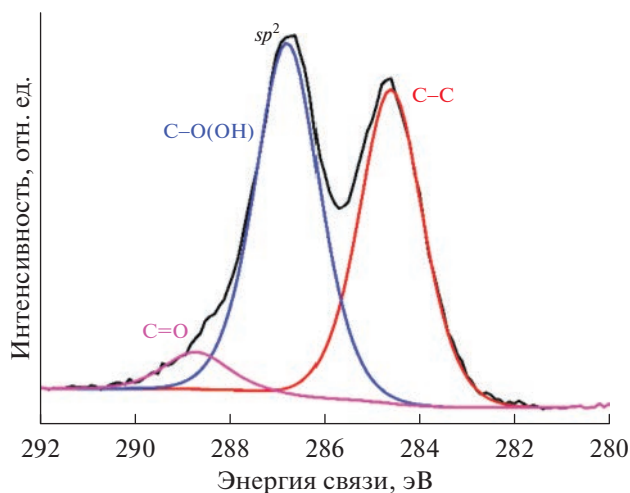


Рис. 6. РФЭС-спектр оксида графена, использованного в данной работе.

Структура полученных образцов изучалась также с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния. Спектр ОГ/ ZnPc_{16} содержит характеристические D и G пики ОГ (рис. 9, кривые 1 и 3) [45], а также слабо выраженный характеристический пик в области 1515 cm^{-1} , подтверждающий наличие фталоцианина в материале. Спектр гибрида ОГ/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{ZnPc}_{16}$ включает в себя как пик ОГ в области 1600 cm^{-1} , так и выраженные пики фталоцианината с небольшим bathochromic shift (рис. 9, кривые 2 и 4): 1125 против 1128, 1328 против 1330, 1456 против 1460 cm^{-1} . Наблюдаемые различия в спектрах КР очевидно обусловлены различием в строении полученных материалов. Несмотря на равное относительно низ-

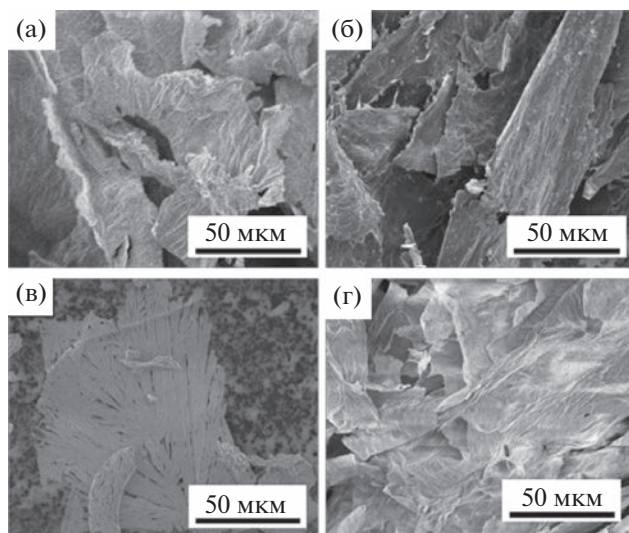


Рис. 7. Микрофотографии СЭМ гибридных систем: (а) ОГ/ ZnPc_{16} ; (б) ОГ/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{ZnPc}_{16}$, высушенного под вакуумом и (в) высушенного с помощью лиофильной сушки; (г) контроль — ОГ/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2$.

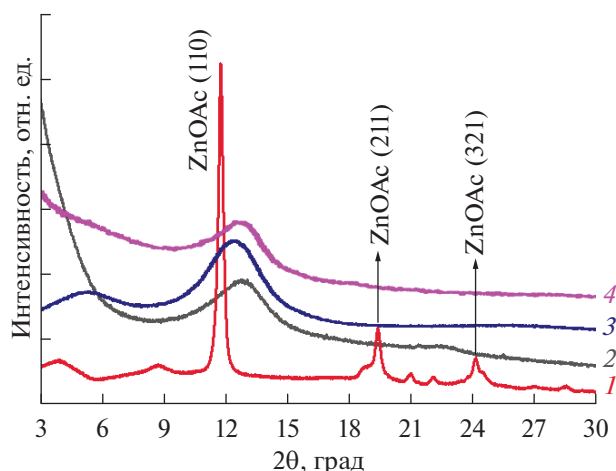


Рис. 8. Дифрактограммы: ОГ/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{ZnPc}_{16}$ высушенного под вакуумом (1) и с помощью лиофильной сушки (2), ОГ/ ZnPc_{16} (3), ОГ/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (4).

кое содержание ZnPc_{16} в полученных материалах, только в одном удается получить хорошо разрешенные пики макроцикла. Интересно, что сходная зависимость эффекта усиления КР от структуры полиароматического соединения ранее наблюдалась нами для производных перилена различного строения на поверхности монослоев ОГ на твердых подложках. Усиление характеристических линий не достигалось для молекулы, содержащей боковые заместители, препятствующие стеклингу периленового ядра и углеродного каркаса [46]. Тем не менее, поскольку выделение фталоцианина в отдельную микронизированную флуоресцирующую фазу в гибридах невозможно определить с помощью рентгеновских исследований, вопрос о причине выявленных спектральных различий требует отдельного изучения с привлечением других оптических методов, в том числе, времяз разрешенной флуоресцентной спектроскопии.

Оптические свойства полученных сухих дисперсий были изучены с помощью флуоресцентной микроскопии. На рис. 10 приведены микрофотографии, полученные с увеличением 10х для гибридных систем (а) ОГ/ ZnPc_{16} и (б) ОГ/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{ZnPc}_{16}$. Возбуждение флуоресценции проводили при облучении сухих образцов лазером с $\lambda_{\text{ex}} = 405$ нм, соответствующей полосе поглощения фталоцианина в коротковолновой области, для устранения побочной флуоресценции и предотвращения фотоиндуцированной деградации хромофора. Из приведенных парных оптических и флуоресцентных изображений микрочастиц видно, что оба типа дисперсий обладают выраженной флуоресценцией. Этот результат указывает на успешную интеграцию ZnPc_{16} с неорганической двумерной матрицей ОГ с сохранением фотохимических свойств макроциклического сенситизатора в обоих случаях. В то же

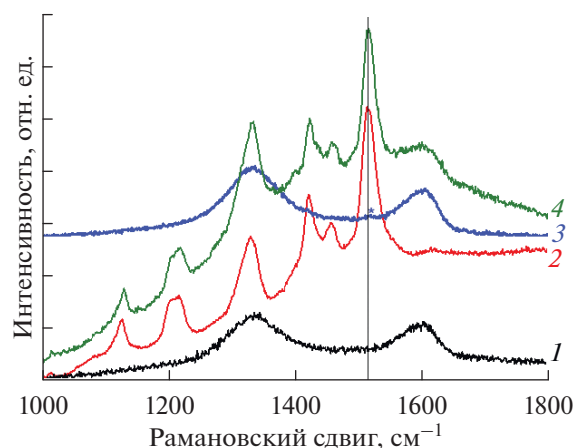


Рис. 9. Спектры КР: ОГ/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (1); ZnPc_{16} (2); ОГ/ ZnPc_{16} (3); ОГ/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{ZnPc}_{16}$ (4).

время в гибриде ОГ/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{ZnPc}_{16}$ флуоресценция несколько менее выражена, что согласуется с данными КР о лучшем разрешении спектра макроцикла в этом материале, так как флуоресценция макроцикла может препятствовать проявлению его спектральных линий КР. Таким образом, результаты характеристики полученных гибридных материалов позволяют предполагать, что благодаря интеграции ОГ и фотосенсибилизатора без его разрушения, облучение этих систем видимым светом может приводить к генерации активных интермедиатов в водных средах и катализу фотоокислительной деструкции органических субстратов.

Исследование сорбционных и фотокаталитических свойств гибридных дисперсий ОГ/ ZnPc_{16} и ОГ/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{ZnPc}_{16}$

Исследование сорбционной способности гибридных материалов ОГ/ ZnPc_{16} и ОГ/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{ZnPc}_{16}$ в отношении ряда органических соединений проводилось спектрофотометрическим методом. На рис. 11 приведены спектры поглощения растворов модельных субстратов-поллютантов (а) Rh6G, (б) ДГН и (в) НФ до и после установления равновесного состояния в присутствии гибридных материалов. Уменьшение интенсивности полос поглощения субстратов в растворах, выдержанных в присутствии гибридных дисперсий, свидетельствует о способности полученных систем к адсорбции органических соединений из растворов. В табл. 1 приведены относительные величины адсорбции, рассчитанные как интегральное отношение площадей соответствующих спектров, записанных в начальный момент времени и после установления равновесия. Согласно приведенным данным, контрольный образец чистого ОГ не проявляет выраженного сродства по отношению к какому-либо из выбранных субстратов и обладает

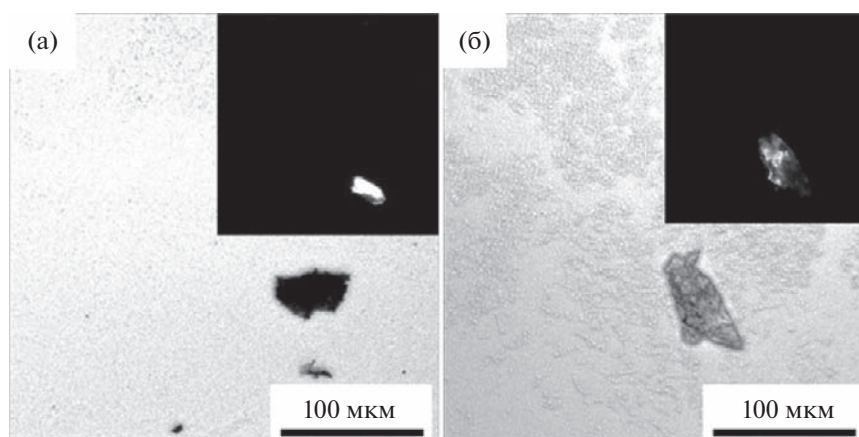


Рис. 10. Оптические и флуоресцентные микрофотографии (а) ОГ/ ZnPc_{16} и (б) ОГ/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{ZnPc}_{16}$.

низкой адсорбционной способностью относительно всех исследованных органических молекул (интегральное снижение интенсивности поглощения субстратов не превышает 15%). В то же время оба типа гибридных систем ОГ/ ZnPc_{16} и ОГ/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{ZnPc}_{16}$ проявляют выраженные адсорбционные свойства по отношению к молекулам Rh6G и НФ по сравнению с контрольной системой на основе ОГ, не содержащей фталоцианината, при этом относительное снижение интенсивности для каждого из этих субстратов в присутствии для этих систем приблизительно одинаково. Интересно, что в отношении ДГН гибридные системы не проявляют высокой адсорбционной активности, которая в обоих случаях оказалась сравнима с измеренной для чистого ОГ. Можно предположить, что связывание определенного субстрата гибридными системами определяется в первую очередь именно рецепторными свойствами фталоцианинового лиганда ZnPc_{16} . По-видимому, это соединение, которое потенциально способно координировать различные функциональные группы на металлоцентре, образовывать водородные связи и ионные пары с помощью своих карбоксильных заместителей, а также вступать в ароматические взаимодействия с органическими молекулами, обладает разным сродством по отношению к выбранным субстратам. Поскольку наименьшую адсорбционную активность гибридные системы

проявляют по отношению к ДГН, вероятно, ароматические стекинговые взаимодействия с субстратом являются наименее выгодными для ZnPc_{16} , адсорбированного на поверхности углеродной матрицы, также следует учитывать и способность субстратов к ионизации в условиях эксперимента, однако этот аспект также требует дальнейшего изучения.

После установления равновесного состояния была исследована фотокаталитическая активность гибридных материалов ОГ/ ZnPc_{16} и ОГ/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{ZnPc}_{16}$ при облучении растворов субстратов фитолампой в течение 10 мин. На рис. 12 и 13 приведены спектры поглощения (а) Rh6G, (б) ДГН и (в) НФ в присутствии ОГ/ ZnPc_{16} и ОГ/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{ZnPc}_{16}$ соответственно. Из представленных данных видно, что, несмотря на выявленные флуоресцентные и адсорбционные свойства, ОГ/ ZnPc_{16} остается полностью инертным и не вызывает снижения интенсивности характеристических полос Rh6G и ДГН, то есть не проявляет фотокаталитической активности в их отношении (рис. 12). Некоторая активность была выявлена для этого гибрида в отношении НФ, однако степень конверсии (т.е., окислительной деградации вещества-поллютанта в растворе) составила всего 6% за 10-минутный интервал, что соответствует скорости реакции $5.4 \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$.

Таблица 1. Адсорбция субстратов из водных растворов в присутствии гибридных материалов и контрольного ОГ в относительных процентах.

Субстрат	Адсорбция, отн. %		
	ОГ/ ZnPc_{16}	ОГ/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{ZnPc}_{16}$	ОГ
Rh6G	58	55	10
ДГН	14	16	15
НФ	62	65	14

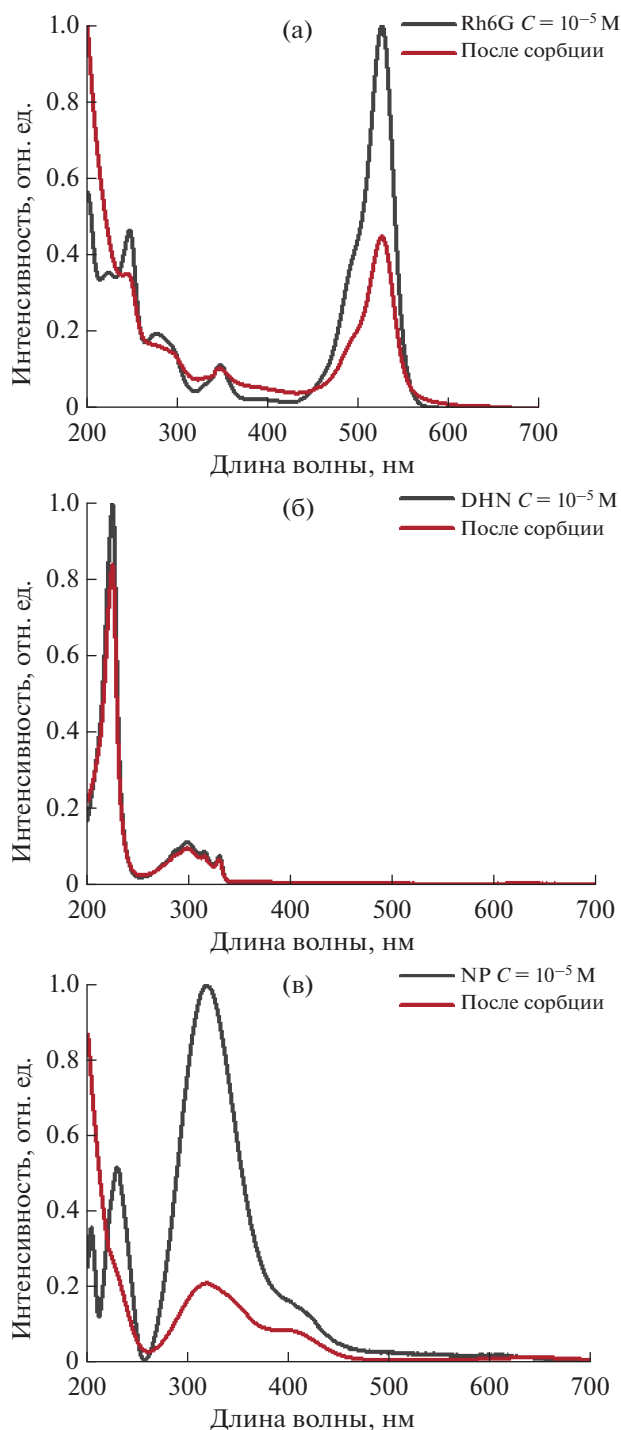


Рис. 11. Электронные спектры поглощения растворов (а) Rh6G, (б) ДГН и (в) НФ, после адсорбции и достижения равновесия в присутствии ОГ/Zn(OAc)₂/ZnPc₁₆.

По-видимому, взаимодействия макроциклического фотосенсибилизатора и ОГ в гибриде такого типа приводят к передаче энергии фотовозбуждения преимущественно на углеродный каркас, а не на молекулы воды и растворенный в ней кислород, с последующей диссипацией.

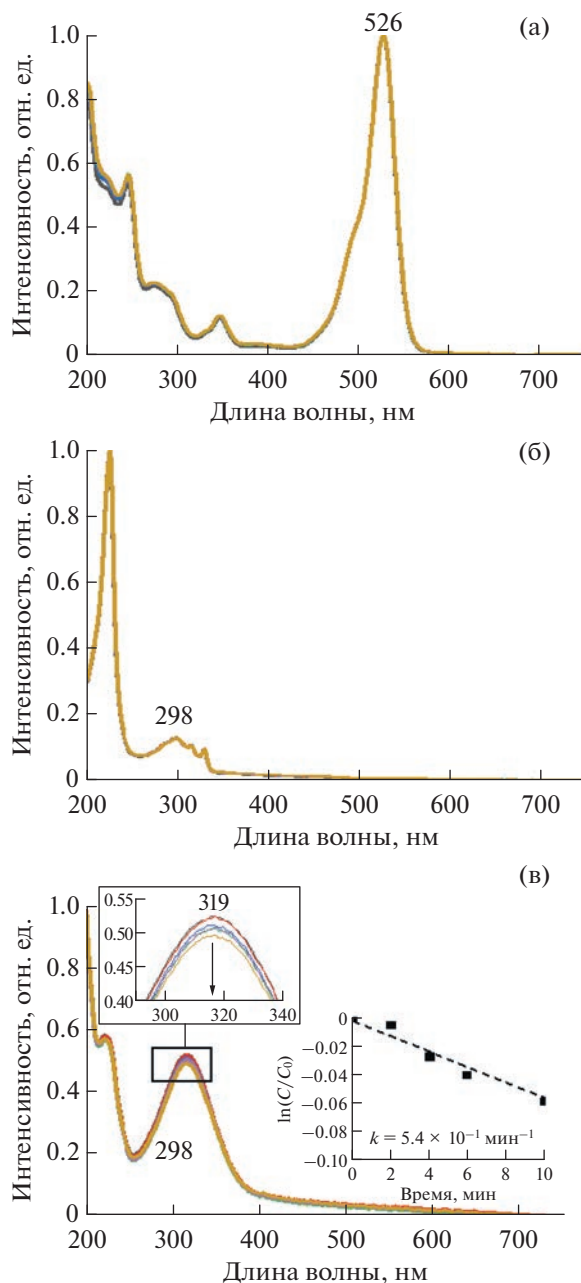


Рис. 12. Электронные спектры поглощения и соответствующие кинетические зависимости фотодеградации для растворов (а) Rh6G, (б) ДГН и (в) НФ в присутствии ОГ/ZnPc₁₆ при облучении фитолампой в течение 10 минут, снятые с интервалом 2 мин. Вставка: увеличенное изображение спектров поглощения НФ в области 280–340 нм.

В отличие от гибрида ОГ/ZnPc₁₆, способность гибрида ОГ/Zn(OAc)₂/ZnPc₁₆ вызывать фотоиндуцированную деградацию спектров органических молекул достаточно высока, но при этом не демонстрирует прямой корреляции с его адсорбционными свойствами — уменьшение интенсивности характеристических полос наблюдается для

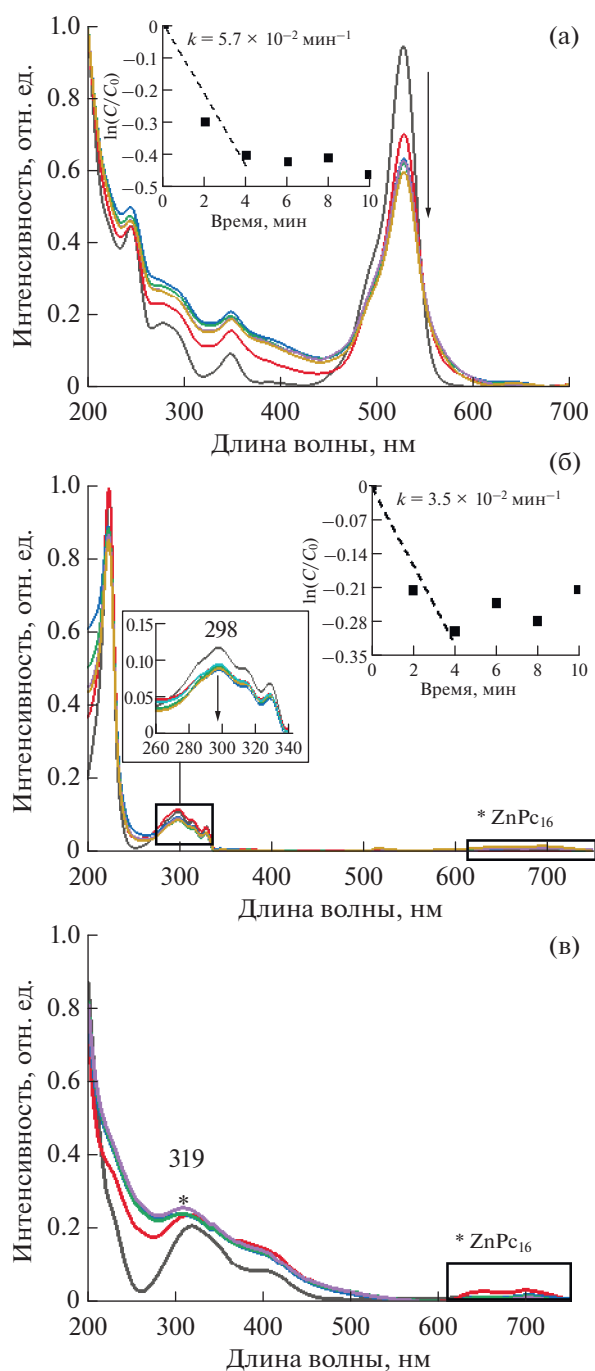


Рис. 13. Электронные спектры поглощения и соответствующие кинетические зависимости фотодegradации (а) Rh6G, (б) ДГН и (в) НФ в присутствии ОГ/Zn(OAc)₂/ZnPc₁₆, при облучении фитолампой в течение 10 мин, снятые с интервалом 2 мин. Вставка: увеличенное изображение спектров поглощения ДГН в области 260–340 нм.

растворов Rh6G и ДГН и не обнаружено для НФ (рис. 13). Скорость фотодegradации для Rh6G в присутствии этого гибрида составила $5.7 \times 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$, для ДГН — $3.5 \times 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$. В то же время макси-

мальная конверсия вещества (37 и 26% соответственно) достигалась в обоих случаях в течение первых пяти минут облучения растворов, а дальнейшее облучение не приводило к существенному снижению интенсивности характеристических полос субстратов, при этом постепенно нарастал разброс измеряемых величин. Кроме того, при измерении в растворе НФ в спектрах раствора начинают появляться характеристические полосы ZnPc₁₆ с нарастающей интенсивностью. Совокупность полученных данных указывает на то, что взаимодействия между ОГ и ZnPc₁₆ в гибриде, сформированном с помощью металлокластера, хотя и позволяют достичь фотокаталитической активности гибридной системы, но не обеспечивают ее необходимой структурной устойчивости в водной среде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в работе результаты указывают на возможность интеграции таких активных фотосенсибилизаторов и генераторов синглетного кислорода, как карбоксил-замещенные фталоцианинаты, с оксидом графена для получения гибридных структур различного типа за счет нековалентных взаимодействий, как непосредственных между неорганическим и органическим компонентами, так и реализуемых посредством формирования координационных связей между металлокластером ацетата цинка(II), неорганической матрицей и макроциклическим лигандом. Гибридизация водорастворимого фталоцианината цинка(II) с оксидом графена позволяет предотвратить деградацию структуры неустойчивого к воздействию света соединения и его флуоресцентных свойств. Гибриды обоих типов проявляют сходное избирательное сродство по отношению к органическим субстратам, что наиболее вероятно обусловлено рецепторными свойствами металлокомплекса. В то же время только гибридизация с использованием связующего металлокластера позволяет инициировать появление фотокаталитических свойств, а непосредственные взаимодействия между углеродным каркасом и фталоцианинatom, по-видимому, приводят к диссипации энергии фотовозбуждения макроцикла на углеродной матрице. Полученные данные о фотокаталитической активности гибридных систем, сформированных нековалентной сборкой за счет координационных связей, открывают принципиальную возможность для дальнейшего развития этого подхода к дизайну новых гибридных материалов на основе высокоактивных фотосенсибилизаторов. Тем не менее относительно низкая структурная устойчивость таких систем требует особого внимания к подбору фталоцианинатов с оптимальными структурными характеристиками, прежде всего числом и типом функциональных заместителей, для решения этой проблемы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 23-73-00095).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gyamfi B.A., Onifade S.T., Nwani C., Bekun F.V.* Accounting for the combined impacts of natural resources rent, income level, and energy consumption on environmental quality of G7 economies: A panel quantile regression approach // *Environmental Science and Pollution Research*. 2022. V. 29. № 2. P. 2806–2818. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-15756-8>
2. *Ebhotu W.S., Jen T.C.* Fossil fuels environmental challenges and the role of solar photovoltaic technology advances in fast tracking hybrid renewable energy system // *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing – Green Technology*. 2020. V. 7. № 1. P. 97–117. <https://doi.org/10.1007/s40684-019-00101-9>
3. *Mazzeo A., Santalla S., Gaviglio C., Doctorovich F., Pellegriano J.* Recent progress in homogeneous light-driven hydrogen evolution using first-row transition metal catalysts // *Inorganica Chimica Acta*. 2020. V. 517. P. 119950. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119950>
4. *Whittemore T.J., Xue C., Huang J., Gallucci J.C., Turro C.* Single-chromophore single-molecule photocatalyst for the production of dihydrogen using low-energy light // *Nature Chemistry*. 2020. V. 12. № 2. P. 180–185. <https://doi.org/10.1038/s41557-019-0397-4>
5. *Zhang Y., Ren K., Wang L.L., Wang L.L., Fan Z.* Porphyrin-based heterogeneous photocatalysts for solar energy conversion // *Chinese Chemical Letters*. 2022. V. 33. № 1. P. 33–60. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2021.06.013>
6. *Liu M.L., Guo J.L., Japip S. et al.* One-step enhancement of solvent transport, stability and photocatalytic properties of graphene oxide/polyimide membranes with multifunctional cross-linkers // *Journal of Materials Chemistry A*. 2019. V. 7. № 7. P. 3170–3178. <https://doi.org/10.1039/C8TA11372F>
7. *Liu X., Chen Q., Lv L., Feng X., Meng X.* Preparation of transparent PVA/TiO₂ nanocomposite films with enhanced visible-light photocatalytic activity // *Catalysis Communications*. 2015. V. 58. P. 30–33. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.08.032>
8. *Das P., Chakraborty K., Chakrabarty S., Ghosh S., Pal T.* Reduced graphene oxide – zinc phthalocyanine composites as fascinating material for optoelectronic and photocatalytic applications // *ChemistrySelect*. 2017. V. 2. № 11. P. 3297–3305. <https://doi.org/10.1002/slct.201700384>
9. *Zhang Z., Wang J., Liu D. et al.* Highly efficient organic photocatalyst with full visible light spectrum through π – π stacking of TCNQ-PTCDI // *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2016. V. 8. № 44. P. 30225–30231. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b10186>
10. *Mak C.H., Han X., Du M. et al.* Heterogenization of homogeneous photocatalysts utilizing synthetic and natural support materials // *Journal of Materials Chemistry A*. 2021. V. 9. № 8. P. 4454–4504. <https://doi.org/10.1039/D0TA08334H>
11. *Anaya-Rodríguez F., Durán-Álvarez J.C., Drisya K.T., Zanella R.* The challenges of integrating the principles of green chemistry and green engineering to heterogeneous photocatalysis to treat water and produce green H₂ // *Catalysts*. 2023. V. 13. № 1. P. 154. <https://doi.org/10.3390/catal13010154>
12. *Xu C., Ravi Anusuyadevi P., Aymonier C., Luque R., Marre S.* Nanostructured materials for photocatalysis // *Chemical Society Reviews*. 2019. V. 48. № 14. P. 3868–3902. <https://doi.org/10.1039/C9CS00102F>
13. *Liu Y., Tian J., Wei L. et al.* Modified g-C₃N₄/TiO₂/CdS ternary heterojunction nanocomposite as highly visible light active photocatalyst originated from CdS as the electron source of TiO₂ to accelerate Z-type heterojunction // *Separation and Purification Technology*. 2021. V. 257. P. 117976. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117976>
14. *Zhang X.Y., Li H.P., Cui X.L., Lin Y.* Graphene/TiO₂ nanocomposites: Synthesis, characterization and application in hydrogen evolution from water photocatalytic splitting // *Journal of Materials Chemistry*. 2010. V. 20. № 14. P. 2801–2806. <https://doi.org/10.1039/B917240H>
15. *Nemiwal M., Zhang T.C., Kumar D.* Recent progress in g-C₃N₄, TiO₂ and ZnO based photocatalysts for dye degradation: Strategies to improve photocatalytic activity // *Science of the Total Environment*. 2021. V. 767. P. 144896. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144896>
16. *Hsu H.C., Shown I., Wei H.Y. et al.* Graphene oxide as a promising photocatalyst for CO₂ to methanol conversion // *Nanoscale*. 2013. V. 5. № 1. P. 262–268. <https://doi.org/10.1039/C2NR31718D>
17. *Zhao Y.S., Yao J.* Organic one-dimensional nanostructures: Construction and optoelectronic properties // In: *Zhai T., Yao J. (Eds). One-Dimensional Nanostructures: Principles and Applications*. John Wiley & Sons, Hoboken, 2013. P. 381–395. <https://doi.org/10.1002/9781118310342.ch17>
18. *Chen Y.Z., Li W.H., Li L., Wang L.N.* Progress in organic photocatalysts // *Rare Metals*. 2018. V. 37. № 1. P. 1–12. <https://doi.org/10.1007/s12598-017-0953-2>
19. *Kosco J., Moruzzi F., Willner B., McCulloch I.* Photocatalysts based on organic semiconductors with tunable energy levels for solar fuel applications // *Advanced Energy Materials*. 2020. V. 10. № 39. P. 2001935. <https://doi.org/10.1002/aenm.202001935>
20. *Díaz U., Brunel D., Corma A.* Catalysis using multifunctional organosiliceous hybrid materials // *Chemical Society Reviews*. 2013. V. 42. № 9. P. 4083–4097. <https://doi.org/10.1039/C2CS35385G>
21. *Arslanov V.V., Kalinina M.A., Ermakova E.V., Raitman O.A., Gorbunova Y.G. et al.* Hybrid materials based on graphene derivatives and porphyrin metal-organic frameworks // *Russian Chemical Reviews*. 2019. V. 88. № 8. P. 775–799. <https://doi.org/10.1070/RCR4878>
22. *Zhao G., Pang H., Liu G. et al.* Co-porphyrin/carbon nitride hybrids for improved photocatalytic CO₂ reduction under visible light // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017. V. 200. P. 141–149. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.06.074>

23. Нугманова А.Г., Калинина М.А. Супрамолекулярная самосборка гибридных коллоидных систем // Коллоидный журнал. 2022. Т. 84. № 5. С. 669–692. <https://doi.org/10.31857/S0023291222600213>
24. Gacka E., Burdzinski G., Marciniak B., Kubas A., Lewandowska-Andralojc A. Interaction of light with a non-covalent zinc porphyrin–graphene oxide nanohybrid // Physical Chemistry Chemical Physics. 2020. V. 22. № 24. P. 13456–13466. <https://doi.org/10.1039/D0CP02545C>
25. Sorokin A.B. Phthalocyanine metal complexes in catalysis // Chemical Reviews. 2013. V. 113. № 10. P. 8152–8191. <https://doi.org/10.1021/cr4000072>
26. Jin L., Lv S., Miao Y., Liu D., Song F. Recent development of porous porphyrin-based nanomaterials for photocatalysis // ChemCatChem. 2021. V. 13. № 1. P. 140–152. <https://doi.org/10.1002/cctc.202001179>
27. Liu W., Jensen T.J., Fronczek F.R. et al. Synthesis and cellular studies of nonaggregated water-soluble phthalocyanines // Journal of Medicinal Chemistry. 2005. V. 48. № 4. P. 1033–1041. <https://doi.org/10.1021/jm049375b>
28. Gregory P. Industrial applications of phthalocyanines // Journal of Porphyrins and Phthalocyanines. 2000. V. 4. № 4. P. 432–437. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1409\(200006/07\)4:4<432::AID-JPP254>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1409(200006/07)4:4<432::AID-JPP254>3.0.CO;2-N)
29. Nikoloudakis E., López-Duarte I., Charalambidis G., Ladomenou K., Ince M., Coutsolelos A.G. Porphyrins and phthalocyanines as biomimetic tools for photocatalytic H₂ production and CO₂ reduction // Chemical Society Reviews. 2022. V. 51. № 16. P. 6965–7045. <https://doi.org/10.1039/D2CS00183G>
30. Liu Y., Zuo P., Wang F. et al. Covalent immobilization of phthalocyanine on graphene oxide for the degradation of phenol // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2019. V. 104. P. 187–200. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.09.007>
31. Qian J., Liu Y., Zheng W., Zhou B., Dong X. Covalent modification of iron phthalocyanine into skeleton of graphitic carbon nitride and its visible-light-driven photocatalytic reduction of nitroaromatic compounds // Catalysts. 2022. V. 12. № 7. P. 752. <https://doi.org/10.3390/catal12070752>
32. Jiang B.P., Hu L.F., Wang D.J. et al. Graphene loading water-soluble phthalocyanine for dual-modality photothermal/photodynamic therapy via a one-step method // Journal of Materials Chemistry B. 2014. V. 2. № 41. P. 7141–7148. <https://doi.org/10.1039/C4TB01038H>
33. Kumar P., Kumar A., Sreedhar B. et al. Cobalt phthalocyanine immobilized on graphene oxide: An efficient visible-active catalyst for the photoreduction of carbon dioxide // Chemistry – A European Journal. 2014. V. 20. № 20. P. 6154–6161. <https://doi.org/10.1002/chem.201304189>
34. Dyrda G., Kocot K., Poliwoda A. et al. Hybrid TiO₂ @ phthalocyanine catalysts in photooxidation of 4-nitrophenol: Effect of the matrix and sensitizer type // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2020. V. 387. P. 112124. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112124>
35. Prasad C., Liu Q., Tang H. et al. An overview of graphene oxide supported semiconductors based photocatalysts: Properties, synthesis and photocatalytic applications // Journal of Molecular Liquids. 2020. V. 297. P. 111826. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111826>
36. Lu K.Q., Li Y.H., Tang Z.R., Xu Y.J. Roles of graphene oxide in heterogeneous photocatalysis // ACS Materials Au. 2021. V. 1. № 1. P. 37–54. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialsau.1c00022>
37. Motevalli B., Fox B.L., Barnard A.S. Charge-dependent Fermi level of graphene oxide nanoflakes from machine learning // Computational Materials Science. 2022. V. 211. P. 111526. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2022.111526>
38. Hu X., Mu L., Wen J., Zhou Q. Covalently synthesized graphene oxide–aptamer nanosheets for efficient visible-light photocatalysis of nucleic acids and proteins of viruses // Carbon. 2012. V. 50. № 8. P. 2772–2781. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.02.038>
39. Nugmanova A.G., Kalinina M.A. Self-assembly of metal-organic frameworks in pickering emulsions stabilized with graphene oxide // Colloid Journal. 2021. V. 83. № 5. P. 614–626. <https://doi.org/10.1134/S1061933X21050094>
40. Meshkov I.N., Zvyagina A.I., Shiryayev A.A. et al. Understanding self-assembly of porphyrin-based SURMOFs: How layered minerals can be useful // Langmuir. 2018. V. 34. № 18. P. 5184–5192. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b04384>
41. Nugmanova A.G., Safonova E.A., Baranchikov A.E. et al. Interfacial self-assembly of porphyrin-based SURMOF/graphene oxide hybrids with tunable pore size: An approach toward size-selective ambivalent heterogeneous photocatalysts // Applied Surface Science. 2022. V. 579. P. 152080. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152080>
42. Sladkevich S., Gun J., Prihodchenko P.V. et al. Peroxide induced tin oxide coating of graphene oxide at room temperature and its application for lithium ion batteries // Nanotechnology. 2012. V. 23. № 48. P. 485601. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/48/485601>
43. Vagin S.I., Ott A.K., Rieger B. Paddle-wheel zinc carboxylate clusters as building units for metal-organic frameworks // Chemie Ingenieur Technik. 2007. V. 79. № 6. P. 767–780. <https://doi.org/10.1002/cite.200700062>
44. Jaafar E., Kashif M., Sahari S.K. et al. Study on morphological, optical and electrical properties of graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO) // Materials Science Forum. 2018. V. 917. P. 112–116. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.917.112>
45. Gusarova E.A., Zvyagina A.I., Aleksandrov A.E. et al. Interfacial self-assembly of ultrathin polydiacetylene/graphene oxide nanocomposites: A new method for synergetic enhancement of surface charge transfer without doping // Colloid and Interface Science Communications. 2022. V. 46. P. 100575. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2021.100575>
46. Zvyagina A.I., Gusarova E.A., Averin A.A. et al. Structural effect of perylene derivatives on their interaction with reduced graphene oxide monolayers // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2021. V. 66. P. 273–280. <https://doi.org/10.1134/S0036023621020224>

УДК 620.172.224

СТАБИЛИЗАЦИЯ НАБУХАЮЩИХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СУСПЕНЗИЙ

© 2023 г. К. А. Овчинников¹, Е. В. Подлеснова¹, Ф. Э. Сафаров^{2, 4, *}, А. Т. Ахметов³,
А. В. Фахреева^{4, 5}, Е. И. Гусарова^{2, 5}, Н. А. Сергеева^{2, 5}, А. Г. Телин²

¹ООО “Газпромнефть — Промышленные Инновации”,
дорога в Каменку, д. 74, литера А, Санкт-Петербург, 197350 Россия

²ООО “Уфимский Научно-Технический Центр”, ул. Кирова, д. 99, корп. 3, Уфа, 450078 Россия

³Институт механики им. Р.Р. Мавлютова УФИЦ РАН, пр. Октября, 71, Уфа, 450054 Россия

⁴Уфимский Институт химии УФИЦ РАН, пр. Октября, 71, Уфа, 450054 Россия

⁵Уфимский университет науки и технологий, ул. З. Валиди, д. 32, Уфа, 450076 Россия

*e-mail: SafarovFI@ufntc.ru

Поступила в редакцию 05.09.2023 г.

После доработки 30.09.2023 г.

Принята к публикации 10.10.2023 г.

Задачей исследования является увеличение энергоэффективности трубопроводного гидротранспорта водонабухающих алюмосиликатных дисперсий. На основании модельной технической суспензии, наполнителем которой является сложная смесь алюмосиликатов, отработан подход, позволяющий улучшить технологические свойства таких дисперсных систем. Модификация суспензий заключается во внесении добавок ингибиторов набухания частиц дисперсной фазы органической и неорганической природы, а также неионогенных поверхностно-активных веществ. Действие добавок приводит к снижению предела текучести и повышению седиментационной устойчивости гетерогенной системы. Показано, что применение комплексной модифицирующей добавки предотвращает агломерацию частиц модельной суспензии и обеспечивает ее седиментационную устойчивость при температурах до 70°C, что актуально для технического процесса, в котором суспензию планируется использовать. Технически исследование носит прикладной характер. Используется известный подход к модификации суспензий, связанный с борьбой с агрегацией частиц дисперсной фазы и блокированием ионного обмена между ними и дисперсионной средой. Выполнение комплекса реологических сдвиговых и осцилляционных тестов, исследование седиментационной стабильности суспензий в присутствии различных модифицирующих добавок позволило оптимизировать их состав. Практическим результатом работы является успешный гидротранспорт суспензии, в которой содержание дисперсной фазы выше на 50%, относительно немодифицированной суспензии, что повышает энергоэффективность процесса.

Ключевые слова: гранулометрический состав, зависимость относительной деформации от напряжения сдвига, комплексный модуль, модуль вязкости, модуль упругости, неионогенные поверхностно-активные вещества, осцилляционная реометрия, ингибиторы набухания, предел текучести суспензии, седиментационная устойчивость

DOI: 10.31857/S0023291223600773, EDN: FQUEVQ

ВВЕДЕНИЕ

Модификация технических минеральных дисперсий (регулирование предела текучести, седиментационной устойчивости) является одной из наиболее важных задач прикладной коллоидной химии. Это обусловлено тем, что их использование весьма разнообразно, и включает производство керамических изделий, строительство, бурение скважин и другие направления промышленной деятельности [1, 2]. Для увеличения энергоэффективности перекачки водных суспензий необходимо обеспечение минимального предела текучести и высокой седиментационной устойчивости си-

стемы при максимально возможной концентрации частиц наполнителя суспензии. Для этого обычно используются пластифицирующие добавки, ПАВ, полимеры, дисперсанты, ионные жидкости, растворители в концентрациях, не приводящих к значительному увеличению размеров частиц и вязкости суспензий [3–7]. В актуальном обзоре [8] представлены современные представления о различных механизмах стабилизации суспензий, для облегчения их трубопроводного транспорта. ПАВ эффективно адсорбируются на границе раздела твердое тело/жидкость из-за их амфифильного характера, модифицируя поверхность и увеличивая стабильность дисперсии. В

обзоре обсуждается сочетание влияния ПАВ на стабильность суспензии с некоторыми другими параметрами, такими как гранулометрическое распределение частиц, температура, дисперсной фазы и т. д.

Целью настоящей работы является увеличение эффективности трубопроводного гидротранспорта концентрированных суспензий смеси алюмосиликатов за счет снижения их предела текучести и увеличения седиментационной устойчивости. Необходимо отметить, что перекачка алюмосиликатных суспензий осложнена набуханием частиц дисперсной фазы в воде, что изменяет их линейные размеры и кардинальным образом влияет на реологическое поведение суспензии. Так, 10% суспензия этих минеральных частиц в воде (размерное распределение частиц — от 1 до 100 мкм с преобладающей долей фракций 20 мкм) легко перекачивается, предел текучести у нее минимален, в то время как 50% увеличение содержания дисперсной фазы в суспензии (до 15%) приводит к формированию густой пасты, перекачка которой по трубопроводам невозможна. Действительно, при увеличении концентрации частиц дисперсной фазы усиливается их взаимодействие между собой. При этом наблюдаются процессы перехода ньютоновской жидкости: сначала — в упругую жидкость, а при дальнейшем увеличении концентрации — в вязкопластичную среду, которая далее может быть доведена до твердообразной структуры, обладающей прочностью и характерным высоким пределом текучести, ограничивающими возможность перекачки такой суспензии. Данный вопрос интересует научное сообщество довольно давно [9], и связано это с важной ролью глинистых материалов в добыче полезных ископаемых, строительстве и других областях. Считается, что агломерация частиц происходит при росте концентрации дисперсной фазы и увеличении вязкости несущей дисперсионной среды [10, 11]. В реальных условиях при течении суспензий в трубах происходят динамическое зацепление частиц дисперсной фазы друг с другом и их разрушение; то есть, появляются мгновенные “структурные образования” [12]. Средний размер агломератов остается неизменным при постоянных скорости течения и концентрации дисперсной фазы [13]. Вязкость суспензии зависит не только от концентрации дисперсной фазы, но и экспоненциально увеличивается при достижении критического размера частиц ≈ 100 мкм [14]. При гидротранспорте концентрированных суспензий увеличение энергоэффективности процесса заключается в повышении содержания дисперсной фазы, однако при этом растет вязкость суспензии и, соответственно, возрастают потери давления [15]. Известно, что при высоких значениях показателя нелинейности суспензии ($n \geq 2$) с ростом перепада давления происходит также рост гидравлического сопротивле-

ния. Дело в том, что в этих условиях дисперсная фаза формирует структуру, обладающую определенной прочностью, и, соответственно, вязкостью [16]. Для того чтобы избежать описанного негативного эффекта, необходимо придать суспензии более текучие свойства с помощью модифицирующих добавок, что и составляет предмет настоящего исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали водную суспензию, наполнителем которой является сложная смесь алюмосиликатов с содержанием дисперсной фазы 10 и 15% и гранулометрическим распределением частиц от 1 до 100 мкм. В качестве модифицирующих добавок использовали ингибиторы набухания глинистых материалов: NH_4Cl (квалификация чда, ГОСТ 3773-72, ЗАО “УНИХИМ”), KCl (квалификация х. ч., ГОСТ 4234-77 с изм. 1,2, ООО “Михайловский завод химических реактивов”), этилцеллозольв (ГОСТ 8313-88 — ПАО “Нижекамскнефтехим”), отход производства поликарбонатов (МЭМД, представляет собой смесь растворителей и состоит из 46% метанола, 29% метилового эфира этиленгликоля, 14% этиленгликоля, 7% диметилкарбоната и 4% воды), а также ряд НПАВ. В качестве поверхностно-активных веществ рассмотрели следующие НПАВ производства ООО “Завод синтанолов” (входит в ГК “Норкем”): СинтаНор 5-12-15 (ТУ 2483-022-71150986-2015); СинтаНор 7-12-15 (ТУ в разработке); СинтаНор Е6-9-11 (ТУ 20.41.20-049-71150986-2019 с изм. 1), СинтаНор Е8-9-11 (ТУ 2483-006-71150986-2012), Стенор 25Р15Е25 (ТУ в разработке), Синтанол АЛМ-23 (или СинтаНор АЛМ-23, ТУ 2483-023-71150986-2015), препарат ОС-20 (ГОСТ 10730-82 с Изм. 1-3); а также ОП-4 (ТУ 6-02-997-90), ОП-7 и ОП-10 (ГОСТ 8433-81, ООО “Синтез ОКА”); Лапрол 503Б (У 2226-009-10488057-94, ООО “Химпром”); Лапрол 5003, Лапрол 5003-2Б-10 (ТУ 2226-023-10488057-95), Лапрол 5003-2-15 (ТУ 2226-006-10488057-94), Лапрол 6003-2Б-18 (ТУ 2226-023-10488057-95), производства ПАО “Нижекамскнефтехим”; ПЭГ-400 моно- и диолеат (ТУ 9154-014-00333865-04, изд. № 2 с изм. № 1, № 2, № 3, АО “Вяземский завод синтетических продуктов”, и CAS 9005-07-6), Твин 80 (Ferak, полисорбат, содержание 98%).

Для исследования степени набухания минерального наполнителя суспензии, дисперсную фазу отделяли от фильтрата и сушили при 95°C в течение 3 ч. В целях получения однородного порошка образец дополнительно измельчали в ступке. Полученный порошок дважды просеивали через лабораторные сита с размером ячеек 160 и 1000 мкм. Образец доводили до постоянной массы при температуре 105°C . Определение коэффициента набу-

хания слагающих суспензию частиц проводили с использованием прибора ПКН-2 (Жигача—Ярова).

Реологические характеристики суспензий определяли на ротационном вискозиметре Haake Viscotester iQ, который позволяет осуществлять определение разнообразных реологических характеристик жидкостей, используя сдвиговый тест. Предусмотрено использование геометрии коаксиальных цилиндров, а также “конус—плоскость” или “плоскость—плоскость”. Данный аппаратно-программный комплекс состоит из измерительного устройства с цифровым интерфейсом и персонального компьютера, снабженного программным обеспечением для управления измерительным устройством и обработки данных экспериментов.

Зависимость относительной деформации от напряжения сдвига снимали на системе из двух коаксиальных цилиндров CC16 DIN/Ti и CC25 DIN/Ti со следующими диапазонами характеристик: 0.01291–1936.80000 и 0.01294–1941.00000 (скорости сдвига, с^{-1}); 8.440–9218.300 и 4.528–2264.000 (напряжения сдвига, Па); 0.009519–713930 и 0.002332–174932 (вязкости, Па·с); зазорами между дном цилиндра и нижней точкой ротора 3.3 и 5.3 мм соответственно. Количество точек — 100, время измерения на одну точку — 9 с, начальное напряжение сдвига составило 4.5 Па. После окончания измерения результаты обрабатывали и получали зависимость “относительная деформация—напряжение сдвига”. Программное обеспечение вискозиметра позволяет параллельно получать величину предельного напряжения сдвига (экстраполяция на ось абсцисс касательной к полученной зависимости “относительная деформация—напряжение сдвига”). Более точно эти значения получаются при построении этой зависимости относительной деформации от напряжения сдвига в двойном логарифмическом масштабе.

Реологические показатели суспензий в осцилляционном режиме снимали с помощью современного высокоточного реометра HAAKE MARS III, используя измерительную систему “плоскость—плоскость” с диаметрами ротора и плоскости 60 мм (Р 60/Ti). На прецизионном реометре измеряли сдвиговое напряжение τ , вязкость μ и комплексный модуль сдвига G^* в широком диапазоне скоростей деформации сдвига $\dot{\gamma}$. Осцилляционные эксперименты проводили при частоте 1 Гц со сканированием (*sweep*) по касательному напряжению τ . По полученным кривым изменений модулей упругости G' и вязкости G'' от напряжения определяли линейный диапазон измерений (ЛДИ — область значений, где обе кривые G' и G'' имеют область постоянных величин в виде плато), комплексные вязкость μ^* и модуль сдвига G^* ; а также точку кроссовера ($\text{Crossover} = \text{Cr}$ — точка пересечения модулей упругости и вязкости (или точка разрушения структуры) — точка равенства модулей

упругости G' и вязкости G'' , соответствует предельному напряжению сдвига; после ее достижения вязкое поведение преобладает над вязкоупругим). Обработку результатов производили при помощи программного обеспечения RheoWin4Job Manager.

Исследования фазовых диаграмм, кинетики коагуляции, электрофореза и других явлений дают косвенную информацию о силах, действующих между агрегатами, но она зачастую и не нужна. В данной работе применяется метод, основанный на использовании прибора Formulation Turbiscan Tower (Formulation SA, France), позволяющего осуществлять полную характеристику коллоидной стабильности концентрированных дисперсий в нативном состоянии (эмульсий, суспензий, пен). Технологии TURBISCAN для прямого анализа физической устойчивости дисперсных систем соответствуют руководящим указаниям Международной организации по стандартизации для характеристики стабильности дисперсии (ISO/TR 13097). В результате измерений получается уникальное представление о миграции частиц и изменении их размеров. Технические особенности: технология статического многократного рассеяния света (SMLS); источник излучения: лазерный диод ($\lambda_{\text{max}} = 880 \text{ нм}$); регистрируемые сигналы: пропускание (180° к источнику излучения) и обратное рассеяние (45° к источнику излучения); шаг сканирования по вертикали 20 мкм; максимальное разрешение 5 мкм. Технология Turbiscan заключается в многократном оптическом сканировании виалы с образцом по высоте с регистрацией двух профилей: пропускания и обратного рассеяния лазерного излучения. Этот метод позволяет, не зная природы дисперсной системы, в ходе прямых измерений получить единый параметр, отвечающий за седиментационную устойчивость изучаемых дисперсных систем TSI (Turbiscan Stability Index). При расчете индекса суммируются все накопленные изменения в образце, давая для каждого измерения один числовой параметр, характеризующий скорость всех процессов дестабилизации. Чем больше это число, тем менее устойчивым является образец: если у типичной неустойчивой системы (например, суспензии барита) индекс TSI составляет десятки единиц, то у устойчивых суспензий он стремится к нулю. Регистрацию сигналов пропускания и обратного рассеяния для каждого образца проводили в течение 1 ч. Это время требуется для записи более 30 профилей, позволяющих корректно рассчитать TSI. Сравнивая параметр TSI для разных дисперсных систем, можно их ранжировать по показателю седиментационной устойчивости и выявить наиболее устойчивые образцы. Устойчивость образцов суспензий определяли при температурах 20, 50 и 70°C .

Гранулометрический состав дисперсной фазы суспензий с модифицирующими добавками в диапазоне размеров частиц от 0.01 до 2000.00 мкм за-

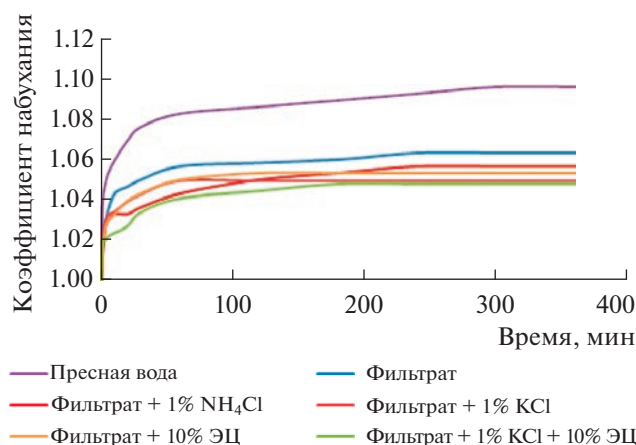


Рис. 1. Динамика набухания высушенного наполнителя алюмосиликатной суспензии в присутствии известных ингибиторов набухания глинистых материалов.

писывали на приборе ANALYSETTE 22 NanoTec plus (FRITSCH GmbH, Germany). Работа прибора основана на принципе лазерной дифракции (системы из двух зеленых лазеров и одного, излучающего в ИК-диапазоне) и обратной оптики Фурье. Характеристики полупроводниковых лазеров: 1) $\lambda_{\max} = 532$ нм, мощность 7 мВт, прямое рассеяние; 2) $\lambda_{\max} = 850$ нм, мощность 9 мВт, прямое рассеяние; 3) $\lambda_{\max} = 532$ нм, мощность 7 мВт, обратное рассеяние. Анализ гранулометрического состава производится при помощи программного обеспечения MaScontrol.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Учитывая склонность алюмосиликатов к набуханию в воде, в первую очередь мы изучили динамику набухания осушенного наполнителя суспензии от времени на приборе Жигача–Ярова. Рассмотрели такие распространенные ингибиторы набухания глин, как хлориды калия и аммония, а также этилцеллозольв (ЭЦ). Способность к набуханию слагающих дисперсную фазу частиц средняя, наибольший объем наполнителя регистрировали в пресной воде, что ожидаемо (рис. 1). Для отцентрифугированного фильтрата промышленной суспензии эта способность несколько ниже — коэффициент набухания не превышает 1.062 (для сравнения: коэффициент набухания бентонитовой глины составляет 2 единицы и более). Эту величину приняли в качестве “нулевой линии”.

Из рис. 1 видно, что коэффициент набухания наполнителя в присутствии 1% хлорида калия снижается и составляет 1.049, дополнительная добавка ЭЦ, также ингибирующего набухание глин, снижает указанный параметр до 1.046. Представленные зависимости обуславливают необходимость применения модифицирующих добавок, ингибирую-

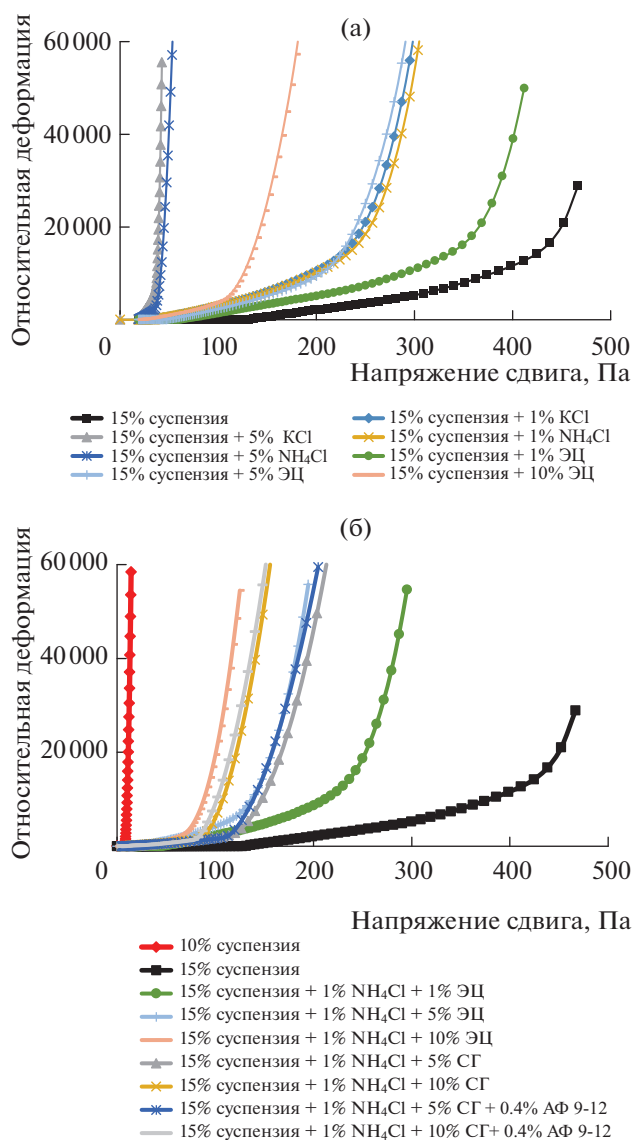


Рис. 2. Зависимость относительной деформации от напряжения сдвига для 15% суспензии в присутствии добавок: KCl, NH_4Cl и ЭЦ (а); смеси растворителей МЭМД (СГ), NH_4Cl и Неонола АФ9-12 (б).

щих набухание частиц дисперсной фазы. Получив обнадеживающие данные по влиянию ингибиторов набухания на линейные размеры частиц, мы определили зависимость относительной деформации от напряжения сдвига для суспензий с содержанием дисперсной фазы 10 и 15%, не содержащих модифицирующих добавок, а также с добавками различных ингибиторов набухания алюмосиликатных материалов. В настоящей работе приведены зависимости, позволяющие оценить степень снижения предела текучести суспензий в присутствии таких общеизвестных ингибиторов набухания алюмосиликатов, как KCl, NH_4Cl и ЭЦ, построенные в линейных координатах (рис. 2а, 2б).

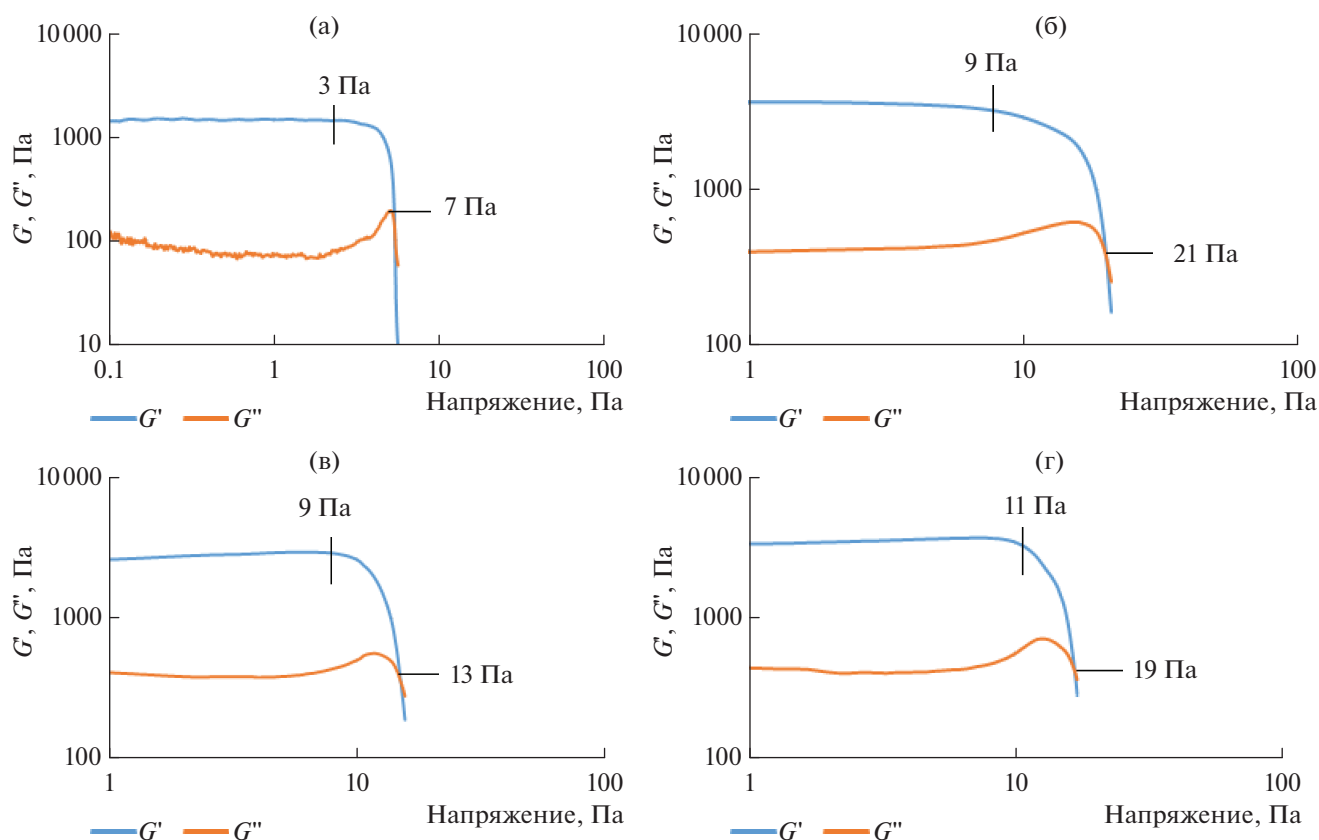


Рис. 3. Динамические осцилляционные испытания суспензии с содержанием 10% (случай “идеально текучей суспензии”, не требующей модификации) наполнителя (а); 15%-ной суспензии с добавкой 10.0% МЭМД, 1.0% NH_4Cl и 0.4% ПАВ (б – Неонол АФ₉-12; в – СинтаНор Е8-9-11; г – Лапрол 503Б).

Более точное определение предела текучести производится при анализе зависимости, построенной в двойном логарифмическом масштабе (рис. 3). Ранее было отмечено, что измерения начинаются с 4.5 Па. Для суспензии с содержанием дисперсной фазы 10% небольшие изменения напряжения сдвига уже в самых начальных точках приводят к существенным деформациям. Дальнейшее увеличение напряжения приводит к излому кривой, к более значительным деформациям при увеличении напряжения сдвига более 8 Па, что соответствует предельному напряжению сдвига (ПНС), после которого наблюдается переход в режим течения (рис. 3а). Значение ПНС автоматически рассчитывается программным обеспечением реометра, его данные получаются точнее 8.3 Па, по сравнению с визуальным определением на графике. Эти значения приведены в табл. 1, там же приведены экспериментальные значения для других составов.

Отметим, что предел текучести снижается пропорционально увеличению концентрации ингибиторов набухания алюмосиликатов. Для увеличения экономической привлекательности проекта дорогой ЭЦ заменили на смесь растворителей, кото-

рая является доступным отходом производства поликарбонатов (рис. 3б–3г). Соображения, по которым смесь растворителей применили в качестве возможного ингибитора набухания наполнителя, были продиктованы анализом состава данного отхода. Дело в том, что одно- и двухатомные спирты, а также моноэфиры этиленгликоля известны как ингибиторы набухания глин (их используют при обработках призабойной зоны в глинизированных коллекторах) и регуляторы предела текучести глинистых буровых растворов, где они также обеспечивают снижение гидратации глинистых суспензий и за счет этого повышают их текучесть. Так, из рис. 3в видно, что смесь растворителей, фактически — отход производства, может вполне заменить более дорогой продукт — этилцеллозольв. Кроме того, в данной серии опытов в число модифицирующих добавок был включен Неонол АФ₉-12 в количестве 0.4%, что также способствовало снижению предела текучести суспензии. К примеру, использование комбинации добавок (10.0% МЭМД + 1.0% NH_4Cl + 0.4% Неонол АФ₉-12) привело к уменьшению ПНС с 438.0 до 78.6 Па, почти в 6 раз. Повышение концентрации ПАВ (Неонол АФ₉-12) до 1.0% нецелесообразно вследствие агло-

Таблица 1. Сводные данные по проведенным осцилляционным измерениям (среднее 3-х) и прямым измерениям деформации от приложенного напряжения сдвига

Тестируемый образец	ЛДИ, Па	G' , Па	G'' , Па	$ \eta^* $, Па·с	Ст, Па	$G' = G''$	Предел текучести, Па	ПНС, Па
10% суспензия	3.1	1302.5	111.7	208.2	4.7	127.9	<4.6	8.3
15% суспензия	Консистенция суспензии не позволяет ее исследовать данным методом							
15% суспензия + 10% ЭЦ + 1% NH_4Cl + 0.4% Неонол АФ ₉ -12	7.3	2640.0	406.0	425.2	19.4	282.3	<4.6	68.0
15% суспензия + 10% МЭМД + 1% NH_4Cl + 0.4% Неонол АФ ₉ -12	9.7	3004.0	506.9	484.9	21.3	351.7	<4.6	78.6
15% суспензия + 10% МЭМД + 1% NH_4Cl + 0.4% СинтаНор Е6-9-11	18.6	3076.0	637.7	500.1	27.6	18.6	<4.6	70.7
15% суспензия + 10% МЭМД + 1% NH_4Cl + 0.4% СинтаНор Е8-9-11	10.4	2605.0	530.3	423.2	16.7	10.4	<4.6	67.1
15% суспензия + 10% МЭМД + 1% NH_4Cl + 0.4% Твин 80	13.8	3892.0	619.7	627.3	29.0	13.8	<4.6	70.7
15% суспензия + 10% МЭМД + 1% NH_4Cl + 0.4% Лапрол 503Б	10.9	3242.0	595.2	524.6	18.6	10.9	<4.6	67.1
15% суспензия + 10% МЭМД + 1% NH_4Cl + 0.4% Лапрол 5003	11.5	2840.0	670.0	464.4	20.5	11.5	<4.6	67.1
15% суспензия + 10% МЭМД + 1% NH_4Cl + 0.4% ОП-7	12.7	4543.0	542.1	728.2	31.7	12.7	<4.6	63.6
15% суспензия + 10% МЭМД + 1% NH_4Cl + 0.4% ОП-10	14.9	3321.0	549.7	535.7	28.6	14.9	<4.6	60.4
15% суспензия + 10% МЭМД + 1% NH_4Cl + 0.4% ОС-20	10.9	3532.0	649.5	571.7	20.6	10.9	<4.6	63.6
15% суспензия + 10% МЭМД + 1% NH_4Cl + 0.4% Лапрол 6003-2Б-18	12.7	2271.0	493.4	369.8	19.8	12.7	<4.6	63.6
15% суспензия + 10% МЭМД + 1% NH_4Cl + 0.4% Стенор 25Р15Е25	9.4	2818.5	505.6	455.8	14.6	9.4	<4.6	57.2
15% суспензия + 10% МЭМД + 1% NH_4Cl + 0.4% Лапрол 5003-2Б-10	6.9	2859.0	557.5	463.6	13.9	6.9	<4.6	60.4
15% суспензия + 10% МЭМД + 1% NH_4Cl + 0.4% Лапрол 5003-2-15	5.5	2106.5	437.4	342.4	11.6	5.5	<4.6	63.6
15% суспензия + 10% МЭМД + 1% NH_4Cl + 0.4% Синтанол АЛМ-23	9.1	2202.5	486.4	359.0	13.2	9.1	<4.6	70.7

мерации частиц дисперсной фазы и увеличения вязкости суспензии, что приводит к ухудшению технологических свойств. Увеличение содержания смеси растворителей (МЭМД, отход производства поликарбонатов) до 10% позволило дополнительно понизить предел текучести суспензии. Увеличение концентрации модифицирующих добавок приводит к увеличению эффективности перекачки суспензии, но вредит экономике процесса. Поэтому, комбинируя добавками ингибиторов набухания алюмосиликатов и ПАВ (Неонол АФ₉-12), мы пришли к следующему привлекательному составу модифицирующей добавки: 1.0% NH₄Cl; 5–10.0% МЭМД; 0.4% Неонола АФ₉-12. Следует отметить, что совместное использование добавок NH₄Cl с ЭЦ или МЭМД дает синергетический эффект. Влияние ЭЦ и МЭМД на реологические характеристики 15%-ной суспензии сопоставимо. Так, предел текучести составляет 24 и 21 Па при концентрации ЭЦ и МЭМД, равной 1% соответственно; и 9 и 7 Па – при добавке 5% указанных соединений. Отметим, что для немодифицированных суспензий предел текучести равен 173.0 и ≤4.6 Па – для суспензий с содержанием дисперсной фазы 15 и 10% соответственно.

Дальнейшие исследования были направлены на тестирование ряда доступных неионогенных ПАВ в составе такой комплексной модифицирующей добавки, как: 1.0% NH₄Cl, 10.0% МЭМД, 0.4% НПАВ. Как выяснилось, Неонолы АФ₉-6 и АФ₉-10 в составе добавки менее эффективно снижают предел текучести по сравнению с ранее протестированным Неонолом АФ₉-12. Аналогичная ситуация характерна и для таких реагентов, как ПЭГ-400 моноолеат и ПЭГ-400 диолеат, Твин 80. Выбор Твин 80 в составе модифицирующей добавки уступает Неонолу АФ₉-12 весьма незначительно, с учетом стоимости этих реагентов, Неонол АФ₉-12 выглядит предпочтительнее.

ПАВ серии СинтаНор (Е8-9-11; Е6-9-11; 7-12-15), а также Стенор 25Р15Е25, Синтанол АЛМ-23 сопоставимы по эффективности с Неонолом АФ₉-12, в то время как СинтаНор 5-12-15 менее эффективен. В аналогичном составе модифицирующей добавки были протестированы реагенты серии Лапрол (503; 5003; 5003-2-15; 5003-2Б-10; 6003-2Б-18; 3603-2-12), которые также показали близкие к Неонолу АФ₉-12 результаты. Подобным образом ведут себя и реагенты серии ОП (ОП-7, ОП-10), а также текстильно-вспомогательный препарат ОС-20. Исходя из этих результатов, можно заключить, что реагенты с близким гидрофильно-липофильным балансом проявляют близкие свойства по регулированию предела текучести. Если уменьшается вклад гидрофильного (оксиэтильного) замести-

теля (как у реагентов Неонол АФ₉-6, Неонол АФ₉-10 и ОП-4), то заметно снижается эффективность реагентов. Рассмотренный ряд неионогенных ПАВ позволяет выбирать в пользу того или другого реагента по соотношению цена/качество, так как по эффективности многие НПАВ сопоставимы, а их цена зависит от конъюнктуры рынка и может меняться в широких пределах.

Наиболее наглядные и количественные представления о реологических свойствах дисперсий дает осцилляционный метод измерения, когда сканируется амплитуда синусоидально изменяющегося касательного напряжения. Данный метод позволяет определить комплексный модуль, а также его компоненты: модуль упругости (G'), модуль вязкости (G''); найти линейный диапазон измерений (ЛДИ) и область перехода упругого тела в жидкое [17, 18]. Для выявления характеристик поведения образца суспензии анализировали при температуре 20°C следующие показатели: модуль упругости G' [Па] – мера энергии деформации, сохраненной образцом во время процесса сдвига (после снятия сдвигающего усилия эта энергия полностью сохраняется и выступает в качестве движущей силы для возвращения в прежнее состояние); модуль вязкости G'' [Па] – мера энергии деформации, израсходованной во время процесса сдвига и потерянной для образца (эта энергия потрачена во время процесса изменения структуры материала, т.е. при частичном или полном течении образца).

В первую очередь, записали характеристики суспензии, в которой содержится 10% дисперсной фазы. Результаты измерений приведены на рис 3а. ЛДИ заканчивается при 3 Па, где начинаются уменьшения упругих и увеличения вязких свойств. И при 7 Па (точка кроссовера) система переходит в режим течения, что достаточно хорошо согласуется с 8.3 Па ПНС (рис. 3г). Следует отметить, что текучесть 10% немодифицированной суспензии является вполне приемлемой; а для достижения цели работы необходимо было довести содержание дисперсной фазы до 15% без заметного ухудшения технологических свойств при гидротранспорте. Осцилляционный тест для модифицированной суспензии с содержанием дисперсной фазы 15% (с добавками 10.0% МЭМД, 1.0% NH₄Cl, 0.4% Неонол АФ₉-12) показывает потерю упругости. Переход в режим течения происходит при значении напряжения сдвига 21.0 Па, что в 3 раза меньше значений ПНС, измеренных системой “цилиндр в цилиндре”. Такие данные можно объяснить отличием геометрии размещения суспензии. В осцилляционном тесте суспензия размещается между двумя дисками, в то время

как в системе “цилиндр в цилиндре” — в вертикальном зазоре между двумя цилиндрами, высотой порядка 4 см. Действие гравитационных сил во время вращения ротора приводит к незначительному уплотнению суспензии, что существенно сказывается на значении ПНС. Осцилляционный тест позволяет проследить изменения вязких и упругих сил при постепенном переходе из упругого состояния в текучее и провести сравнительный анализ изученных составов.

В связи с этим дальнейшие исследования модифицированной суспензии с содержанием дисперсной фазы 15% проводили с целью получения количественных реологических параметров тех образцов, которые показали лучшие характеристики предела текучести в сдвиговых тестах. Для примера на рис. 3б, 3г) представлены результаты динамических осцилляционных испытаний 15%-ной суспензии с добавками 1.0% NH_4Cl , 10.0% МЭМД и 0.4% ПАВ: либо Неонол АФ₉-12, либо СинтаНор Е8-9-11, либо Лапрол 503. Из этих рисунков хорошо виден механизм действия модифицирующих добавок. Так, для 15% суспензии уменьшается диапазон упругого поведения системы, текучесть ее возрастает и становится сопоставимой с аналогичной величиной для 10% суспензии. Результаты остальных опытов приведены в табл. 1, которые могут быть использованы для расчетов трубной гидравлики текучих 15% суспензий с модифицирующими добавками.

Необходимо отметить важную деталь в результатах осцилляционных реометрических экспериментов, раскрывающую внутреннюю структуру дисперсии при сдвиговых нагрузках. Практически во всех осцилляционных кривых модуль вязкости (G'') незначительно растет и даже наблюдается небольшой пик перед резким спадом. Возрастающие значения G'' указывают на увеличивающуюся долю энергии деформации, которая расходуется еще до того, как произойдет окончательное разрушение внутренней структуры дисперсной системы, то есть на необратимую деформацию сначала только ее частей. Это может происходить из-за относительного перемещения одиночных частиц или агломератов суспензии, не связанных, то есть “не зацепленных” между собой. Модуль вязкости G'' представляет собой энергию деформации, теряющуюся (рассеивающуюся) из-за процессов внутреннего трения. Полученные на основе осцилляционных кривых базовые параметры показывают линейный диапазон напряжений, в пределах которого структура суспензии не разрушается. В этих тестах выявляется значение напряжения, выше которого твердообразное тело разрушается и начинает течь.

Получив в результате реологических исследований текучие суспензии с содержанием дисперсной фазы 15%, перешли к изучению их седиментационной устойчивости. В данной работе применили метод, основанный на использовании прибора Turbiscan TOWER, позволяющий осуществлять полную характеристику коллоидной устойчивости концентрированных дисперсий. Сравнивая параметр TSI для разных дисперсных систем, можно их ранжировать по показателю седиментационной устойчивости и выявить наиболее устойчивые образцы. Оказалось, что при комнатной температуре все протестированные образцы устойчивы в течение часа. При 50°C суспензия также не разрушается, и дисперсный наполнитель в нижней части виалы не концентрируется. Однако в этих условиях TSI оказался выше, чем при комнатной температуре, что говорит о снижении устойчивости суспензии. При 70°C устойчивость суспензий снизилась в еще большей степени. Ускорение процесса седиментации при повышении температуры обусловлено ростом энтропийного фактора и снижением вязкости системы. В табл. 2 приведены характеристики устойчивости протестированных суспензий (TSI). Анализируя результаты табл. 2, можно отметить, что рейтинг устойчивости суспензий по параметру TSI наиболее наглядно формируется при 70°C. Лучшими НПАВ, которые могут применяться для стабилизации суспензии в составе модифицирующей добавки, являются Лапрол 503Б, Лапрол 5003, Неонол АФ₉-12, СинтаНор Е6-9-11, СинтаНор Е8-9-11, ОП-10. Положительное действие НПАВ на седиментационную устойчивость суспензии прежде всего связано с модификацией поверхности частиц дисперсной фазы в результате адсорбции на них НПАВ.

Проведение исследований алюмосиликатных суспензий в присутствии добавок, снижающих их набухание, а также НПАВ, дали возможность регулирования их технологических свойств — предела текучести и седиментационной устойчивости в широком диапазоне температур. Вместе с тем остается вопрос по взаимовлиянию применяемых добавок и возможных концентрационных границ их использования.

Так, в лакокрасочной промышленности увеличение размеров частиц из-за конфликтов между дисперсантами, ПАВ и растворителями, а также из-за применения добавок в повышенных концентрациях приводит к так называемому “пигментному шоку”, при котором резко ухудшаются седиментационная устойчивость и технологические свойства суспензии.

На рис. 4 приведено гранулометрическое распределение частиц дисперсной фазы суспензии при их 15% содержании в образце.

Таблица 2. Сводные характеристики тестируемых образцов

№ п/п	Образец	TSI		
		20°C	50°C	70°C
1	10% суспензия	0.4	0.7	2.3
2	15% суспензия	0.4	1.1	2.4
3	15% суспензия + 1% NH_4Cl + 10% ЭЦ + 0.4% Неонол АФ ₉ -12	0.3	0.9	2.3
4	15% суспензия + 1% NH_4Cl + 10% ЭЦ + 1% Неонол АФ ₉ -12	0.4 ¹	0.6	1.6
5	15% суспензия + 1% NH_4Cl + 1% МЭМД + 0.4% Неонол АФ ₉ -12	0.4	1.6	2.6
6	15% суспензия + 1% NH_4Cl + 5% МЭМД + 0.4% Неонол АФ ₉ -12	0.3	0.7	1.7
7	15% суспензия + 1% NH_4Cl + 10% МЭМД + 0.4% Неонол АФ ₉ -12	0.3	0.7	1.8
8	15% суспензия + 1% NH_4Cl + 10% МЭМД + 0.4% Лапрол 503Б	0.2	0.7	1.0
9	15% суспензия + 1% NH_4Cl + 10% МЭМД + 0.4% Лапрол 5003	0.3	0.8	1.3
10	15% суспензия + 1% NH_4Cl + 10% МЭМД + 0.4% Лапрол 6003-2Б-18	0.2	1.3	2.5
11	15% суспензия + 1% NH_4Cl + 10% МЭМД + 0.4% Лапрол 3603-2-12	0.4	1.6	2.2
12	15% суспензия + 1% NH_4Cl + 10% МЭМД + 0.4% Лапрол 5003-2Б-10	0.3	1.2	1.6
13	15% суспензия + 1% NH_4Cl + 10% МЭМД + 0.4% Лапрол 5003-2-15	0.2	1.2	1.7
14	15% суспензия + 1% NH_4Cl + 10% МЭМД + 0.4% СинтаНор Е6-9-11	0.2	0.9	1.4
15	15% суспензия + 1% NH_4Cl + 10% МЭМД + 0.4% СинтаНор 7-12-15	0.2	1.2	1.7
16	15% суспензия + 1% NH_4Cl + 10% МЭМД + 0.4% СинтаНор Е8-9-11	0.5	1.0	1.5
17	15% суспензия + 1% NH_4Cl + 10% МЭМД + 0.4% Стенор 25P15E25	0.3	1.2	1.8
18	15% суспензия + 1% NH_4Cl + 10% МЭМД + 0.4% Синтанол АЛМ-23	0.4	1.5	1.8
19	15% суспензия + 1% NH_4Cl + 10% МЭМД + 0.4% ОП-7	0.4	1.1	2.0
20	15% суспензия + 1% NH_4Cl + 10% МЭМД + 0.4% ОП-10	0.2	1.0	1.4
21	15% суспензия + 1% NH_4Cl + 10% МЭМД + 0.4% препарат ОС-20	0.3	1.3	2.0

¹ Серым цветом выделены ячейки с наиболее перспективными результатами.

В качестве модифицирующей добавки в этом случае использовали химически чистый ЭЦ. На рис. 4а видно, что ЭЦ не “работает” эффективно в малой концентрации (1%). При увеличении концентрации ПАВ с 0.4 до 1.0% происходит существенная агрегация частиц с фактически удвоением линейных размеров. 10% добавка ЭЦ снижает негативный эффект ПАВ. Вопрос стоимости модифицирующих добавок на производстве заставляет использовать более доступные аналоги. Таким является дешевый источник целлозольва — смесь растворителей МЭМД. При использовании в качестве ингибитора набухания алюмосиликатов добавка показала себя также эффективной, не приводящей к росту линейных размеров частиц и агрегатов, слагающих дисперсную фазу (рис. 5).

Реагенты серий Лапрол и СинтаНор не вносят принципиальных различий в размерное распределение частиц дисперсной фазы суспензии при дей-

ствии комплексной модифицирующей добавки, состоящей из 10.0% МЭМД, 1.0% NH_4Cl и 0.4% НПАВ.

Рис. 5 призван продемонстрировать, как дешевый источник целлозольва даже при 10% содержании не приводит к агрегации частиц дисперсной фазы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в ходе выполнения работы удалось увеличить энергоэффективность трубопроводного гидротранспорта водонабухающих алюмосиликатных дисперсий. Действие добавок приводит к снижению предела текучести и повышению седиментационной устойчивости гетерогенной системы. Показано, что применение комплексной модифицирующей добавки предотвращает агломерацию частиц модельной суспензии и обеспечивает ее седиментационную устойчивость при температурах до 70°C, что актуально для технического

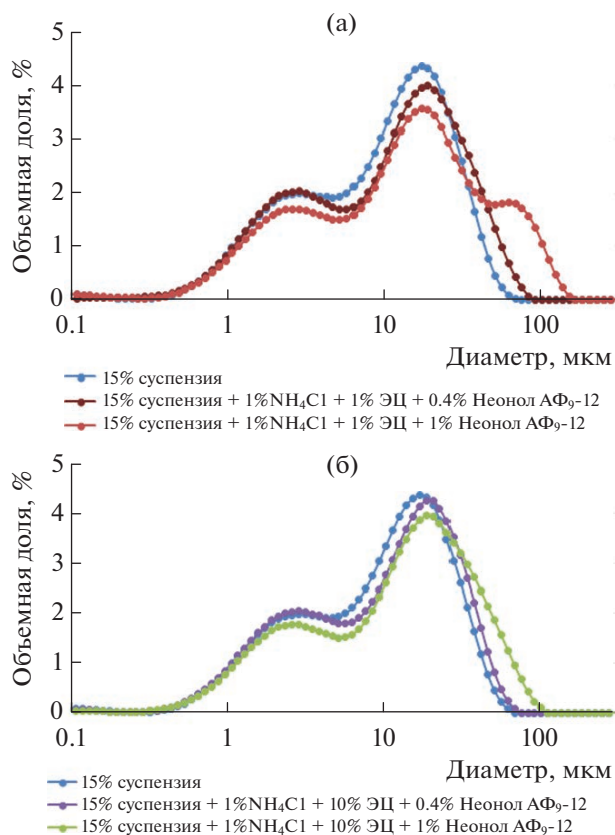


Рис. 4. Гранулометрическое распределение частиц в суспензии с 1% ЭЦ (а) и 10% ЭЦ (б).

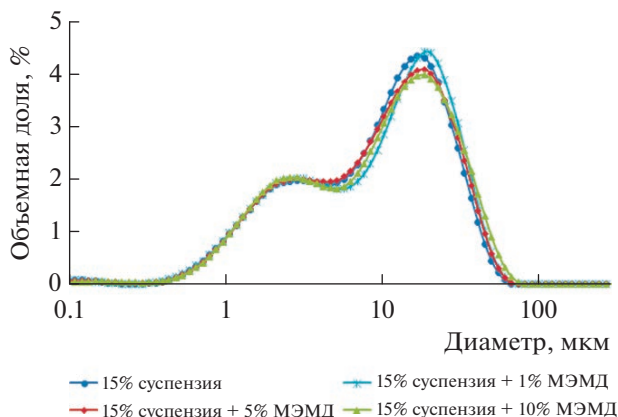


Рис. 5. Гранулометрическое распределение частиц в суспензии с добавками МЭМД в различных концентрациях.

процесса, в котором суспензию планируется использовать. Технически исследование носит прикладной характер. Используется известный подход к модификации суспензий, связанный с борьбой с агрегацией частиц дисперсной фазы и блокированием ионного обмена между ними и

дисперсионной средой. Выполнение комплекса реологических сдвиговых и осцилляционных тестов, исследование седиментационной стабильности суспензий в присутствии различных модифицирующих добавок позволило оптимизировать их состав. Практическим результатом работы является успешный гидротранспорт суспензии, в которой содержание дисперсной фазы выше на 50%, относительно немодифицированной суспензии, что повышает энергоэффективность процесса.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yaghmaeiyan N., Mirzaeia M., Delghavi R.* Montmorillonite clay: Introduction and evaluation of its applications in different organic syntheses as catalyst: A review // *Results in Chemistry*. 2022. V. 4. P. 100549. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2022.100549>
2. *Глуценко В.Н.* Обратные эмульсии и суспензии в нефтегазовой промышленности. М.: Интерконтакт Наука, 2008. 725 с.
3. *Урьев Н.Б.* Физико-химические основы технологий дисперсных систем и материалов. М.: Химия, 1988. 256 с.
4. *Урьев Н.Б.* Динамическая агрегативная устойчивость и сверхвысокая текучесть высококонцентрированных нанодисперсных систем // *Коллоид. журн.* 2019. Т. 81. № 5. С. 642–649. <https://doi.org/10.1134/S0023291219050197>
5. *Karimian H., Babaluo A.A.* Effect of polymeric binder and dispersant on the stability of colloidal alumina suspensions // *Iranian Polymer Journal*. 2006. V. 15. № 11. P. 879–889.
6. *Петров Н.А.* Исследование крахмалосодержащих полимеров для применения в глинистых растворах // *Электронный научный журнал “Нефтегазовое дело”*. 2016. V. 14. № 3. С. 26–30.
7. *Chen W.L., Grabowski R.C., Goel S.* Clay swelling: Role of cations in stabilizing/destabilizing mechanisms // *ACS Omega*. 2022. V. 7. № 4. P. 3185–3191. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04384>
8. *Behari M., Das D., Mohanty A.M.* Influence of surfactant for stabilization and pipeline transportation of iron ore water slurry: A review // *ACS Omega*. 2022. V. 7. № 33. P. 28708–28722. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c02534>
9. *Norrish K.* Crystalline swelling of montmorillonite: Manner of swelling of montmorillonite // *Nature*. 1954. V. 173. P. 256–257. <https://doi.org/10.1038/173256a0>
10. *Ходаков Г.С.* Реология суспензий. Теория фазового течения и ее экспериментальное обоснование // *Рос. хим. журн.* 2003. Т. XLVII. № 2. С. 33–44.

11. *Матвеев В.Н., Кирсанов Е.А.* Вязкость и структура дисперсных систем // Вестник МГУ. Сер. Химия. 2011. Т. 52. № 4. С. 243–276.
12. *Кирсанов Е.А.* Течение дисперсных и жидкокристаллических систем // Жидкие кристаллы и их практическое применение. 2009. Вып. 4 (30). С. 16.
13. *Кирсанов Е.А., Матвеев В.Н.* Неньютоновское поведение структурированных систем. М.: Техносфера, 2016. 383 с.
14. *Равичев Л.В., Логинов В.Я., Беспалов А.В.* Устойчивость формирования наполненных дисперсных композиций в одношнековом прессе // Вестник СГТУ. 2012. Вып. 2. № 1(64). С. 398–402.
15. *Панков А.О., Зиннатуллин Н.Х.* Увеличение энергоэффективности гидротранспорта неструктурных суспензий путем варьирования его технологическими параметрами // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 14. С. 248–250.
16. *Матвеев О.В., Базуев В.П., Черкасов И.С., Асеева А.Е.* Исследование гидравлических характеристик потока водно-песчаной суспензии в трубе // Вестник ТГАСУ. 2020. Т. 22. № 2. С. 129–144.
17. *Шрамм Г.* Основы практической реологии и реометрии. М.: КолосС, 2003. 312 с.
18. *Малкин А.Я., Исаев А.И.* Реология: концепции, методы, приложения. СПб.: Планета, 2010. 557 с.

УДК 544.77.022.532

МОДЕЛИ СТАБИЛИЗАЦИИ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ В НЕПОЛЯРНЫХ СРЕДАХ

© 2023 г. П. С. Поповецкий*

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
пр. ак. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия*

**e-mail: popovetskiy@niic.nsc.ru*

Поступила в редакцию 17.07.2023 г.

После доработки 23.08.2023 г.

Принята к публикации 23.08.2023 г.

Стабилизация заряженных частиц в неполярных средах является одним из наиболее сложных вопросов современной коллоидной химии. Отнесение к коллоидной химии в данном случае абсолютно справедливо: в неполярных средах заряженные частицы, как правило, имеют супрамолекулярную природу. Низкие значения диэлектрической проницаемости среды обуславливают энергетическую невыгодность существования ионов в классическом понимании. Условием нахождения заряженных частиц в неполярных средах является их стерическая стабилизация, что требует некоторого пересмотра представлений о строении двойного электрического слоя, прежде всего его диффузной части. Важность детального анализа структуры двойного электрического слоя в неполярных средах обусловлена высокой практической значимостью электрокинетических явлений в подобных системах. В данной обзорной работе рассматриваются основные модели стерической стабилизации заряженных частиц поверхностно-активными веществами различной природы в дисперсионных средах со значением диэлектрической проницаемости ниже 5. Внимание уделено не только области концентраций, соответствующих образованию мицелл обратного типа, но и концентрациям ниже критической концентрации мицеллообразования. Кроме того, рассмотрены некоторые нетипичные примеры электрокинетических явлений в органозолях.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества, обратные мицеллы, двойной электрический слой, стерически стабилизированные ионы

DOI: 10.31857/S0023291223600621, **EDN:** HDBQJ1

1. ВВЕДЕНИЕ

Формирование заряженных частиц в неполярных средах относится к достаточно новой и слабо изученной области физической химии коллоидных систем. Первые работы, посвященные вопросам природы возникновения и механизмов стабилизации заряженных частиц в неполярных средах, были опубликованы в 30-х гг. XX века [1–5]. В этих работах впервые обнаружено наличие ионов в среде углеводородов. Существование заряженных частиц часто связывают с явлением электрофореза, одного из методов их обнаружения, важного для практических целей. Явление электрофореза в средах с низкой диэлектрической проницаемостью (около 2) впервые было обнаружено и описано в работах ван дер Минне и Германи [6]. Явление неводного электрофореза на тот момент уже было известно, но только для сред с диэлектрической проницаемостью около 10–15, для которых применялись методики детектирования, используемые для “водных” систем. Авторы предложили критерии того, что наблюдаемое явление перемещения ча-

стиц дисперсной фазы под действием внешнего электрического поля является электрофорезом:

- 1) частицы дисперсной фазы должны двигаться равномерно и прямолинейно;
- 2) скорость движения частиц не зависит от их положения в электрическом поле;
- 3) скорость частиц прямо пропорциональна напряженности электрического поля, при смене знака направление движения частиц меняется на противоположное.

Авторы называют наблюдаемое явление “истинным электрофорезом” (“real electrophoresis”, “pure electrophoresis”). Чаще по отношению к данному явлению используется термин “линейный электрофорез”. При увеличении напряженности внешнего электрического поля могут наблюдаться отклонения от линейного характера движения частиц, что отмечено самими авторами [6], и наблюдалось в ряде других работ [7, 8].

Все эти критерии основаны на классическом уравнении Гельмгольца–Смолуховского, хотя для

случая неполярных сред обычно применимо уравнение Хюккеля—Онзагера. Оба этих уравнения являются частным случаем более общего уравнения Генри, описывающего связь между скоростью движения частиц дисперсной фазы и электрокинетическим (дзета) потенциалом:

$$v = k \frac{\zeta \epsilon \epsilon_0 H}{\pi \eta}, \quad (1)$$

где v — скорость движения частиц, k — численный коэффициент, зависящий от формы частиц и отношения их размера к толщине двойного электрического слоя ($2/3$ в приближении Хюккеля—Онзагера и 1 в приближении Гельмгольца—Смолуховского), ζ — электрокинетический потенциал, H — напряженность внешнего электрического поля, ϵ — диэлектрическая проницаемость среды, ϵ_0 — диэлектрическая постоянная, η — вязкость среды.

Из уравнения Генри также становятся понятны основные сложности, связанные с детектированием электрофореза в средах углеводородов — скорость электрофореза при прочих равных ниже примерно в 40 раз в сравнении с водой.

Но с практической точки зрения исследование данных процессов необходимо. Контроль возникновения заряженных частиц важен для нефтехимии. Электрический заряд может накапливаться в нефтяных танкерах [9], особенно при воздействии влаги и температуры [10]. В нефтехимии образование заряженных частиц — процесс крайне нежелательный. Накопление заряженных частиц может приводить к электрическим пробоям и весьма плачевным последствиям [11]. С развитием технологий электронных устройств количество работ, посвященных неводному электрофорезу, заметно выросло: это явление лежит в основе принципа работы электронной бумаги. В качестве электронных (хотя правильнее их было бы назвать электрофоретическими) чернил используются различные современные высокодисперсные частицы — углеродные материалы, в том числе наноматериалы [12, 13], наночастицы оксидов кремния или титана [14, 15], полиметилметакрилата [16] и другие [17, 18]. Неизменным остается одно — неполярная дисперсионная среда.

Сложности развития данной области были обусловлены (и, вообще говоря, обусловлены до сих пор) недостаточным пониманием того, как в принципе в столь неблагоприятной среде могут возникнуть заряженные частицы, и что позволяет им остаться заряженными, а не коалесцировать. Первая удачная попытка критического анализа механизмов возникновения и стабилизации заряженных частиц в неполярных средах была осуществлена Моррисоном в 90-е годы [19]. В обзоре Моррисона внимание уделено физическим процессам разделения зарядов — сопоставления энергии теплового и электростатического взаимодействия.

Для описания таких процессов во многих работах [20, 21], в том числе и обзорных [22, 23], авторы часто используют понятие длины Бьеррума, что, по сути, аналогично рассуждениям Моррисона. Физический смысл данной величины довольно прост: это расстояние, на котором энергии теплового и электростатического взаимодействий двух заряженных частиц будут равны:

$$E_{el} = \frac{e^2}{4\pi h \epsilon \epsilon_0} = k_B T, \quad (2)$$

откуда легко получить

$$h = \lambda_B = \frac{e^2}{4\pi \epsilon \epsilon_0 k_B T}. \quad (3)$$

В этих формулах E_{el} — энергия электростатического взаимодействия, e — элементарный заряд, h — расстояние между центрами взаимодействующих ионов, ϵ и ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость среды и диэлектрическая постоянная, k_B — постоянная Больцмана, λ_B — длина Бьеррума.

В случае разноименно заряженных частиц с элементарным зарядом, на расстояниях меньше длины Бьеррума электростатическое притяжение будет превышать тепловое взаимодействие [24]. Длина Бьеррума — удобный инструмент для моделирования процессов взаимодействия заряженных частиц между собой [25]. Для воды при стандартных условиях длина Бьеррума составляет около 0.7 нм [16]. Если рассмотреть какой-нибудь простой электролит типа NaCl, то длина Бьеррума превышает сумму вандерваальсовых радиусов натрия и хлора менее чем в два раза. Очевидно, что даже очень тонкой сольватационной оболочки будет достаточно, чтобы разделить ионы на достаточное расстояние [19]. В распространенных неполярных средах, таких как углеводороды, длина Бьеррума при аналогичных условиях составит около 28 нм [22]. Таким образом, для эффективной стабилизации ионов в углеводородах толщина их “защитной” оболочки должна составлять не менее 14 нм [19, 26]. То есть эта защитная оболочка должна представлять собой некую супрамолекулярную структуру — мицеллу. Притом мицелла в целом рассматривается как стерически стабилизированный макроион, то есть не должна являться электронейтральной системой [26]. Нескомпенсированный заряд при этом, очевидно, локализован в полярной полости мицеллы. Далее по тексту для подобных систем, в которых присутствуют заряженные мицеллы (речь, конечно же, идет о мицеллах обратного типа), будет использоваться термин “микроэмульсия”. Сложно представить себе ион, покрытый исключительно оболочкой поверхностно-активного вещества (ПАВ). Ион должен быть сольватирован, что подразумевает наличие полярной фазы. Также следует отметить, что практически всегда в коммерческих образцах ПАВ присутствует вода (очистка ПАВ от

воды — процедура непростая и не всегда целесообразная) [27–29]. По мнению ряда авторов, именно полярные примеси, в основном вода, и являются своего рода центрами мицеллообразования [29, 30]. Еще в 60–70-ых годах было отмечено существенное влияние количества примесей воды на критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) [31]. Другими словами, если в растворе ПАВ присутствуют заряженные мицеллы, то его корректнее называть именно микроэмульсией, даже если полярную фазу в него не добавляли намеренно.

Могут возникнуть логичные вопросы: как вообще мицелла может быть заряженной и откуда берется нескомпенсированный заряд? Раз “среда не благоволит”, разве не выгоднее мицелле оставаться электронейтральной? Конечно выгоднее. Заряженные мицеллы в достаточном для детектирования количестве образуются далеко не во всех микроэмульсиях. И даже если они образуются, их доля очень невелика. Для удобства и простоты в дальнейшем те типы ПАВ, для которых наблюдается формирование стерически стабилизированных ионов в неполярных средах, в данном обзоре будут называться “заряжающими”. В англоязычной литературе используется термин “charge control agents” [32, 33], имеющий аналогичный смысл. Далее будут рассмотрены основные механизмы возникновения заряженных частиц в микроэмульсиях на основе различных типов ПАВ. Первыми будут рассмотрены анионные ПАВ, так как в их случае механизм стабилизации более простой и интуитивно понятный. Вторыми будут рассмотрены неионные ПАВ. Работы, посвященные стабилизации заряженных частиц в неполярных средах при помощи катионных ПАВ, на данный момент практически не встречаются либо вовсе отсутствуют.

Рассмотрение механизмов стабилизации заряженных частиц логично начать с краткого рассмотрения более общих и широких понятий, таких как двойной электрический слой (ДЭС) в целом и его диффузная часть в частности. Уже после рассмотрения диффузной части ДЭС будут рассмотрены те типы ПАВ, обратные мицеллы которых могут ее образовывать.

2. ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ В НЕПОЛЯРНЫХ СРЕДАХ

В соответствии с классическими представлениями, поверхностный заряд может быть обусловлен адсорбцией ионов на поверхности частиц дисперсной фазы, диссоциацией поверхностных групп, либо ориентированием на поверхности полярных молекул. Предполагается, что в неполярных средах механизмы возникновения заряда поверхности довольно близки, хотя и не до конца понятны [34]. Существенная разница в количестве зарядов

на поверхности. И для одних и тех же частиц она может составлять несколько порядков, что отмечено в работе [34].

Различия проявляются и при рассмотрении диффузной части ДЭС. И начинаются они с границы скольжения, разделяющей плотную и диффузную части ДЭС. Потенциал этой границы скольжения принято называть электрокинетическим, или дзета-потенциалом. Это важный параметр, определяющий электростатическую составляющую энергии парного межчастичного взаимодействия. Анализ баланса различных составляющих энергии парного межчастичного взаимодействия позволяет предсказывать стабильность дисперсных систем, для чего используется классическая теория Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека (ДЛФО). А стабильность — ключевая характеристика любой дисперсной системы.

Ряд теоретических работ посвящен развитию подхода Дерягина, позволяющего оценить в линейном приближении энергию взаимодействия двух заряженных частиц выпуклой формы. Формула для расчета энергии электростатического взаимодействия двух сферических частиц разного размера и с разным поверхностным потенциалом предложена в работе Хогга, Хили и Фюрстенау (Hogg, Healy, Fuerstenau) [35] и имеет следующий вид:

$$E_{\text{edl}} = \frac{\epsilon \epsilon_0 r_1 r_2 (\phi_1^2 + \phi_2^2)}{4(r_1 + r_2)} \times \left[\frac{2\phi_1 \phi_2}{(\phi_1^2 + \phi_2^2)} \ln \left(\frac{(1 + e^{-\kappa h})}{(1 - e^{-\kappa h})} \right) + \ln(1 - e^{-2\kappa h}) \right], \quad (4)$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость среды, ϵ_0 — диэлектрическая постоянная, r_1 и r_2 — радиусы взаимодействующих частиц, ϕ_1 и ϕ_2 — их поверхностные потенциалы, κ — обратная длина Дебая, h — расстояние между поверхностями частиц.

Авторы отмечают, что в случае взаимодействия одинаковых частиц ($r_1 = r_2 = r$, $\phi_1 = \phi_2 = \phi$) формула (4) совпадает с уравнением Дерягина:

$$E_{\text{edl}} = \frac{\epsilon \epsilon_0 r \phi^2}{2} \ln(1 + e^{-\kappa h}). \quad (5)$$

Также авторами отмечено, что формула (4) корректна для малых значений потенциалов взаимодействующих частиц (менее 25 мВ), а толщина ДЭС мала в сравнении с размером частиц. Для случая неполярных дисперсионных сред толщина ДЭС значительно выше, нежели для полярных, что потребовало дополнительного уточнения формулы Хогга–Хили–Фюрстенау. В ряде работ [36–38] для случая $\kappa h < 1$ применяется модифицированная формула следующего вида:

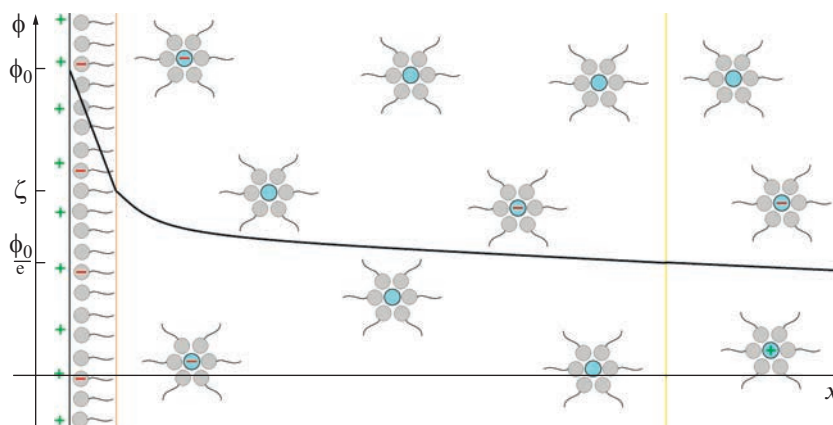


Рис. 1. Схема строения двойного электрического слоя в коллоидной системе с неполярной дисперсионной средой.

$$E_{\text{cdl}} = \pi \epsilon \epsilon_0 \frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2} \left[(\phi_1 + \phi_2)^2 \ln(1 + e^{-\kappa h}) + (\phi_1 - \phi_2)^2 \ln(1 - e^{-\kappa h}) \right]. \quad (6)$$

Для случая взаимодействия одинаковых частиц формула (6) также принимает более привычный вид:

$$E_{\text{cdl}} = 2\pi \epsilon \epsilon_0 r \phi^2 e^{-\kappa h}. \quad (7)$$

Так как формула (6) также получена в линейном приближении, на нее также накладывается ограничение на малость поверхностных потенциалов взаимодействующих частиц. Следует отметить, что в данных уравнениях фигурирует поверхностный потенциал, а не электрокинетический. Поверхностный потенциал является статической характеристикой частицы и часто определяется на границе неподвижной части ДЭС. При этом полагается, что неподвижная часть ДЭС мала в сравнении с диффузной. Для неполярной среды это справедливо, поэтому для них часто постулируется равенство поверхностного и электрокинетического потенциалов. В данном случае определяющим является именно потенциал на границе плотного слоя ДЭС, а не на границе твердой фазы, так как частица рассматривается вместе с неподвижным слоем ДЭС. Даже в случае наличия заряда на границе твердой фазы частица может вести себя как электронейтральная (электрокинетические явления будут отсутствовать при включении внешнего электрического слоя), если заряд поверхности твердой фазы будет полностью компенсироваться неподвижным слоем ДЭС, что отмечено в работе [39]. Полная компенсация заряда твердой фазы неподвижным слоем ДЭС наблюдалась авторами при низкой концентрации ПАВ и, соответственно, невозможности стерической стабилизации заряженных частиц в диффузной части ДЭС. Но даже при достаточной концентрации ПАВ в микроэмульсии, заряженных частиц в неполярных

средах намного меньше, чем в полярных. Это приводит к низким значениям электропроводности и очень медленному падению поверхностного потенциала в диффузной части ДЭС. Схематическое строение ДЭС в органоэмолях представлено на рис. 1.

Электрокинетический потенциал является динамической характеристикой и определяется из подвижности частиц во внешнем электрическом поле. В этом заключается одно из важных отличий от поверхностного потенциала, прямые методы экспериментального определения которого отсутствуют. Однако в качестве примера можно привести работу [40]. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии авторы показали линейную зависимость между энергией связи $2p$ орбитали кремния и радиусом катиона в электролите. Также подтверждением служило, что дзета-потенциал частиц оксида кремния диаметром около 9 нм, диспергированных в 50 мМ растворах хлоридов щелочных металлов, изменялся с -54 до -40 мВ при переходе от хлорида лития к хлориду цезия. В приближении нулевого радиуса катиона авторы смогли впервые определить поверхностный потенциал частиц оксида кремния. Также в работе [41] отмечено, что потенциал границы неподвижного слоя ДЭС и его толщина также могут быть определены для частиц с известной полидисперсностью. Поэтому вполне очевидно, что с точки зрения экспериментального определения дзета-потенциала является значительно более удобной величиной, нежели поверхностный потенциал. В качестве основного метода определения электрофоретической подвижности и дзета-потенциала используется электрофорез в свободной среде с различными вариантами детектирования движения, в основном визуальными или оптическими [34, 42–44], и лазерный электрофорез с детектированием движения частиц по фазовому сдвигу рассеянного света (в англоязычной литературе — phase analysis light scattering, PALS) [16, 45, 46]. В ряде работ отмечено, что такой подход позволяет

добиться более высокой чувствительности, в сравнении с классическим лазерным доплеровским электрофорезом, что критически важно для неполярных сред [47, 48]. Также следует отметить работу [49], в которой авторами показано, что для определения дзета-потенциала частиц сложной геометрии (гидрофобных нанотрубок) достаточно знать их электроосмотическую подвижность.

Типичные значения электропроводности обратных микроэмульсий на основе заряжающих ПАВ лежат в районе от фСм/см до нСм/см в зависимости от концентрации и содержания воды [26, 50, 51]. Следовательно, диффузный слой становится более размытым (длина Дебая в случае неполярных сред намного выше). Существенное влияние на увеличение толщины диффузной части ДЭС оказывает и размер заряженных частиц. Типичный диаметр обратных мицелл без дополнительно введенной полярной фазы составляет от 3 до ~10 нм. В работе [52] авторами отмечен слабый и дальнедействующий характер взаимодействия мицелл ПАВ, который с увеличением концентрации меняется на более сильный и короткодействующий.

3. СТАБИЛИЗАЦИЯ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ АНИОННЫМИ ПАВ

3.1. Классический заряжающий анионный ПАВ – аэрозоль ОТ

Если рассмотреть все многообразие коммерчески доступных ПАВ, можно заметить, что в большинстве своем это водорастворимые ПАВ. Стабилизаторы обратных микроэмульсий встречаются намного реже. Пожалуй, самым популярным маслорастворимым ПАВ является аэрозоль ОТ (АОТ, реже NaAOT, бис-2-(этилгексил)сульфосукцинат натрия). Подробно свойства аэрозоля ОТ и его близких аналогов описаны в цикле из 4 работ с заголовком “What is so special about aerosol-OT” (“Что такого особенного в аэрозоле ОТ?”) [53–56]. А особенного в аэрозоле ОТ достаточно – растворим в неполярных органических растворителях (хорошо) и воде (хуже, но в достаточных количествах); популярный и во многих аспектах оптимальный стабилизатор для микроэмульсионного синтеза; может быть функционализирован различными группами. Но в данном обзоре внимание будет уделяться в первую очередь его заряжающей способности.

Коммерческий аэрозоль ОТ представляет собой натриевую соль. Однако при помощи, например, катионообменной экстракции, можно заменить натрий на другой катион с большим размером или зарядом [57]. В некоторых работах встречаются $\text{Ca}(\text{AOT})_2$ [58], AgAOT [59], $\text{Cu}(\text{AOT})_2$ [60, 61] и другие соли [62, 63]. Поэтому, чтобы исключить возможное неверное трактование, в дальнейшем под АОТ будет подразумеваться остаток бис-2-(этил-

гексил)сульфоянтарной кислоты. А натриевая соль будет обозначаться как NaAOT.

Как правило, для придания наночастицам измеримых значений дзета-потенциала используются достаточно высокие концентрации ПАВ. Под высокой концентрацией ПАВ будет подразумеваться диапазон концентраций, которые обычно используются для микроэмульсионного способа получения высокодисперсных частиц или достаточно близкий к ним. Другими словами, такой диапазон концентраций, в котором концентрация ПАВ, находящегося в молекулярной форме, пренебрежимо мала. Диапазон концентраций ПАВ ниже или на уровне ККМ, в котором обратные мицеллы либо отсутствуют вовсе, либо концентрации ПАВ, находящихся в молекулярной и агрегированной форме, достаточно близки, практически не рассматривается. Область низких концентраций NaAOT рассмотрена в работе [64]. В качестве среды использовалась смесь гексадекана и хлороформа (диэлектрическая проницаемость от 2 до 4.8). В системах с высоким содержанием хлороформа обнаружены значения электрофоретической подвижности, соответствующие величинам дзета-потенциала до 100 мВ. Диффузионно-ориентированная ЯМР-спектроскопия показала, что при концентрации в 0.25 мМ в хлороформе NaAOT присутствует в молекулярной форме. По мнению авторов, носителями заряда в данной системе выступают сольватированные ионы AOT^- и $(\text{Na}_2\text{AOT})^+$. В качестве подтверждения данной гипотезы показана линейная зависимость электропроводности растворов NaAOT от концентрации в диапазоне 0.1–0.5 мМ.



$$[(\text{Na}_2\text{AOT})_{\text{solv}}^+] = [(\text{AOT})_{\text{solv}}^-] = C_{\text{NaAOT}} \sqrt{K} \quad (9)$$

Квадратные скобки означают концентрацию соответствующих ионов, K – константу реакции (8).

Хлороформ более полярный растворитель, нежели предельные углеводороды; длина Бьеррума при стандартных условиях составляет около 12 нм. С учетом размера молекулы NaAOT, толщина сольватационного слоя должна составлять не менее 5 нм, что представляется вполне достижимой величиной.

Более типичный диапазон концентраций NaAOT, используемый для исследования электрокинетических явлений в неполярных средах – десятки или сотни мМ. По мнению ряда исследователей, механизм возникновения заряженных мицелл NaAOT связан с флуктуационными обменными процессами [65]. За счет способности NaAOT к диссоциации содержащее полярной полости фактически представляет собой раствор электролита. Сама обратная мицелла является довольно лабильным агрегатом, способным к межмицелляр-

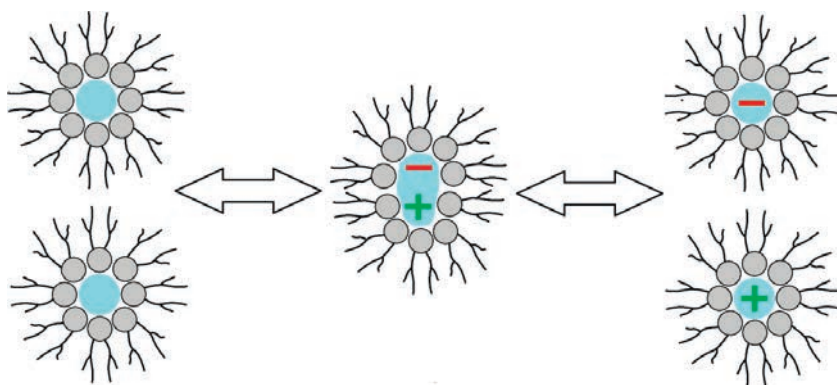


Рис. 2. Схема возникновения и стабилизации заряженных мицелл в микроэмульсиях NaAOT.

ному обмену (эта способность проявляется в эффекте солюбилизации и активно используется при мицеллярном синтезе наночастиц). Соответственно, за счет флуктуационных колебаний электролитного состава полярной полости часть мицелл в определенный момент времени может иметь неравное число катионов и анионов. Схематически процесс изображен на рис. 2. Измерив электропроводность раствора ПАВ, зная его концентрацию и числа агрегации мицелл, можно легко оценить число заряженных мицелл. Соответствующие расчеты для раствора NaAOT в додекане представлены в работе [52]. В диапазоне концентраций 3–200 мМ доля заряженных мицелл составляла около 1.2×10^{-5} . Зависимость от концентрации отсутствовала.

Обычно NaAOT используется как заряжающая добавка для коммерческих образцов высокодисперсных частиц, например оксида кремния [45] или полиметилметакрилата [66]. Встречаются отдельные работы, в которых NaAOT использован как нанореактор, позволяющий получать заряженные наночастицы металлов [42, 44], оксида кремния [67]. Полученные значения электрофоретической подвижности довольно близки.

3.2. Цирконил 2-этилгексонат

Вторым по популярности анионным заряжающим ПАВ является цирконил 2-этилгексонат (обычно обозначается как $ZrO(Oct)_2$). И по популярности он существенно уступает не только NaAOT, но и всем неионным ПАВ, которые будут обсуждаться далее. Его структура довольно близка к NaAOT, механизм действия как заряжающего агента аналогичен. В работе [45] $ZrO(Oct)_2$ использовался для заряжения наночастиц оксида кремния наряду с NaAOT и неионным OLOA 11000 (более детально будет обсуждаться в главе 4.1). Авторы отмечают, что характер влияния каждого из ПАВ на электрофоретическую подвижность довольно близок. При низких концентрациях на-

ночастицы не заряжены по причине отсутствия достаточного количества мицелл для стабилизации противоионов.

4. СТАБИЛИЗАЦИЯ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ НЕИОННЫМИ ПАВ

Сам по себе термин “неионные заряжающие ПАВ” вполне способен вызвать диссонанс у читателя. Это действительно похоже на некий оксюморон – зарядение частицы подразумевает формирование ионов, а неионная природа ПАВ, напротив, подразумевает их отсутствие. Однако работы, посвященные контролю электрокинетического потенциала наночастиц в неполярных средах при помощи неионных ПАВ, также присутствуют, притом в сопоставимом объеме. Наиболее распространены два типа неионных заряжающих ПАВ – эфиры сорбитола и жирных кислот (торговая марка Span) и полиизобутиленсукцинимиды (торговая марка OLOA). Часто в литературе можно встретить аббревиатуры PIBS или PIBSI (в дальнейшем для полиизобутиленсукцинимиды будет использоваться аббревиатура PIBSI, так как в публикациях встречаются не только коммерческие ПАВ под торговой маркой OLOA, но и синтезируемые авторами [68, 69]). Для данных ПАВ будет рассматриваться только область концентраций выше ККМ. В работе [65] можно обратить внимание, что PIBSI имеют даже более высокие константы диспропорционирования, в сравнении с анионным NaAOT, в до-мицеллярной области концентраций достаточного для детектирования электрокинетических явлений содержания заряженных частиц не образуется. Хотя и в мицеллярной области концентраций их существование тоже не особо очевидно.

4.1. Полиизобутиленсукцинимиды

Первые примеры исследования влияния добавок неионных заряжающих ПАВ на стабильность

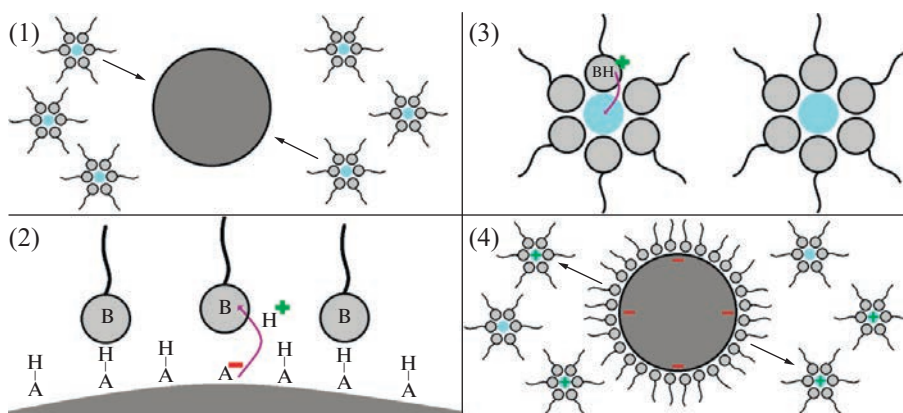


Рис. 3. Схематическое изображение модели стабилизации заряженных частиц в микроэмульсиях “основных” неионных ПАВ, предложенная Фоуксом [70]. Стадии процесса: (1) адсорбция обратных мицелл на частице дисперсной фазы; (2) перенос носителя заряда (в данном случае иона H^+ как наиболее простого и распространенного) с локализованных на поверхности частицы дисперсной фазы функциональных групп $A-H$ (“Acid”), обладающих кислыми свойствами, на функциональные группы B (“Base”) молекул ПАВ, обладающих основными свойствами; (3) стабилизация носителя заряда полярной полостью обратной мицеллы; (4) десорбция заряженных обратных мицелл с частиц дисперсной фазы.

коллоидных систем с неполярной дисперсионной средой были опубликованы в 80-х годах. Авторы работы [70] использовали ПАВ с торговым названием OLOA 1200 (раствор PIBSI в минеральном масле, 1 : 1 по массе) для стабилизации частиц сажи в додекане. Значения дзета-потенциала частиц достигали более -100 мВ. В этой же работе предложен механизм, как неионный PIBSI может зарядить частицы. Более поздние работы [23, 46, 71] при описании “зарядения” частиц неионными ПАВ, как правило, руководствуются именно этим механизмом, предложенным Фоуксом (F.M. Fowkes) с соавт. [70, 72, 73].

Механизм основан на кислотно-основном взаимодействии, для PIBSI обычно используют термин “основный” ПАВ [74]. По гипотезе Фоукса стадии формирования заряженных частиц в коллоидах, стабилизированных PIBSI, следующие:

- 1) адсорбция мицелл на частицах дисперсной фазы;
- 2) диссоциация функциональных групп на поверхности частиц дисперсной фазы или десорбция ионизуемых частиц с поверхности частиц дисперсной фазы;
- 3) трансфер носителя заряда и его стабилизация функциональными группами ПАВ в полярной полости обратной мицеллы;
- 4) десорбция мицелл в виде стерически стабилизированных ионов.

Схематически данный механизм проиллюстрирован на рис. 3 для случая “основного” заряжающего ПАВ типа PIBSI. Сложность данного механизма заключается в том, что эффективность зарядения частиц дисперсной фазы определяется не только свойствами самого ПАВ и наличием

определенных функциональных групп, способных к стабилизации ионов, но и химией поверхности самих частиц дисперсной фазы. Поэтому наиболее популярные объекты “для зарядения” — частицы оксидов кремния или титана, природа возникновения поверхностного заряда для которых хорошо изучена. Взаимодействие кислых силанольных групп на поверхности частицы оксида кремния и основных амино-групп, входящих в состав PIBSI, обеспечивают высокие значения дзета-потенциала частиц [34, 75].

Также следует отметить, что эффективность неионных ПАВ как заряжающих агентов как минимум не уступает ионным. В работе [76] отмечено, что для OLOA 1200 численная доля заряженных мицелл очень высока (около 0.017) и может даже превосходить таковую для случая NaAOT.

4.2. Эфиры сорбитола и жирных кислот

Наверное, почти так же часто, как и NaAOT, в статьях, посвященных стабилизации заряженных частиц в неводных средах, можно встретить такой ПАВ, как Span 80 (сорбитан моноолеат). Он обсуждается после PIBSI не по причине меньшей популярности, а по причине более поздних работ, посвященных данному ПАВ. Так же, как и NaAOT, Span 80 может использоваться одновременно как заряжающий агент и стабилизатор при синтезе наночастиц [77, 78]. Дзета-потенциал наночастиц серебра, стабилизированных Span 80, составлял около $+30$ мВ. На данный момент коммерчески доступна весьма широкая линейка эфиров сорбитола разных производителей, что и обуславливает их популярность и большое количество работ, опубликованных за последние десятилетия. Под торговой

маркой Span выпускаются: лаурат (Span 20), пальминат (Span 40), стеарат (Span 60), тристеарат (Span 65), триолеат (Span 85) и другие. И все это так называемое “семейство Span” (выражение “Span family” можно встретить, например, в работах [16, 79]) является заряжающими ПАВ, в большей или меньшей степени [80]. В ряде работ эти ПАВ называют “кислотными” [71, 81] (в противоположность “основным” PIBSI). Соответственно, предполагаемый механизм действия также кислотно-основной, только в качестве кислоты выступает ПАВ, а в качестве основания — частицы дисперсной фазы.

В качестве подтверждения кислотно-основного механизма можно привести исследование группы профессора Берга. В работе [46] приводится сравнение значений дзета-потенциала функционализированных наночастиц оксида кремния при использовании в качестве заряжающих агентов Span 80 и OLOA 11000 (дисперсия PIBSI с молекулярной массой около 1.2 кДа в минеральном масле [82]). Для придания поверхности наночастиц кислотных свойств они были функционализированы 3-глицидоксипропилтриметоксисилоном, а для придания основных свойств — аминопропилтриэтоксисилоном. Оба ПАВ заряжали частицы как с “кислой”, так и с “основной” поверхностью. Но Span 80 эффективнее заряжал основные частицы (+93 против +27 мВ), а OLOA 11000 — напротив, кислые (–77 против –19 мВ). В более поздней работе [74] этой группы также отмечена важность рассмотрения химии поверхности частиц дисперсной фазы. В предыдущих работах при использовании OLOA 11000 авторами были получены только отрицательно заряженные частицы. В данной работе авторы исследовали оксиды кремния, титана, цинка, алюминия и магния. И в случае оксида магния были получены положительно заряженные частицы. Оксид магния обладает наиболее выраженными основными свойствами и, видимо, в данном случае полиимид OLOA 11000 выступает не как основание, а как кислота. При этом авторы отмечают, что предложенный механизм до конца не понятен и требует уточнения.

4.3. Нетипичные примеры стабилизации заряженных частиц

Первый пример электрокинетических явлений в органозолях, стабилизированных оксидируемыми ПАВ, представлен в работе [83]. Этоксилаты относятся к неионным ПАВ, соответственно, не обладают способностью к диссоциации. Кислотно-основные свойства этоксилатов в литературе также не обсуждаются. Соответственно, описанные ранее механизмы стабилизации заряженных частиц для обратных микроэмульсий, стабилизированных этоксилатами, неприменимы. Авторы сделали предположение, что роль носителя

заряда в таких системах отводится примесным ионам хлора. Наличие значительного количества хлора показано как качественно, реакцией с нитратом серебра, так и полуколичественно, методом синхронного термического анализа с масс-спектрометрическим детектированием уходящих газов.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной обзорной работе рассмотрены основные механизмы стабилизации заряженных частиц поверхностно-активными веществами в средах с низкой диэлектрической проницаемостью, имеющие значение для важных областей науки и техники. Рассмотрены основные типы популярных заряжающих ПАВ и отмечена их довольно близкая эффективность. Для анионных ПАВ описанный в научной литературе механизм возникновения, стабилизации и транспорта заряда автору данного обзора представляется логичным и понятным, в основном по причине его простоты. В случае неионных ПАВ в качестве возможного механизма в литературе предлагается кислотно-основное взаимодействие. Хотя в ряде работ, опубликованных в авторитетных изданиях, представлены эксперименты, хорошо соответствующие данной концепции, назвать ее однозначной автор данной работы не возьмется. Сложность данной модели обусловлена тем, что электрокинетические явления в подобных системах определяются не только химией самих ПАВ, но и химией поверхности частиц дисперсной фазы. А она далеко не всегда бывает проста и понятна. Поэтому стабилизация заряженных частиц неионными ПАВ в средах с диэлектрической проницаемостью около 2 представляется на данный момент недостаточно изученной областью коллоидной химии, как с точки зрения теоретических представлений, так и с точки зрения их экспериментального подтверждения, особенно с учетом новых результатов [83] и результатов, которые до конца не понятны и требуют уточнения [74, 83].

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 22-73-00144).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mer V.K., Downes H.C. Indicator studies of acids and bases in benzene // Chem. Rev. 1933. V. 13. № 1. P. 47–60.
<https://doi.org/10.1021/cr60044a004>

2. *Fuoss R.M.* Properties of electrolytic solutions // *Chemical Reviews*. 1935. V. 17. № 1. P. 27–42. <https://doi.org/10.1021/cr60056a002>
3. *Mer V.K., Downes H.C.* Acidity in non-aqueous solvents. Conductimetric and electrometric titrations of acids and bases in benzene // *Journal of the American Chemical Society*. 1931. V. 53. № 3. P. 888–896. <https://doi.org/10.1021/ja01354a009>
4. *Mer V.K., Downes H.C.* Indicator studies of acids and bases in benzene // *Journal of the American Chemical Society*. 1933. V. 55. № 5. P. 1840–1864. <https://doi.org/10.1021/ja01332a010>
5. *Strong L.E., Kraus C.A.* Properties of electrolytic solutions. XLV. Conductance of some salts in benzene at higher concentrations // *Journal of the American Chemical Society*. 1950. V. 72. № 1. P. 166–171. <https://doi.org/10.1021/ja01157a047>
6. *van der Minne J.L., Hermanie P.H.J.* Electrophoresis measurements in benzene-correlation with stability. I. Development of method // *Journal of Colloid Science*. 1952. V. 7. № 6. P. 600–615. [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(52\)90042-1](https://doi.org/10.1016/0095-8522(52)90042-1)
7. *Scher H., Shlesinger M.F., Bendler J.T.* Time-scale invariance in transport and relaxation // *Physics Today*. 1991. V. 44. № 1. P. 26–34. <https://doi.org/10.1063/1.881289>
8. *Beunis F., Strubbe F., Neyts K. et al.* Power-law transient charge transport in a nonpolar liquid // *Applied Physics Letters*. 2007. V. 90. № 18. P. 182103. <https://doi.org/10.1063/1.2734511>
9. *Matsubara Y., Matsushima S., Jones T.B.* Charge accumulation in an oil tank during loading operations // *Journal of Electrostatics*. 1997. V. 40. P. 191–197. [https://doi.org/10.1016/S0304-3886\(97\)00036-3](https://doi.org/10.1016/S0304-3886(97)00036-3)
10. *Perisse F., Vazquez J., Paillat T. et al.* Gasoline electrification: Moisture and temperature influence // *Journal of Electrostatics*. 2005. V. 63. № 6–10. P. 481–487. <https://doi.org/10.1016/j.elstat.2005.03.006>
11. *Sun K., Liu Q., Li X.* Simulation test on charge density and surface potential in an oil tank during filling operation // *Journal of Electrostatics*. 2009. V. 67. № 2–3. P. 340–341. <https://doi.org/10.1016/j.elstat.2009.01.043>
12. *Kim J., Anderson J.L., Garoff S. et al.* Ionic conduction and electrode polarization in a doped nonpolar liquid // *Langmuir*. 2006. V. 22. № 18. P. 7942. <https://doi.org/10.1021/la061883w>
13. *Patel M.N., Smith P.G., Kim J. et al.* Electrophoretic mobility of concentrated carbon black dispersions in a low-permittivity solvent by optical coherence tomography // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2010. V. 345. № 2. P. 194–199. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.01.055>
14. *Thwala J.M., Goodwin J.W., Mills P.D.* Electrokinetic studies of colloidal silica particles dispersed in non-aqueous media in the presence of a nonionic surfactant, dodecylhexaethylene glycol monoether (C₁₂E₆) // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2009. V. 335. № 1–3. P. 33–42. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.10.050>
15. *Novotny V.* Contributions of particles to electrical conductivity of colloids // *Colloids and Surfaces*. 1986. V. 21. P. 219–233. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(86\)80093-2](https://doi.org/10.1016/0166-6622(86)80093-2)
16. *Espinosa C.E., Guo Q., Singh V. et al.* Particle charging and charge screening in nonpolar dispersions with non-ionic surfactants // *Langmuir*. 2010. V. 26. № 22. P. 16941–16948. <https://doi.org/10.1021/la1033965>
17. *Zhang Z., Wang Y., Chen Q. et al.* Application of high potential electrophoretic particles modified with high ionization mono ionic liquid for electrophoretic displays // *Micromachines*. 2022. V. 13. № 8. P. 1235. <https://doi.org/10.3390/mi13081235>
18. *Gao A., Cao M., Yan J. et al.* Research on electrophoretic display ink and its microencapsulation // *Lecture Notes in Electrical Engineering*. 2019. V. 543. P. 788–793. https://doi.org/10.1007/978-981-13-3663-8_106
19. *Morrison I.D.* Electrical charges in nonaqueous media // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1993. V. 71. № 1. P. 1–37. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(93\)80026-B](https://doi.org/10.1016/0927-7757(93)80026-B)
20. *Fertig D., Sarkadi Z., Valiskó M. et al.* Scaling for rectification of bipolar nanopores as a function of a modified Dukhin number: The case of 1 : 1 electrolytes // *Molecular Simulation*. 2022. V. 48. № 1. P. 43–56. <https://doi.org/10.1080/08927022.2021.1939330>
21. *Vaitheeswaran S., Reddy G., Thirumalai D.* Water-mediated interactions between hydrophobic and ionic species in cylindrical nanopores // *Journal of Chemical Physics*. 2009. V. 130. № 9. P. 094502. <https://doi.org/10.1063/1.3080720>
22. *Prieve D.C., Yezer B.A., Khair A.S. et al.* Formation of charge carriers in liquids // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2017. V. 244. P. 21–35. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.11.004>
23. *Smith G.N., Eastoe J.* Controlling colloid charge in nonpolar liquids with surfactants // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013. V. 15. № 2. P. 424–439. <https://doi.org/10.1039/c2cp42625k>
24. *Varela L., Andraus S., Trizac E. et al.* Relaxation dynamics of two interacting electrical double-layers in a 1D Coulomb system // *Journal of Physics Condensed Matter*. 2021. V. 33. № 39. P. 394001. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ac1237>
25. *Eyvazi N., Biagooi M., Nedaaee Oskoei S.E.* Molecular dynamics investigation of charging process in polyelectrolyte-based supercapacitors // *Scientific Reports*. 2022. V. 12. № 1. P. 1098. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-04837-4>
26. *Dukhin A.S., Goetz P.J.* How non-ionic “electrically neutral” surfactants enhance electrical conductivity and ion stability in non-polar liquids // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2006. V. 588. № 1. P. 44–50. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2005.12.001>
27. *Peri J.B.* The state of solution of aerosol OT in non-aqueous solvents // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1969. V. 29. № 1. P. 6–15. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(69\)90340-3](https://doi.org/10.1016/0021-9797(69)90340-3)
28. *Kotlarchyk M., Chen S.H., Huang J.S. et al.* Structure of three-component microemulsions in the critical region determined by small-angle neutron scattering // *Physical Review A*. 1984. V. 29. № 4. P. 2054–2069. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.29.2054>

29. *Kotlarchyk M., Huang J.S., Chen S.H.* Structure of AOT reversed micelles determined by small-angle neutron scattering // *Journal of Physical Chemistry*. 1985. V. 89. № 20. P. 4382–4386.
<https://doi.org/10.1021/j100266a046>
30. *Zhang J., Bright F.V.* Nanosecond reorganization of water within the interior of reversed micelles revealed by frequency-domain fluorescence spectroscopy // *Journal of Physical Chemistry*. 1991. V. 95. № 20. P. 7900–7907.
<https://doi.org/10.1021/j100173a064>
31. *Eicke H.-F., Christen H.* Is water critical to the formation of micelles in apolar media?? // *Helvetica Chimica Acta*. 1978. V. 61. № 6. P. 2258–2263.
<https://doi.org/10.1002/hlca.19780610631>
32. *Fowkes F.M., Lloyd T.B., Chen W.-J. et al.* Zeta-potentials and heats of adsorption of charge-control agents on liquid toners // *Proc. SPIE 1253. Hard Copy and Printing Materials, Media, and Processes*. 1990. V. 1253. P. 52–62.
<https://doi.org/10.1117/12.19840>
33. *Birkett K.L., Gregory P.* Metal complex dyes as charge control agents // *Dyes and Pigments*. 1986. V. 7. № 5. P. 341–350.
[https://doi.org/10.1016/0143-7208\(86\)80002-X](https://doi.org/10.1016/0143-7208(86)80002-X)
34. *Strubbe F., Beunis F., Neyts K.* Detection of elementary charges on colloidal particles // *Physical Review Letters*. 2008. V. 100. № 21. P. 218301.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.218301>
35. *Hogg R., Healy T.W., Fuerstenau D.W.* Mutual coagulation of colloidal dispersions // *Transactions of the Faraday Society*. 1966. V. 62. № 615. P. 1638–1651.
<https://doi.org/10.1039/tf9666201638>
36. *Haoping W., Jun J., Blum L.* Improvement on the Derjaguin's method for the interaction of spherical particles // *Colloid and Polymer Science*. 1995. V. 273. № 4. P. 359–363.
<https://doi.org/10.1007/BF00652350>
37. *Bowen R.W., Filippov A.N., Sharif A.O. et al.* Model of the interaction between a charged particle and a pore in a charged membrane surface // *Advances in Colloid and Interface Science*. 1999. V. 81. № 1. P. 35–72.
[https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(99\)00004-4](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(99)00004-4)
38. *Sun J., Velamakanni B.V., Gerberich W.W. et al.* Aqueous latex/ceramic nanoparticle dispersions: Colloidal stability and coating properties // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2004. V. 280. № 2. P. 387–399.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.014>
39. *Bulavchenko A.I., Popovetskiy P.S.* Structure of adsorption layer of silver nanoparticles in sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate solutions in *n*-decane as observed by photon-correlation spectroscopy and nonaqueous electrophoresis // *Langmuir*. 2014. V. 30. № 43. P. 12729–12735.
<https://doi.org/10.1021/la5004935>
40. *Brown M.A., Abbas Z., Kleibert A. et al.* Determination of surface potential and electrical double-layer structure at the aqueous electrolyte-nanoparticle interface // *Physical Review X*. 2016. V. 6. № 1. P. 011007.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevX.6.011007>
41. *Dukhin A.S., van de Ven T.G.M.* Electrokinetic characterization of polydisperse colloidal particles // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1994. V. 165. № 1. P. 9–18.
<https://doi.org/10.1006/jcis.1994.1200>
42. *Bulavchenko A.I., Pletnev D.N.* Electrophoretic concentration of nanoparticles of gold in reversed micellar solutions of AOT // *Journal of Physical Chemistry C*. 2008. V. 112. № 42. P. 16365–16369.
<https://doi.org/10.1021/jp805268w>
43. *Strubbe F., Beunis F., Neyts K.* Determination of the effective charge of individual colloidal particles // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2006. V. 301. № 1. P. 302–309.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.04.034>
44. *Bulavchenko A.I., Popovetskiy P.S.* Electrokinetic potential of nanoparticles in reverse AOT micelles: Photometric determination and role in the processes of heterocoagulation, separation, and concentration // *Langmuir*. 2010. V. 26. № 2. P. 736–742.
<https://doi.org/10.1021/la903583r>
45. *Poovarodom S., Poovarodom S., Berg J.C.* Effect of alkyl functionalization on charging of colloidal silica in apolar media // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2010. V. 351. № 2. P. 415–420.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.07.058>
46. *Poovarodom S., Berg J.C.* Effect of particle and surfactant acid-base properties on charging of colloids in apolar media // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2010. V. 346. № 2. P. 370–377.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.03.012>
47. *Tscharnutter W.W., McNeil-Watson F., Fairhurst D.* A new instrument for the measurement of very small electrophoretic mobilities using phase analysis light scattering // *ACS Symposium Series*. 1998. V. 693. P. 327–340.
<https://doi.org/10.1021/bk-1998-0693.ch023>
48. *Thomas J.C., Crosby B.J., Keir R.I. et al.* Observation of field-dependent electrophoretic mobility with phase analysis light scattering (PALS) // *Langmuir*. 2002. V. 18. № 11. P. 4243–4247.
<https://doi.org/10.1021/la011758e>
49. *Vinogradova O.I., Silkina E.F., Asmolov E.S.* Transport of ions in hydrophobic nanotubes // *Physics of Fluids*. 2022. V. 34. № 12. P. 122003.
<https://doi.org/10.1063/5.0131440>
50. *Sainis S.K., Merrill J.W., Dufresne E.R.* Electrostatic interactions of colloidal particles at vanishing ionic strength // *Langmuir*. 2008. V. 24. № 23. P. 13334–13337.
<https://doi.org/10.1021/la8024606>
51. *Park J.K., Ryu J.C., Kim W.K. et al.* Effect of electric field on electrical conductivity of dielectric liquids mixed with polar additives: DC conductivity // *Journal of Physical Chemistry B*. 2009. V. 113. № 36. P. 12271–12276.
<https://doi.org/10.1021/jp9015189>
52. *Hsu M.F., Dufresne E.R., Weitz D.A.* Charge stabilization in nonpolar solvents // *Langmuir*. 2005. V. 21. № 11. P. 4881–4887.
<https://doi.org/10.1021/la046751m>
53. *Nave S., Eastoe J., Penfold J.* What is so special about aerosol-OT? 1. Aqueous systems // *Langmuir*. 2000. V. 16. № 23. P. 8733–8740.
<https://doi.org/10.1021/la000341q>
54. *Nave S., Eastoe J., Heenan R.K. et al.* What is so special about aerosol-OT? 2. Microemulsion systems // *Langmuir*. 2000. V. 16. № 23. P. 8741–8748.
<https://doi.org/10.1021/la000342i>

55. Nave S., Eastoe J., Heenan R.K. et al. What is so special about aerosol-OT? Part III – Glutaconate versus sulfosuccinate headgroups and oil–water interfacial tensions // *Langmuir*. 2002. V. 18. № 5. P. 1505–1510. <https://doi.org/10.1021/la015564a>
56. Nave S., Paul A., Eastoe J. et al. What is so special about aerosol-OT? Part IV. Phenyl-tipped surfactants // *Langmuir*. 2005. V. 21. № 22. P. 10021–10027. <https://doi.org/10.1021/la050767a>
57. Bulavchenko A.I., Podlipskaya T.Y., Demidova M.G. et al. The formation of Me(AOT)_n micelles as nanoreactors, crystallizers, and charging agents: Cation-exchange solvent extraction versus direct injection solubilization // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 2020. V. 38. № 4. P. 455–471. <https://doi.org/10.1080/07366299.2020.1733747>
58. Fioretto D., Freda M., Mannaioli S. et al. Infrared and dielectric study of Ca(AOT)₂ reverse micelles // *Journal of Physical Chemistry B*. 1999. V. 103. № 14. P. 2631–2635. <https://doi.org/10.1021/jp9837028>
59. Petit C., Lixon P., Pileni M.P. In situ synthesis of silver nanocluster in AOT reverse micelles // *Journal of Physical Chemistry*. 1993. V. 97. № 49. P. 12974–12983. <https://doi.org/10.1021/j100151a054>
60. Lisiecki I., André P., Filankembo A. et al. Mesostuctured fluids. 1. Cu(AOT)₂–H₂O–isooctane in oil rich regions // *Journal of Physical Chemistry B*. 1999. V. 103. № 43. P. 9168–9175. <https://doi.org/10.1021/jp991242s>
61. Tanori J., Gulik-Krzywicki T., Pileni M.P. Phase diagram of copper(II) bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate, Cu(AOT)₂–isooctane–water // *Langmuir*. 1997. V. 13. № 4. P. 632–638. <https://doi.org/10.1021/la960427c>
62. Smith G.N., Brown P., James C. et al. The effects of counterion exchange on charge stabilization for anionic surfactants in nonpolar solvents // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2016. V. 465. P. 316–322. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.11.062>
63. Eastoe J., Fragneto G., Robinson B.H. et al. Variation of surfactant counterion and its effect on the structure and properties of aerosol-OT-based water-in-oil microemulsions // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 1992. V. 88. № 3. P. 461–471. <https://doi.org/10.1039/FT9928800461>
64. Bulavchenko A.I., Shaparenko N.O., Kompan'kov N.B. et al. The formation of free ions and electrophoretic mobility of Ag and Au nanoparticles in *n*-hexadecane-chloroform mixtures at low concentrations of AOT // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2020. V. 22. № 26. P. 14671–14681. <https://doi.org/10.1039/d0cp02153a>
65. Strubbe F., Neyts K. Charge transport by inverse micelles in non-polar media // *Journal of Physics Condensed Matter*. 2017. V. 29. № 45. P. 453003. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa8bf6>
66. Park E., Lee S., Lee H. et al. Full-color electrophoretic display using charged colloidal arrays of core–shell microspheres with enhanced color tunability in non-polar medium // *Advanced Optical Materials*. 2021. V. 9. № 21. P. 2100833. <https://doi.org/10.1002/adom.202100833>
67. Shaparenko N.O., Beketova D.I., Demidova M.G. et al. Regulation of the charge and hydrodynamic diameter of silica nanoparticles in AOT microemulsions // *Colloid Journal*. 2019. V. 81. № 1. P. 43–49. <https://doi.org/10.1134/S1061933X19010101>
68. Lee J. Charge carriers created by interaction of a non-ionic surfactant with water in a nonpolar medium // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2018. V. 554. P. 211–217. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.06.050>
69. Parent M.E., Yang J., Jeon Y. et al. Influence of surfactant structure on reverse micelle size and charge for nonpolar electrophoretic inks // *Langmuir*. 2011. V. 27. № 19. P. 11845–11851. <https://doi.org/10.1021/la202660d>
70. Pugh R.J., Matsunaga T., Fowkes F.M. The dispersibility and stability of carbon black in media of low dielectric constant. 1. Electrostatic and steric contribution to colloidal stability // *Colloids and Surfaces*. 1983. V. 7. № 3. P. 183–207. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(83\)80046-8](https://doi.org/10.1016/0166-6622(83)80046-8)
71. Gacek M.M., Berg J.C. Effect of synergists on organic pigment particle charging in apolar media // *Electrophoresis*. 2014. V. 35. № 12–13. P. 1766–1772. <https://doi.org/10.1002/elps.201300593>
72. Pugh R.J., Fowkes F.M. The dispersibility and stability of carbon black in media of low dielectric constant. 2. Sedimentation volume of concentrated dispersions, adsorption and surface calorimetry studies // *Colloids and Surfaces*. 1984. V. 9. № 1. P. 33–46. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(84\)80140-7](https://doi.org/10.1016/0166-6622(84)80140-7)
73. Pugh R.J., Fowkes F.M. The dispersibility and stability of coal particles in hydrocarbon media with a polyisobutene succinamide dispersing agent // *Colloids and Surfaces*. 1984. V. 11. № 3–4. P. 423–427. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(84\)80295-4](https://doi.org/10.1016/0166-6622(84)80295-4)
74. Gacek M.M., Berg J.C. Investigation of surfactant mediated acid-base charging of mineral oxide particles dispersed in apolar systems // *Langmuir*. 2012. V. 28. № 51. P. 17841–17845. <https://doi.org/10.1021/la303943k>
75. Singh H., Ray D., Kumar S. et al. Probing the adsorption of nonionic micelles on different-sized nanoparticles by scattering techniques // *Physical Review E*. 2020. V. 102. № 6. P. 062601. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.102.062601>
76. Beunis F., Strubbe F., Marescaux M. et al. Micellization and adsorption of surfactant in a nonpolar liquid in micrometer scale geometries // *Applied Physics Letters*. 2010. V. 97. № 18. P. 2008–2011. <https://doi.org/10.1063/1.3503968>
77. Popovetskiy P.S. Synthesis and characterization of silver nanoparticles in reverse micelles of nonionic surfactants and in their mixed micelles with AOT // *Colloid Journal*. 2020. V. 82. № 2. P. 144–151. <https://doi.org/10.1134/S1061933X2002009X>
78. Popovetskiy P.S., Kolodin A.N., Maximovskiy E.A. et al. Electrophoretic concentration and production of conductive coatings from silver nanoparticles stabilized with non-ionic surfactant Span 80 // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2021. V. 625. P. 126961. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126961>

79. *Varshosaz J., Pardakhty A., Hajhashemi V.I. et al.* Development and physical characterization of sorbitan monoester niosomes for insulin oral delivery // *Drug Delivery: Journal of Delivery and Targeting of Therapeutic Agents*. 2003. V. 10. № 4. P. 251–262. https://doi.org/10.1080/drd_10_4_251
80. *Gacek M.M., Berg J.C.* Effect of surfactant hydrophile-lipophile balance (HLB) value on mineral oxide charging in apolar media // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2015. V. 449. P. 192–197. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.11.075>
81. *Ponto B.S., Berg J.C.* Nanoparticle charging with mixed reverse micelles in apolar media // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2020. V. 586. P. 124275. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124275>
82. *Yezer B.A., Khair A.S., Sides P.J. et al.* Use of electrochemical impedance spectroscopy to determine double-layer capacitance in doped nonpolar liquids // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2015. V. 449. P. 2–12. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.08.052>
83. *Popovetskiy P., Kasyanov A., Maximovskiy E. et al.* Electrophoretic mobility of silver nanoparticles stabilized with nonionic surfactant Ecosurf SA4: Origin of charged particles, concentration by electrophoresis and production of conductive coatings // *Journal of Molecular Liquids*. 2023. V. 374. P. 121273. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121273>

УДК 544.032.7

МОДИФИКАЦИЯ “ПРАВИЛА СТЕФАНА” ДЛЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ

© 2023 г. В. А. Севрюгин¹, *, В. Д. Скирда¹¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, Кремлевская ул., 18, Казань, 420008 Россия

*e-mail: ssevriugin@mail.ru

Поступила в редакцию 17.05.2023 г.

После доработки 23.07.2023 г.

Принята к публикации 23.07.2023 г.

Предложена модификация правила Стефана для коэффициентов поверхностного натяжения жидкостей, заключающаяся в выборе самой жидкости как системы сравнения по отношению к ее поверхности. Получено выражение для коэффициента поверхностного натяжения, которое использовано для интерпретации их температурных зависимостей для ряда молекулярных жидкостей с различными физико-химическими свойствами.

Ключевые слова: поверхностное натяжение, Правило Стефана

DOI: 10.31857/S0023291223600372, **EDN:** IENGYQ

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на кажущуюся обыденность проявлений поверхностного натяжения жидкостей, формирование физического понимания и физического описания многообразия особенностей этого явления сохраняет свою актуальность. В частности, в современной научной литературе активно обсуждаются вопросы, связанные с температурными [1] и концентрационными [2] зависимостями коэффициентов поверхностного натяжения в смесях и растворах. Также остаются важными и во многом далекими от своего разрешения вопросы взаимосвязи поверхностного натяжения как явления с другими физико-химическими параметрами жидкостей [3]. В поисках путей решения этих проблем активно разрабатываются как различные математические модели и подходы [4], так и новые экспериментальные методы, а также способы исследования поверхностного натяжения [5, 6]. В то же время общепринятое термодинамическое определение явления поверхностного натяжения жидкости как наличие избытка свободной энергии частиц ее поверхности по отношению к частицам в объеме оказывается вполне достаточным для объяснения большого числа поверхностных явлений [7]. При этом коэффициент поверхностного натяжения

$\sigma = \left(\frac{dF_\delta}{dA_a} \right)_T$ определяется как удельная на единицу поверхности A_a избыточная свободная энергия F_δ поверхности. Полагая, что физическая поверхность A_a чистой жидкости содержит N_a частиц, избыток

свободной энергии F_δ можно определить как $F_\delta = \xi N_a$, где ξ — инкремент свободной энергии частицы поверхности. Отсюда коэффициент поверхностного натяжения σ может определяться соотношением:

$$\sigma = \frac{N_a}{A_a} \xi = n_a \xi, \quad (1)$$

где n_a — поверхностная плотность частиц. Представление коэффициента поверхностного натяжения в таком простом для восприятия виде реализуется в различных моделях молекулярных теорий поверхностного натяжения, исчерпывающий обзор которых представлен в [8], что побуждает к поиску эмпирических соотношений, связывающих коэффициент поверхностного натяжения σ с другими физическими свойствами жидкости [9]. Примером такого эмпирического соотношения

является выражение $\sigma = \lambda \frac{H_m}{V_m^{2/3} N_A^{1/3}}$, называемое “Правилем Стефана” [10, 11]. В этом выражении: V_m — мольный объем жидкости, H_m — ее мольная энтальпия парообразования; N_A — число Авогадро, $\lambda \sim \frac{z_a}{z_b}$ — параметр, который определяется координатными числами молекул на поверхности жидкости z_a и в ее объеме z_b . Поскольку величина

$\left(\frac{N_A}{V_m} \right)^{2/3}$ в правиле Стефана представляет величину плотности частиц на поверхности жидкости, а

$\lambda \frac{H_m}{N_A}$ — инкремент ξ их свободной энергии, правило Стефана вполне соответствует выше записанному выражению (1). Хотя правило Стефана было сформулировано еще в конце 19 века, оно практически в неизменном виде используется и в настоящее время при интерпретации результатов исследований явлений поверхностного натяжения [12, 13]. То, что некоторая корреляция величин коэффициентов σ и энтальпий парообразования H_m жидкостей существует, показывает простое их сопоставление. Однако величины σ_r , рассчитанные в соответствии с правилом Стефана, и экспериментально определенные значения σ обнаруживают существенное различие (для воды $\frac{\sigma_r}{\sigma} \approx 2-3$ [11]). Заметим, что варьирование в разумных пределах величины подгоночного параметра λ не исправляет ситуацию. Причин такого расхождения действительных и расчетных величин, на наш взгляд, две.

Во-первых, это использование в качестве поверхностной плотности n_a величины $\left(\frac{N_A}{V_m}\right)^{\frac{2}{3}}$, которая, по сути, является поверхностной плотностью n_b некоторой физической поверхности A_b , расположенной в объеме жидкости. Однако существующие представления о поверхностном натяжении предполагают, что $n_a < n_b$.

Вторым и более существенным фактором является использование в качестве инкремента ξ свободной энергии величины $\lambda \frac{H_m}{N_A}$. Здесь энтальпия парообразования играет роль “базисной меры” величин ξ , определяемых в ее долях. Следовательно, системой сравнения для поверхности жидкости является насыщенный пар этой жидкости. Однако энтальпия парообразования является параметром фазового перехода (жидкость—насыщенный пар), а не параметром равновесного состояния жидкостей вдали от температур кипения. Более того, в ряде молекулярных теорий [8] поверхность жидкости рассматривается как ее “неавтономная фаза”. Отсюда выбор насыщенного пара в качестве системы сравнения неочевиден.

Из всего этого следует, что сделанные в правиле Стефана приближения можно рассматривать как начальные. В этой публикации мы представляем результаты некоторой модификации правила Стефана, позволившие более адекватно связать энергетические и структурные параметры равновесного состояния жидкости с ее коэффициентом поверхностного натяжения.

ПАРАМЕТРЫ ПРАВИЛА СТЕФАНА

В соответствии с выражением (1) и замечаниями, высказанными выше относительно правила Стефана, основными параметрами, определяющими не только величину коэффициента σ , но и само явление поверхностного натяжения, являются поверхностная плотность n_a и инкремент свободной энергии ξ молекул граничной поверхности A_a жидкости.

Поверхностная плотность n_a

Следуя методу Гиббса построения разделяющих поверхностей [14], аналогично физической граничной поверхности A_a жидкости, можно построить физическую поверхность A_b в ее объеме. Вполне очевидно, что в гомогенной жидкости положение поверхности A_b и ее форма не имеют значения. Как уже отмечалось, поверхностная плотность частиц в правиле Стефана, представленная

в виде $\left(\frac{N_A}{V_m}\right)^{\frac{2}{3}}$, по сути, и является плотностью n_b частиц физической поверхности A_b . В то же время

величину $\left(\frac{V_m}{N_A}\right)^{\frac{2}{3}} = \left(\frac{m}{\rho N_A}\right)^{\frac{2}{3}}$, где m — масса моля, а

ρ — плотность жидкости, следует рассматривать как эффективное сечение s_b тепловой подвижности молекул жидкости в ее объеме. Для молекул произвольной формы, отличной от сферической, стерические параметры подвижности молекул в объеме жидкости и на ее граничной поверхности A_a могут быть различны. В общем случае следует полагать, что эффективное сечение s_a молекул граничной поверхности A_a отличается от величины s_b поверхности A_b и, как следствие, $n_a \neq n_b$. Причиной этого различия являются как пространственная структура молекул, так и распределение по ее структурным элементам активных центров межмолекулярного взаимодействия. В объеме жидкости эти факторы эффективно в зависимости от температуры усредняются тепловым вращательным движением молекул. На граничной поверхности пространственное распределение межмолекулярного взаимодействия молекул смещает эффективность такого усреднения в сторону более высоких температур. Отсюда можно полагать, что различие величин s_a на граничной поверхности и s_b в объеме конкретно рассматриваемой жидкости полностью определяется интенсивностью тепловой подвижности молекул. Следовательно, можно полагать, что различие величин s_a и s_b в основном определяется температурой t жидкости. В рамках этого предположения различие величин $s_a(t)$ и $s_b(t)$ можно интерпретировать как различие их “коэффици-

ентов теплового расширения”, а различие величин $n_a(t) \sim \frac{1}{s_a(t)}$ и $n_b(t) \sim \frac{1}{s_b(t)}$ учесть введением поправочного к величине $n_b(t)$ множителя в виде $n_a(t) = n_b(t)(1 - \gamma t)$, где γ — малый, априори не определяемый параметр, равный нулю для сферически-симметричных молекул. Таким образом, используя для величины $n_b(t)$ соотношение $n_b(t) = \left(\frac{\rho(t)N_A}{m}\right)^{\frac{2}{3}}$, поверхностную плотность $n_a(t)$ молекул граничной поверхности A_a можно определить выражением $n_a(t) = \left(\frac{\rho(t)N_A}{m}\right)^{\frac{2}{3}}(1 - \gamma t)$.

Инкремент свободной энергии ξ

Во введении отмечалось, что выбор в качестве системы сравнения по отношению к граничной поверхности жидкости насыщенного пара этой жидкости не совсем корректен. Более логично в качестве такой системы использовать саму объемную жидкость.

В кинетической теории жидкости [15] процесс трансляционного скачка молекулы из одного временного равновесного положения в другое характеризуется как процесс обратимого разрыва межмолекулярных связей молекулы за счет энергии теплового движения. В этой теории вероятность трансляционного скачка молекулы, пропорциональная $\exp(-\varepsilon/kT)$, определяется величиной энергии активации ε , которая трактуется как величина избытка по сравнению со средним значением кинетической энергии молекулы жидкости, необходимого для разрыва ее межмолекулярных связей. При этом энергию активации ε можно рассматривать как разницу свободной энергии трансляционно возбужденного состояния и состояния временного равновесного межмолекулярного взаимодействия молекулы. Если полагать,

что величина инкремента $\xi = \frac{\sigma}{n_a}$ свободной энергии молекулы граничной поверхности жидкости определяется свободной энергией “нереализованных” ее межмолекулярных связей, то вполне логично связать величины ξ и ε соотношением $\xi = \alpha\varepsilon$.

В рамках этих предположений для коэффициента поверхностного натяжения жидкостей можно полагать выполнение выражения $\sigma = n_a\alpha\varepsilon$ или в развернутом виде как:

$$\sigma(t) = \left(\frac{\rho(t)N_A}{m}\right)^{\frac{2}{3}}(1 - \gamma t)\alpha\varepsilon. \quad (2)$$

Энергия активации ε трансляционного скачка молекулы жидкости может быть достаточно на-

дежно определена из температурной зависимости коэффициента самодиффузии D_s молекул, измеряемого в диффузионном эксперименте ядерного магнитного резонанса [16]. Температурная зависимость коэффициентов самодиффузии, получаемая в таком эксперименте, обычно интерпретируется в соответствии с выражением:

$$D_s(T) = D_0 \exp(-E/RT), \quad (3)$$

где D_0 — коэффициент самодиффузии при бесконечно большой температуре T , R — универсальная газовая постоянная, E — мольная энергия активации. Мольная энергия активации E и энергия активации трансляционного скачка единичной молекулы ε связаны очевидным соотношением $E = \varepsilon N_A$. Численное значение величины E обычно определяется из аппроксимации выражением (3) экспериментально получаемой температурной зависимости $D_s(T)$. Следует специально отметить, что в ряде случаев энергия активации самодиффузии оказывается некоторой функцией температуры. Так, для чистой воды температурная зависимость $D_s(T)$ в интервале температур от 0 до 100°C предполагает изменение энергии активации E в пределах от 20 до 16 кДж/моль. В небольшом интервале температур монотонное изменение энергии активации можно учесть, предполагая зависимость $E(t)$ в виде $E(t) \sim (1 + \beta_E t)$, где β_E — температурный коэффициент, величина которого определяется аппроксимацией температурной зависимости $D_s(T) = D_0 \exp(-E(T)/RT)$. Практика диффузионного эксперимента [16] показывает, что β_E может быть как больше, так и меньше нуля.

В табл. 1 представлены интервальные, соответствующие нашему диффузионному эксперименту, значения температуры t , энергии активации E и величин параметра β_E для ряда жидкостей. Значения коэффициентов самодиффузии этого ряда жидкостей при различных температурах представлены в работе [17].

СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Записав выражение (2) в виде:

$$\sigma(t) = \left(\frac{\rho(t)}{m}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{(1 - \gamma t)}{N_A^{1/3}} \alpha E(t), \quad (4)$$

можно по известным значениям плотности $\rho(t)$ жидкости и величинам энергии активации $E(t)$ трансляционной подвижности молекул проверить применимость этого выражения к аппроксимации температурных зависимостей $\sigma(t)$ коэффициентов поверхностного натяжения ряда молекулярных жидкостей. На рис. 1 показаны результаты такой аппроксимации для жидкостей различных физико-химических свойств. Значения коэффи-

Таблица 1. Величины параметров E , β_E , γ и α для ряда жидкостей

Жидкость	Температура, °C	E , кДж/моль	β_E	γ	α
Вода	0–90	19.54–16.0	–0.0027	0.00195	1/4.45
Циклогексан	30–90	14.14–13.8	–0.00035	0.0038	1/2.8
Бензол	0–100	13.14–13.0	–0.0001	0.0036	1/2.5
Ацетон	0–80	10.27–10.20	–0.00012	0.0029	1/1.95
Глицерин	0–60	52.2–51.6	–0.0002	0.00025	1/5.93
Метанол	0–90	19.13–21.1	0.00113	0.0026	1/6
Этанол	0–90	29.47–30.65	0.00045	0.0023	1/7.1
Толуол	0–90	8.23–7.24	–0.0012	0.0018	1/1.18
Уксусная кислота	20–95	6.58–4.76	–0.0034	0.0012	1/1.92
Хлороформ	10–70	8.74–8.20	–0.00104	0.0025	1/1.6

циентов поверхностного натяжения σ и объемных плотностей ρ при различных температурах жидкостей взяты из справочников [18, 19]. Как видим, соответствие рассчитанных и экспериментально определенных величин коэффициентов поверхностного натяжения рассмотренных жидкостей более чем удовлетворительное. Значения параметров γ и α выражения (4), полученных при аппроксимации, представлены в табл. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Параметры γ и α выражения (4), являясь при аппроксимации подгоночными, имеют вполне определенный физический смысл.

Смысл параметра γ понятен из выражения $n_a(t) = n_b(1 - \gamma t)$, которое было введено в качестве поправки к температурному коэффициенту плотности $n_b(t)$ поверхности A_b жидкости. То, что все представленные в табл. 1 значения γ больше нуля, соответствует общепринятому положению $n_a < n_b$. Среди приведенных значений γ выделяется своей малостью значение $\gamma = 0.00025$ для глицерина, что может рассматриваться как свидетельство почти сферической формы этих молекул. В рамках этой статьи невозможно провести какой-то обобщающий анализ величин параметра γ в попытке связать его величину со структурой граничной поверхности жидкости. Хотя, вполне очевидно, что величина γ связана как со структурными осо-

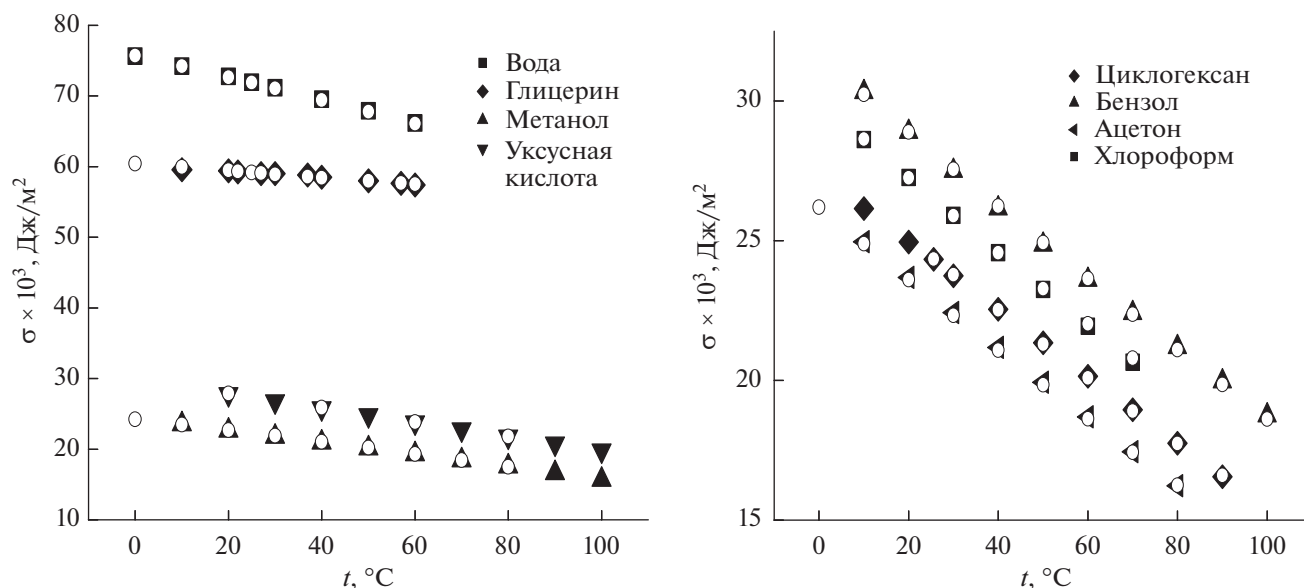


Рис. 1. Температурные зависимости измеренных (сплошные значки) и рассчитанных по выражению (4) (прозрачные значки) коэффициентов поверхностного натяжения ряда жидкостей.

бенностями молекул жидкости, так и с особенностями их межмолекулярного взаимодействия.

Более конкретные замечания можно высказать относительно величин параметра α , представленного в табл. 1 в виде отношения $\frac{1}{z}$.

Из выражения (4) следует, что избыток свободной энергии $\xi = \alpha \epsilon = \alpha \frac{E(t)}{N_A}$ поверхностных

молекул жидкости определяется как доля α избытка ϵ свободной энергии молекулы в ее трансляционном скачке. Если полагать z_b , как число разорванных в трансляционном скачке молекулы межмолекулярных связей, а z_a — число межмолекулярных связей молекулы на граничной поверхности жидкости, то разность $z_b - z_a$ есть число не реализованных межмолекулярных связей поверхностных молекул. Отсюда для величины α выражения (4) получаем соотношение

$\alpha = \frac{z_b - z_a}{z_b}$. Используя это соотношение и полагая

z_b равным координационному числу молекул в объеме жидкости, из полученных значений параметра α можно сделать оценку величин $z_a = z_b(1 - \alpha)$.

Так, принимая для молекул воды в ее объеме $z_b = 4$ и используя определенное нами значение $\alpha = 1/4.45$ для молекул поверхности воды, округляя до целочисленного значения, получаем $z_a = 3$. Если учесть пространственную тетраэдрическую ориентацию возможных водородных связей молекулы воды, можно полагать, что поверхностные молекулы воды, в отличие от молекул в ее объеме, имеют одну не реализованную водородную связь.

Аналогично, если для молекул глицерина полагать $z_b = 3$, что обусловлено тремя ОН-группами, то при определенной для поверхности глицерина $\alpha = 1/5.93$ получаем $z_a = 2.5$. Это позволяет предполагать, что молекулы глицерина на свободной поверхности имеют две полные межмолекулярные связи и одну лабильную.

Для таких жидкостей, как циклогексан, бензол, ацетон, уксусная кислота и хлороформ параметр $\alpha \approx 0.5$ и, следовательно, $z_a \approx \frac{1}{2} z_b$. Отсюда избыток свободной энергии молекул на поверхности этих жидкостей составляет практически половину энергии межмолекулярных связей молекул в их объеме. Это можно рассматривать как аргумент в пользу существующей простой трактовки ($\sigma \sim z_a/z_b \approx 0.5$) причины поверхностного натяжения. Однако в противовес такой упрощенной трактовке следует отметить, что для метанола и этанола определенные нами значения α малы и равны 0.167 и 0.141 соответственно. Такие значения α позволяют по-

лагать, что энергия взаимодействия молекул поверхности метанола и этанола мало отличается от энергии межмолекулярного взаимодействия в их объеме, а $z_a \approx z_b$. Напротив, для поверхности толуола определенная нами величина $\alpha = 0.847$ довольно велика. Следовательно, избыток свободной энергии поверхностных молекул $\xi \approx 0.85\epsilon$ практически сравним по величине с энергией межмолекулярных взаимодействий молекул в объеме.

Для интерпретации этих нетривиальных результатов следует учесть, что молекулы метанола, этанола и толуола имеют структурные элементы с различной природой взаимодействия. По-видимому, эти особенности строения молекул и обуславливают особенности поверхности этих жидкостей. Здесь следует иметь в виду, что экспериментальное определение координационных чисел z_b для жидкостей не простая задача, а получаемые значения координационных чисел часто имеют предположительный характер [20].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, предлагаемая нами модификация известного правила Стефана в виде

$$\sigma(t) = \left(\frac{\rho(t)}{m} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{(1 - \gamma t)}{N_A^{1/3}} \alpha E(t), \text{ где } \alpha = \frac{z_b - z_a}{z_b},$$

позволяет не только качественно, но и количественно интерпретировать экспериментально получаемые коэффициенты поверхностного натяжения молекулярных жидкостей и их температурные зависимости. Более того, в результате анализа температурных зависимостей $\sigma(t)$ можно высказывать суждения о молекулярной структуре поверхности жидкости. Наличие совершенных методик ядерного магнитного резонанса исследования процессов самодиффузии компонентов молекулярных систем позволяет надеяться, что предлагаемая формулировка правила Стефана может быть применена не только к чистым жидкостям, но и к растворам.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках выданного Казанскому федеральному университету государственного задания в сфере научной деятельности FZSM-2023-0016.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kalova J., Mareš R. Temperature dependence of the surface tension of water, including the supercooled region // International Journal of Thermophysics. 2022. V. 43. № 10. P. 154.
<https://doi.org/10.1007/s10765-022-03077-y>

2. *Uddin M.S., Gosha R.C., Bhuiyan G.M.* Investigation of surface tension, viscosity and diffusion coefficients for liquid simple metals // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2018. V. 499. P. 426–433.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.07.014>
3. *Nikoofard H., Kalantar Z. et al.* Calculation of self-diffusion coefficient and surface tension of liquid alkali metals using square-well fluid // *Fluid Phase Equilibria*. 2019. V. 487. P. 1–7.
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.01.007>
4. *Cachadina I., Hernandez A., Mulero A.* Surface tension of esters. Temperature dependence of the influence parameter in density gradient theory with Peng–Robinson equation of state // *Case Studies in Thermal Engineering*. 2022. V. 36. P. 102193.
<https://doi.org/10.1016/j.csite.2022.102193>
5. *Chulkova E.V., Emelyanenko K.A., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B.* Elimination of wetting study flaws in unsaturated vapors based on Laplace fit parameters // *Surface Innovations*. 2022. V. 10. № 1. P. 21–24.
<https://doi.org/10.1680/jsuin.21.00012>
6. *Введенский О.Г., Мукотов А.П., Каширин Н.В., Севрюгин В.А.* Способ определения коэффициента поверхностного натяжения жидкости // Патент на изобретение № 2711148. 2020.
7. *Ролдугин В.И.* Физикохимия поверхности. Изд. дом: Интеллект, 2008.
8. *Роулинсон Дж., Уидом Б.* Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986.
9. *Сумм Б.Д.* Новые корреляции поверхностного натяжения с объемными свойствами жидкостей // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 1999. Т. 40. № 6. С. 400–405.
10. *Vavrch I.* Stefan’s rule as a consequence of cohesive forces // *Colloids and Surfaces*. 1985. V. 15. P. 57–62.
[https://doi.org/10.1016/0166-6622\(85\)80055-X](https://doi.org/10.1016/0166-6622(85)80055-X)
11. *Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 2004.
12. *Lu H.M., Jiang Q.* Surface tension and its temperature coefficient for liquid metals // *J. Phys. Chem.* 2005. V. 109. № 32. P. 15463–15468.
<https://doi.org/10.1021/jp0516341>
13. *Kou H., Li W., Zhang X., Xu N. et al.* Temperature-dependent coefficient of surface tension prediction model without arbitrary parameters // *Fluid Phase Equilibria*. 2018. V. 484. P. 53–59.
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.11.024>
14. *Гиббс Д.В.* Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982.
15. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975.
16. *Скирда В.Д.* Развитие градиентного ЯМР в исследованиях структуры и динамики сложных молекулярных систем / Скирда В.Д. и др. Альметьевск, 2021.
17. *Севрюгин В.А., Скирда В.Д.* Вязкость молекулярных ньютоновских жидкостей // *Коллоидный журнал*. 2021. Т. 83. № 4. С. 456–465.
<https://doi.org/10.31857/S002329122104011X>
18. *Бобылёв В.Н.* Физические свойства наиболее известных химических веществ. М.: РХТУ, 2004.
19. *Краткий справочник физико-химических величин*. изд. 8 / Под ред. Равделя А.А. и Пономаревой А.М. Л.: Химия, 1983.
20. *Скрышевский А.Ф.* Структурный анализ жидкостей. М.: Высшая школа, 1971. 256 с.

УДК 544.463+532.612+631.4

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ЭТОКСИАМИНОГУМИНОВЫХ КИСЛОТ И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ СВОЙСТВА ИХ РАСТВОРОВ НА ГРАНИЦЕ С ВОЗДУХОМ

© 2023 г. С. Л. Хилько¹, *, В. С. Шелест¹, М. И. Рогатко¹, Р. А. Макарова¹, Р. Г. Семенова¹

¹Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко,
ул. Р. Люксембург, 70, Донецк-114, ДНР, 283114 Россия

*e-mail: sv-hilko59@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.09.2023 г.

После доработки 13.10.2023 г.

Принята к публикации 14.10.2023 г.

Механохимическим методом в вибрационном аппарате синтезированы этоксиаминопроизводные гуминовых кислот при одновременном взаимодействии гуминовых кислот с полиэтиленгликолем (ПЭГ-6000 или ПЭГ-1500) и одним из аминирующих реагентов (мочевина, гидроперит, циангуанидин). Продукты реакции охарактеризованы методами ИК спектроскопии, кислотно-основного потенциометрического титрования и вискозиметрии. Тензиометрические и реологические характеристики поверхностных слоев растворов солей синтезированных производных гуминовых кислот были исследованы методами формы висающей капли и осциллирующей висающей капли. Установлено, что растворы солей этоксиаминогуминовых кислот обладают выраженной поверхностной активностью на границе с воздухом. Экспериментальные зависимости изменения модуля вязкоупругости от поверхностного давления и от концентрации растворов солей этоксиаминогуминовых кислот находятся в удовлетворительном согласии с данными расчета этих функций по теоретической модели бимолекулярной адсорбции. Присутствие аминогрупп в структуре этоксиаминогуминовых кислот определяет их высокую растворимость в кислой области pH. Одновременное введение этоксильных и аминогрупп в структуру макромолекул гуминовых кислот позволяет получить новый вид ПАВ, который одновременно может совмещать в себе три функции — анионного, катионного и неионогенного ПАВ.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, этоксиаминогуминовые кислоты, полиэтиленгликоль, мочевина, гидроперит, циангуанидин, ИК спектроскопия, кислотно-основное титрование, потенциометрия, вискозиметрия, механохимия, тензиометрия, дилатационная реология

DOI: 10.31857/S0023291223600840, EDN: IEFNTG

ВВЕДЕНИЕ

Гуминовые кислоты (ГК) — это природные полимеры с высокой функциональностью, которые повсеместно присутствуют в природе (почвы, торф, бурый уголь, сапропель). Они относятся к классу ароматических полиоксиполикарбоновых кислот, являются типичными амфифильными природными органическими полиэлектролитами и способны в щелочных растворах к диссоциации карбоксильных и гидроксильных групп. Гуминовые кислоты могут вступать в межмолекулярные и внутримолекулярные взаимодействия, участвовать в окислительно-восстановительных и сорбционных процессах [1–3]. К числу достоинств гуминовых кислот можно отнести доступность сырья, низкую стоимость, экологическую чистоту, возможность регенерации, биосовместимость и др. Гуминовые кислоты являются наиболее активной составляющей твердых природных углеродсодержащих материалов. Они проявляют поверх-

ностно-активные свойства на различных границах раздела фаз [2, 4, 5], способны участвовать в реакциях ионного обмена, комплексообразования, обладают буферными свойствами [6–10]. Уникальность гуминовых соединений выражается также в наличии выраженных биологически активных свойств. Известно, что ГК уже широко используются как биостимуляторы растений в сельском хозяйстве [11–13], могут применяться как антиоксиданты [2, 14], как основа для получения новых лекарственных препаратов [15]. Кроме того, ГК проявляют свойства ингибиторов коррозии металлов, редокс-полимеров [16, 17] и др.

Имеющиеся разнообразные полезные свойства природных (нативных) гуминовых кислот могут быть усилены путем введения в структуру их макромолекул дополнительного количества функциональных групп, карбоксильных, гидроксильных, хиноидных, а также других, которые не входят в состав ГК. При таком структурном модифицирова-

нии гуминовых кислот возможно появление новых качественных характеристик, не свойственных нативным макромолекулам.

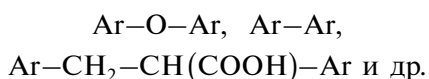
В литературе описаны различные способы модификации гуминовых кислот, которые позволяют получать продукты с заданными свойствами для технических, биологических и медицинских направлений. Наиболее часто для модификации ГК используют методы окисления различными реагентами (перекись водорода, перманганат калия, озон) для увеличения количества кислородсодержащих функциональных групп [18–24]. Для окисления гуминовых кислот также используют азотную кислоту. В этом случае, наряду с окислительным действием азотной кислоты, реализуется нитрование гуминовых кислот [25, 26].

Для введения в структуру ГК функциональных групп, которые не характерны для нативных макромолекул или входят в их состав в ничтожных количествах, используют методы аминирования [27, 28], нитрования [25, 26], сульфирования и сульфохлорирования [29, 30], алкоксисилилирования [31], карбоксиметилирования [32] ацилирования [33, 34], этоксилирования [27, 35] и др.

В последнее время чрезвычайно возрос интерес к исследованиям механохимических реакций. Это связано с тем, что механохимические методы проведения твердофазных реакций могут быть использованы в различных направлениях химии, химической технологии и материаловедения [36–40]. Перспективность использования механически активируемых химических реакций связана с преимуществами в экономической эффективности, а также экологической чистотой путей синтеза по сравнению с традиционными химическими методами [41–44].

Гуминовые кислоты являются уникальным материалом для проведения разнообразных механохимических реакций. В результате механохимической обработки происходит структурная перестройка макромолекул гуминовых кислот, обусловленная разрывом химических связей и изменением количества функциональных групп в структуре их макромолекул.

В работах [45, 46] приведены возможные пути механохимических превращений макромолекул гуминовых кислот, связанные с разрывом химических связей. Наиболее “уязвимы” с механохимической точки зрения такие связи:



При этом увеличивается число активных функциональных групп в структуре макромолекул гуминовых кислот: спиртовых, фенольных, карбоксильных, хиноидных и др. Уменьшается доля углерода, приходящегося на CH_2 -группы, и увеличивается доля CH_3 -групп.

Поверхностную активность природных гуминовых кислот можно увеличить путем введения в состав их макромолекул дополнительных функциональных групп. В работах [27, 35] показано, что в результате твердофазной механохимической реакции возможно введение в состав гуминовых кислот оксиэтиленовых групп $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$, что позволяет получать поверхностно-активные вещества (ПАВ), обладающие анионактивными, за счет присутствия в макромолекулах ГК групп $-\text{COOH}$ и $-\text{OH}$, и неионогенными свойствами — за счет оксиэтиленовых групп. При введении аминогрупп в структуру ГК возможно получение ПАВ, совмещающих анионактивные и катионактивные свойства. Возможность одновременного введения в структуру макромолекул ГК этокси- и аминогрупп при механохимической обработке реакционных смесей гуминовых кислот с химическими реагентами (ПЭГ-6000, гуанидин) впервые была показана в работах [47, 48]. Однако детальные исследования влияния различных аминирующих реагентов и полиэтиленгликолей на поверхностно-активные свойства солей этоксиаминогуминовых кислот проведено не было.

Целью данной работы было проведение совместной реакции этоксилирования и аминирования гуминовых кислот с полиэтиленгликолем с разной молекулярной массой (ПЭГ-6000 или ПЭГ-1500) и различными аминирующими реагентами (мочевина, гидроперит, циангуанидин) механохимическим методом, исследование продуктов реакции методами ИК спектроскопии, кислотно-основного потенциометрического титрования, вискозиметрии, динамической тензиометрии, дилатационной реологии и влияние pH среды на поверхностную активность растворов таких ПАВ на границе с воздухом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы следующие реагенты: полиэтиленгликоль ПЭГ-6000 (ТУ 2483-008-71150986-2006, $T_{\text{пл}} = 55-60^\circ\text{C}$), полиэтиленгликоль ПЭГ-1500 (ТУ 2483-167-05757587-2000, $T_{\text{пл}} = 44-48^\circ\text{C}$), мочевина (NH_2CONH_2 , карбамид) (ГОСТ 2081-2010, CAS 57-13-6, $T_{\text{пл}} = 132^\circ\text{C}$), гидроперит ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$), мочевины пероксид, пероксигидрат мочевины, карбамида пероксид) (ГОСТ 177-88, CAS 124-43-6, $T_{\text{пл}} = 75-91.5^\circ\text{C}$), циангуанидин ($(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{N}\equiv\text{N}$, *N*-циангуанидин, дициандиамид) (CAS 461-58-5, $T_{\text{пл}} = 209^\circ\text{C}$).

Гуминовые кислоты выделяли из образцов бурого угля Александрийского месторождения после его высушивания и измельчения в шаровой мельнице при однократной экстракции раствором 0.1 н NaOH, соотношении твердой и жидкой фаз 1 : 8 и температуре 100°C . Нерастворимые в

воде гуминовые кислоты выделяли из “сырого” экстракта осаждением 5% раствором соляной кислоты. Раствор HCl прибавляли при постоянном перемешивании до pH 1.0. Выпавший осадок ГК отделяли от надосадочной жидкости центрифугированием в ультрацентрифуге при скорости вращения ротора 12000 об./мин. Осадок многократно промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции среды (pH 6–7). После каждого промывания суспензию центрифугировали и отделяли осадок декантированием. Промытые гуминовые кислоты сушили при $T = 80^\circ\text{C}$ до постоянной массы.

Для проведения твердофазных реакций использовали сухие гуминовые кислоты и химические реактивы. Механохимические реакции гуминовых кислот одновременно с полиэтиленгликолем (ПЭГ-6000 или ПЭГ-1500) и одним из аминирующих реагентов проводили в вибрационном аппарате 75Т-ДрМ (Теплогорский завод гидрооборудования) при частоте вибрации $\nu = 50$ Гц и амплитуде $A = 3.0\text{--}5.0$ мм. Время механообработки составляло 5 мин. Общая загрузка реагентов, то есть масса реакционной смеси, составляла 4 г при соотношении компонентов по массе ГК : ПЭГ : аминирующий реагент = 1 : 1 : 2. Величина виброускорения ($I = 4\pi^2 A \nu^2$) составляла 296–493 м/с²; сила, F , действующая на слой материала со стороны рабочего тела массой $M_T = 1.13$ кг, составляла 334–557 Н ($F = M_T I$).

После обработки реакционной смеси реагентов в механореакторе продукты реакции также многократно промывали дистиллированной водой для отделения избытков водорастворимых непрореагировавших исходных компонентов (полиэтиленгликоль, аминирующие реагенты). Нерастворимые в воде производные гуминовых кислот отделяли при центрифугировании. Контроль на отсутствие исходных реагентов в продуктах реакции проводили с помощью ИК спектроскопии.

ИК спектры промытых и высушенных гуминовых кислот в таблетках KBr (концентрация вещества в таблетке составляла 0.5%) регистрировали на спектрометре Bruker Tensor 37 FTIR Spectrometer (Германия).

Растворы Na-солей гуминовых кислот, гуматов натрия (ГН), для исследования получали растворением промытых и высушенных производных гуминовых кислот в 0.1 н растворе NaOH, pH растворов ГН составляла 11.5–12.0.

Количество активных кислых групп ($-\text{COOH}$ и $-\text{OH}$) определяли при титровании растворов гуматов натрия 0.1 н раствором HCl из величин максимумов на дифференциальных кривых:

$$\Delta\text{pH}/\Delta V = f(V_{\text{HCl}}).$$

Для измерения значений pH растворов солей гуминовых кислот использовали прецизионный pH-метр (Metrohm 744 pH Meter, Швейцария).

Величины средней молекулярной массы ($\bar{M}$) измеряли вискозиметрическим методом с использованием методики определения этой величины для растворов солей гуминовых кислот [49, 50].

Поверхностное натяжение (γ , мН/м) водных растворов солей гуминовых кислот в зависимости от концентрации ПАВ измеряли методом формы висящей капли, дилатационные реологические характеристики измеряли методом осциллирующей висящей капли, используя тензиометр РАТ-2Р (SINTERFACE Technologies, Германия). Ошибка измерений не превышала ± 0.1 мН/м.

Растворы натриевых солей гуминовых кислот для измерения поверхностных свойств на границе раздела жидкость–газ получали в очищенной воде (Milli-Q), имеющей поверхностное натяжение 72.0 ± 0.2 мН/м.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 приведены ИК спектры продуктов взаимодействия гуминовых кислот с полиэтиленгликолем (ПЭГ-6000 или ПЭГ-1500) и одним из аминирующих реагентов (циангуанидин или мочевины), а также ИК спектры исходных реагентов в реакционной смеси. Записывали ИК спектры гуминовых кислот и их производных после осаждения раствором HCl, промывания водой и высушивания, как описано в экспериментальной части.

Совокупность изменений, наблюдающихся в ИК спектрах этоксиаминогуминовых кислот по сравнению с исходными соединениями, свидетельствует о совместном протекании реакций этоксилирования и аминирования гуминовых кислот (см. рис. 1 и 2). Так, в спектрах продуктов реакции изменяются полосы поглощения исходных реагентов — полиэтиленгликоля, мочевины или циангуанидина, а также гуминовой кислоты. В ИК спектрах продуктов реакции появляется полоса поглощения в области 1100 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям $\nu_{\text{C-O}}$ эфирной группы ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$). Эта интенсивная полоса поглощения наблюдается в ИК спектре полиэтиленгликоля (ПЭГ-6000 и ПЭГ-1500), тогда как в спектре исходного образца нативной гуминовой кислоты она отсутствует. По сравнению с исходным образцом ГК увеличиваются интенсивности полос поглощения в области 2950 см^{-1} , соответствующие колебаниям алифатических групп. Это может указывать на увеличение доли алифатической составляющей в макромолекулах ГК в результате этоксилирования. В спектрах продуктов реакции ГК с ПЭГ-6000 или ПЭГ-1500 и циангуанидином (см. рис. 1) отсутствует полоса по-

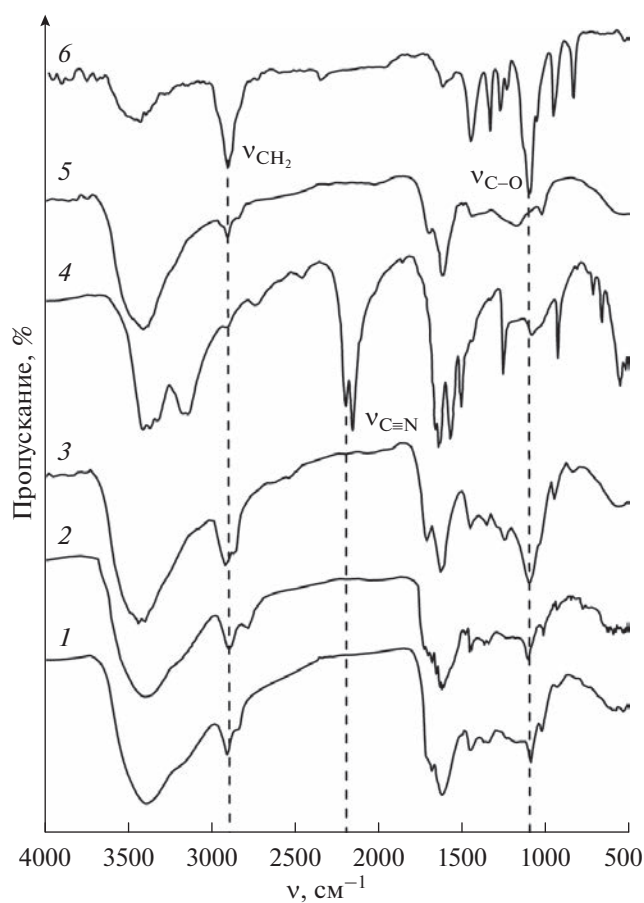


Рис. 1. ИК-спектры образцов в таблетках KBr: 1 – ГК + ПЭГ-6000 + циангуанидин; 2 – ГК + ПЭГ-1500 + + циангуанидин; 3 – ГК + ПЭГ-6000; 4 – циангуанидин; 5 – ГК_{исх}; 6 – ПЭГ-6000.

глошения цианидной группы в области 2200 см^{-1} . Из этого можно сделать вывод, что реакция присоединения может протекать именно по этой группе. В ИК спектрах продуктов механообработки ГК с ПЭГ-6000 или ПЭГ-1500 и мочевиной уменьшается интенсивность полосы поглощения в области 1700 см^{-1} , соответствующая поглощению карбонильных групп, которые входят в состав мочевины и карбоксильных групп ГК (см. рис. 2). Это указывает на возможность протекания реакции с участием этих групп.

Еще одним доказательством образования совместных продуктов аминирования и этоксилирования гуминовых кислот служит сравнение данных потенциометрического титрования растворов солей двух- и трехфункциональных продуктов механохимического взаимодействия. Как следует из данных, приведенных в табл. 1, в этоксиаминированных образцах гуматов натрия уменьшается количество $-\text{COOH}$ и $-\text{OH}$ групп, что может указывать на участие этих групп в механосинтезе. В продукте реакции ГК только с полиэтиленглико-

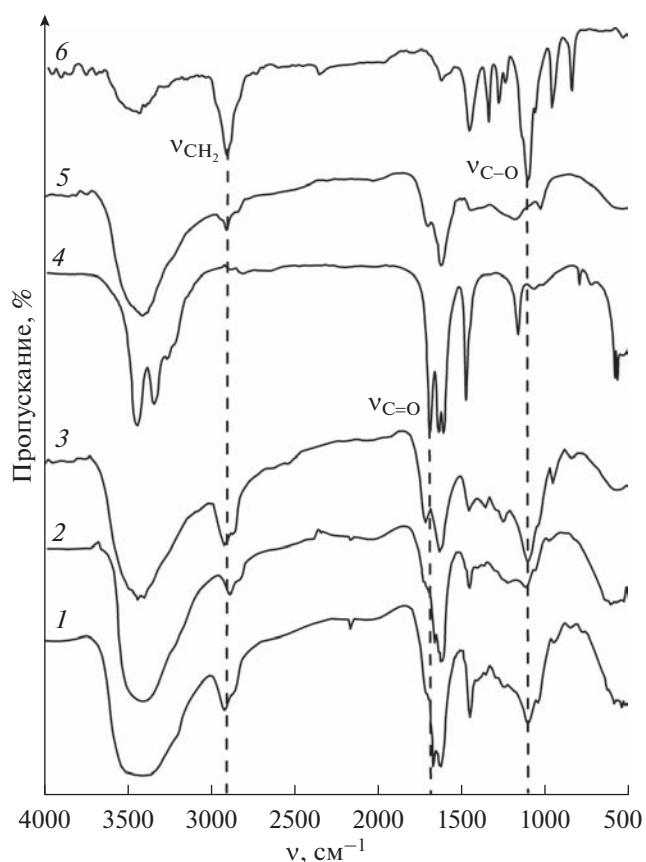


Рис. 2. ИК-спектры образцов в таблетках KBr: 1 – ГК + ПЭГ-6000 + мочевины; 2 – ГК + ПЭГ-1500 + + мочевины; 3 – ГК + ПЭГ-6000; 4 – мочевины; 5 – ГК_{исх}; 6 – ПЭГ-6000.

лем (ПЭГ-6000 или ПЭГ-1500) уменьшается количество $-\text{COOH}$ групп, тогда как количество $-\text{OH}$ групп остается неизменным. Это указывает на возможность протекания реакции этоксилирования ГК по карбоксильным группам. В случае взаимодействия ГК только с мочевиной, циангуанидином или гидроперитом уменьшается количество $-\text{OH}$ групп, а количество $-\text{COOH}$ увеличивается. Увеличение количества карбоксильных групп в продуктах взаимодействия ГК только с аминирующими реагентами может быть связано с возможностью окисления фрагментов макромолекул ГК при механохимическом воздействии. В реакции ГК с гидроперитом, содержащим перекись водорода, которая выделяется при распаде клатрата, этот эффект наиболее сильно выражен. Активный кислород при разложении перекиси водорода способствует окислительным процессам при механосинтезе. Тот факт, что количество гидроксильных групп в макромолекулах ГК после механохимических реакций только с аминирующими реагентами уменьшается, указывает на возможность взаимодействия субстратов по гидроксильным группам.

Таблица 1. Количество функциональных групп в образцах солей гуминовых кислот

Образец	Количество активных кислых групп, мг-экв/г	
	[ОН]	[COOH]
Исходный гумат натрия, ГН _{исх} [27]	3.2	3.2
ГН _{ГК} + ПЭГ-6000 [27]	3.2	2.4
ГН _{ГК} + ПЭГ-1500	3.2	2.0
ГН _{ГК} + мочеви́на	1.6	4.8
ГН _{ГК} + ПЭГ-6000 + мочеви́на	2.0	2.0
ГН _{ГК} + ПЭГ-1500 + мочеви́на	2.4	2.4
ГН _{ГК} + циангуанидин	1.6	4.8
ГН _{ГК} + ПЭГ-6000 + циангуанидин	2.4	2.0
ГН _{ГК} + ПЭГ-1500 + циангуанидин	2.4	2.8
ГН _{ГК} + гидроперит	2.4	5.8
ГН _{ГК} + ПЭГ-6000 + гидроперит	2.4	2.4
ГН _{ГК} + ПЭГ-1500 + гидроперит	2.4	2.4

Взаимодействие ГК совместно с полиэтиленгликолем (ПЭГ-6000 или ПЭГ-1500) и мочевиной, гидроперитом или циангуанидином происходит одновременно по –COOH (реакции с ПЭГ) и –ОН группам (реакции с аминирующими реагентами). Это может указывать на образование этоксиаминопроизводных гуминовых кислот.

С другой стороны, известно, что механохимические превращения полимеров протекают с множественными разрывами макромолекулярных цепей [39, 51]. В этой связи можно предположить, что реакции с участием природных полимеров на основе гуминовых кислот могут идти и по другим путям. В процессе механосинтеза происходят химические процессы деструкции органических веществ, которые связаны, прежде всего, с радикальным механизмом реакций [51]. Возможны разрывы слабых с механохимической точки зрения связей в макромолекулах гуминовых кислот с одновременным разрывом связей в макромолекулах полиэтиленгликоля с образованием свободных радикалов. Это может приводить к образованию сополимеров между этими веществами и введению дополнительного количества оксиэтиленовых фрагментов в структуру макромолекул гуминовой кислоты.

Одновременное включение этокси- и аминогрупп в структуру макромолекул гуминовых кислот при механосинтезе должно оказывать влияние на поверхностно-активные свойства растворов солей продуктов реакции на межфазных границах. При введении в состав макромолекулы ГК оксиэтиленовых групп и аминогрупп возможно получение нового вида ПАВ, совмещающего анионоактивные, катионоактивные и неионогенные свойства.

Водные растворы солей продуктов реакции этоксиаминирования ГК были исследованы методами динамической тензиометрии и дилатационной реологии.

Согласно данным, приведенным на рис. 3, равновесные значения поверхностного натяжения (γ_p) растворов солей этоксиаминогуминовых кислот во всем концентрационном диапазоне существенно ниже по сравнению с растворами исходного образца гумата натрия.

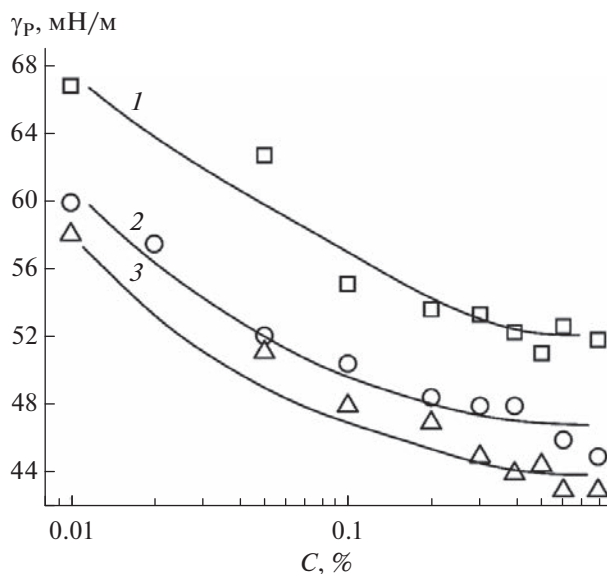


Рис. 3. Изменение равновесного поверхностного натяжения растворов солей ГК от концентрации: 1 – ГН_{исх}; 2 – ГН_{ГК} + ПЭГ-6000 + мочеви́на; 3 – ГН_{ГК} + ПЭГ-6000 + циангуанидин.

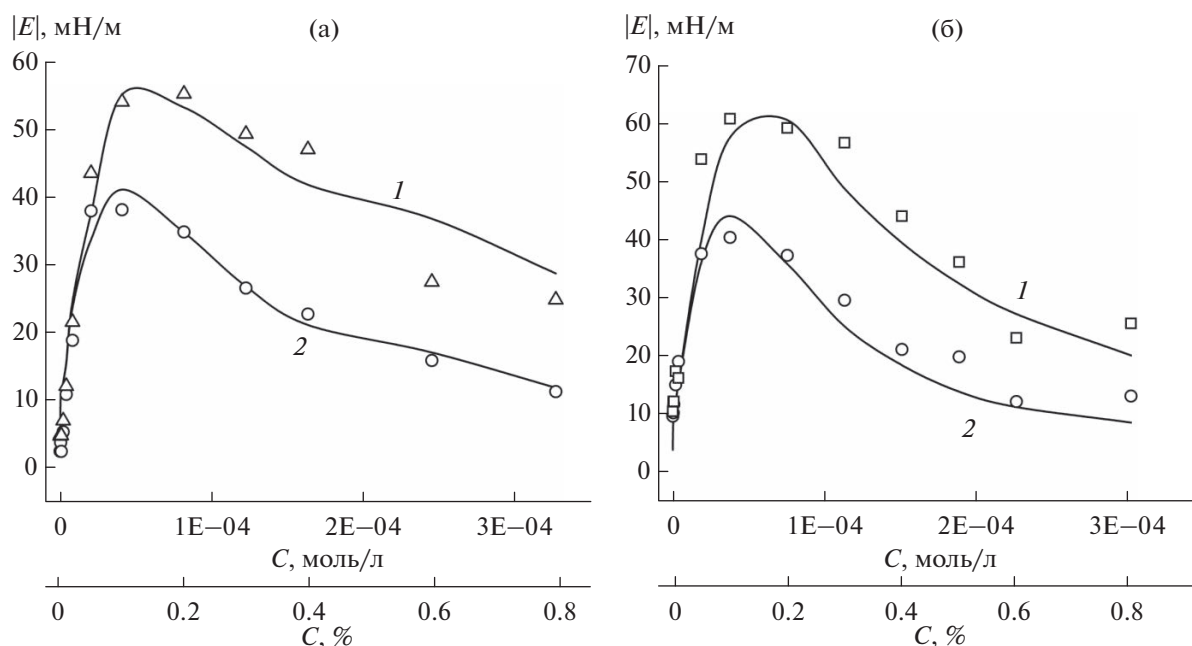


Рис. 4. Изменение величины модуля вязкоупругости от концентрации растворов гуматов натрия: (а) — ГНГК + мочеви́на + ПЭГ-6000; (б) — ГНГК + циангуани́дин + ПЭГ-6000; 1 $f=0.1$ Гц; 2 $f=0.01$ Гц. Маркеры — экспериментальные результаты, линии — расчетные кривые. Пояснения в тексте.

Известно, что связь между возмущением поверхности (осцилляция капли) и изменением поверхностного натяжения (γ) в ответ на это возмущение выражается через дилатационный модуль (модуль вязкоупругости, $|E|$). Параметр $|E|$ характеризует вязкоупругие свойства поверхностных слоев на границах раздела фаз и определяется как отношение изменения поверхностного натяжения раствора ПАВ к относительному изменению площади поверхности капли (A) при наложении деформации “растяжение—сжатие” при постоянной температуре в условиях, близких к равновесию [52, 53]:

$$|E| = \frac{d\gamma}{d \ln A}.$$

Исследование дилатационных реологических характеристик поверхности раздела фаз позволяет получать более точную информацию о процессах формирования и структуре адсорбционных слоев высокомолекулярных полиэлектролитов.

Как следует из данных, приведенных на рис. 4, зависимости $|E| = f(C)$ для всех растворов этоксиаминопроизводных гуматов натрия имеют выраженный максимум. Максимальные значения модуля вязкоупругости для всех образцов наблюдаются в узком диапазоне концентраций ПАВ — $C \approx 0.1\text{--}0.2\%$. Наличие максимума функции $|E| = f(C)$ для растворов гуматов натрия в значительной степени является следствием того, что молярная поверхность полиэлектролита в поверх-

ностном слое способна уменьшаться с ростом адсорбции на границе раздела фаз жидкость—газ.

Согласно данным, приведенным в работе [27], зависимости $|E| = f(C)$ для солей гуминовой кислоты и ее производных (этоксигумат и аминогумат натрия) также являются функциями с экстремумами. Величины максимумов $|E|$ для растворов ГН_{исх} соответствует концентрационному диапазону $C \approx 0.2\text{--}0.3\%$, для образца ГНГК + ПЭГ-6000 — при $C \approx 0.4\text{--}0.5\%$, а для образца ГНГК + гуанидин — при $C \approx 0.05\%$.

Для растворов солей этоксиаминогуминовых кислот концентрационные диапазоны, соответствующие максимальным значениям величины $|E|$, отличаются от такового для раствора ГН_{исх} и находятся по значениям между диапазонами концентраций, характерными для систем ГНГК + ПЭГ-6000 и ГНГК + гуанидин. Это является косвенным доказательством образования этоксиаминогуминовых кислот.

Согласно приведенным на рис. 5 данным, величины модулей вязкоупругости возрастают при увеличении частоты осцилляции капли. Значения $|E|$ для образцов солей этоксиаминогуминовых кислот, полученные с использованием ПЭГ-6000, значительно выше, чем для образцов, полученных с использованием ПЭГ-1500. Очевидно, это связано с введением более длинных цепей этоксилированных фрагментов при механохимических реакциях их получения.

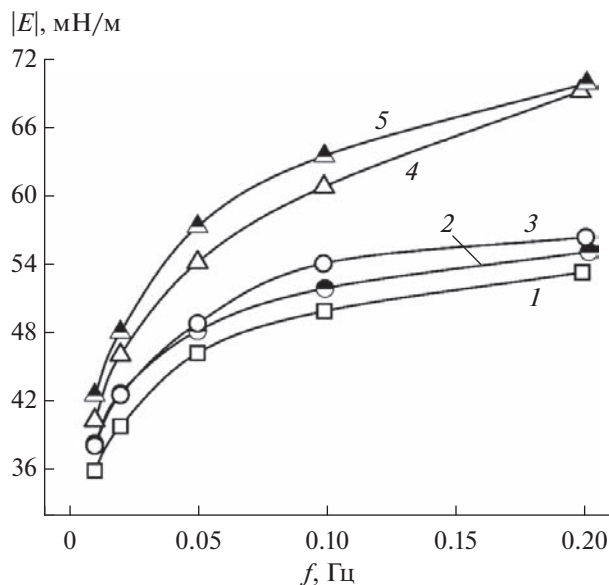


Рис. 5. Изменение величины модуля вязкоупругости от частоты осцилляции площади капли: 1 – ГН_{исх}; 2 – ГНГК + ПЭГ-1500 + мочевины; 3 – ГНГК + ПЭГ-1500 + циангуанидин; 4 – ГНГК + ПЭГ-6000 + циангуанидин; 5 – ГНГК + ПЭГ-6000 + мочевины. С_{ПАВ} = 0.1%.

Известно, что растворы солей гуминовых кислот являются рН-зависимыми системами [27, 54–57]. В щелочной среде макромолекулы солей ГК характеризуются минимальным средним радиусом частиц. Кислая среда способствует ассоциации, агрегации и увеличению размера частиц гуминовых кислот. При рН 1–2 соли гуминовых кислот агрегируют и становятся полностью нерастворимыми в воде [27, 58]. Изменения конформации и агрегация макромолекул гуминовых кислот в водных растворах связаны со степенью диссоциации их кислородсодержащих функциональных групп (–COOH и –OH) [56–58].

Как следует из рис. 6, снижение рН среды приводит к возрастанию модуля поверхностной вязкоупругости растворов солей ГК. В нейтральной области рН наблюдаются максимальные значения вязкоупругости поверхностных слоев солей гуминовых кислот. Причем для систем, полученных с применением различных аминирующих реагентов, величины модуля вязкоупругости солей этоксиаминогуминовых кислот имеют близкие значения и заметно выше по сравнению с немодифицированным образцом гумата натрия (ГН_{исх}). В кислой области, при рН ≤ 3, значения $|E|$ уменьшаются за счет агрегации макромолекул гуминовых кислот вплоть до выпадения их в осадок. В нейтральной и слабокислой областях рН основная часть карбоксильных и гидроксильных групп солей гуминовых кислот протонирована. В этих областях рН за счет заряда NH_3^+ -групп соли эток-

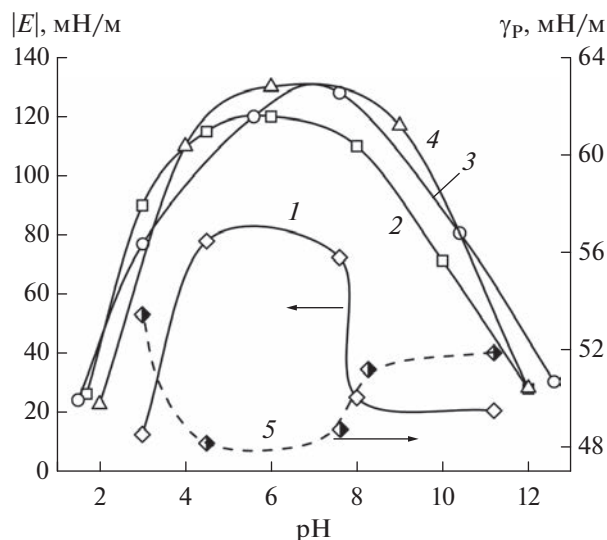


Рис. 6. Изменение величины модуля вязкоупругости (1, 4) и равновесного поверхностного натяжения (5) растворов солей гуминовых кислот от рН среды: 1, 5 – ГН_{исх}; 2 – ГНГК + ПЭГ-6000 + мочевины; 3 – ГНГК + ПЭГ-6000 + циангуанидин; 4 – ГНГК + ПЭГ-6000 + гидроперит. С_{ПАВ} = 0.8%.

сиаминогуминовых кислот в большей степени растворимы в воде по сравнению с нативным гуматом натрия.

На рис. 6 (кривая 5) на примере поведения нативного гумата натрия при варьировании рН среды показано, что изменение равновесного поверхностного натяжения растворов солей гуминовых кислот и изменение величины модуля вязкоупругости находятся в обратной зависимости. Значения равновесного поверхностного натяжения при изменении рН растворов уменьшаются в нейтральной и слабокислой области рН по сравнению со значениями в щелочной области рН, достигая минимума функции. В кислой области рН значения поверхностного натяжения возрастают.

Снижение общего заряда поверхностного слоя за счет протонирования –COOH и –OH групп в нейтральной и слабокислой области рН приводит к уменьшению электростатической составляющей адсорбционного барьера. Это позволяет выйти на поверхность дополнительному количеству ПАВ, что и приводит к увеличению поверхностной активности и вязкоупругости растворов солей гуминовых кислот на межфазной границе.

Можно полагать, что включение аминогрупп в структуру макромолекул этоксиаминогуминовых кислот может быть использовано в различных направлениях, связанных с применением суспензий, эмульсий и пен в широком диапазоне изменения рН среды при сохранении их высокой поверхностной активности на различных границах раздела фаз.

Таблица 2. Параметры модели полимолекулярной адсорбции для натриевых солей гуминовых кислот

Образец	$\omega_0 \times 10^5 \text{ м}^2/\text{моль}$	$\omega_{\min} \times 10^6 \text{ м}^2/\text{моль}$	$\omega_{\max} \times 10^6 \text{ м}^2/\text{моль}$	$\omega_{\max}/\omega_{\min}$	n	$\bar{M}$
ГН _{исх} [27]	3.0	2.5	10	4.0	26	14000
ГН _{ГК} + ПЭГ-6000 [27]	5.0	4.0	10	2.5	13	15500
ГН _{ГК} + мочеви́на	6.76	3.94	10	2.45	17	14400
ГН _{ГК} + циангуанидин	5.43	5.44	10	1.86	10	14200
ГН _{ГК} + ПЭГ-6000 + мочеви́на	5.57	2.9	28	9.6	46	24700
ГН _{ГК} + ПЭГ-6000 + циангуанидин	5.91	4.89	40	8.17	60	26000

В работе [27] авторы использовали соотношения теоретической модели бимолекулярной адсорбции, разработанной для характеристики адсорбционных свойств растворов белков, в качестве полумпирического описания экспериментальных результатов применительно к растворам солей гуминовых кислот. Основные положения этой модели приведены в работе [59]. Модель учитывает возможность существования макромолекул в n состояниях и их способность к агрегации в адсорбционных слоях при полимолекулярной адсорбции. Модель включает следующие характеристики: ω_0 — молярная площадь в расчете на один сегмент макромолекулы в первом адсорбционном слое (инкремент молярной площади), $\omega_{\min}$ — минимальная молярная площадь в первом адсорбционном слое, $\omega_{\max}$ — максимальная молярная площадь в этом

слое. Рассчитанные значения параметров модели адсорбции для солей ГК приведены в табл. 2. Теоретические кривые рассчитаны с помощью программы ProteinG [60].

В рамках этой модели для растворов солей модифицированных гуминовых кислот были получены концентрационные зависимости изменения величин адсорбции (Γ , мг/м²), молярной площади полиэлектролитов (ω , м²/моль) и степени заполнения межфазной поверхности макромолекулами (θ) при бимолекулярной адсорбции.

Как следует из данных, приведенных на рис. 7, рассчитанная величина адсорбции (Γ) для солей этоксиаминогуминовых кислот значительно больше, чем для аминокислот, что может быть связано с введением в макромолекулу ГК этоксилированных “хвостов”.

Рассчитанные концентрационные зависимости средней молярной площади (ω) макромолекул солей модифицированных гуминовых кислот (рис. 8) существенно различаются для двух- и трехфункциональных систем. Натриевые соли этоксиаминопроизводных ГК способны значительно уменьшать величину ω на межфазной границе с ростом концентрации раствора, тогда как аминокислотные ГК слабо изменяют значения средней молярной площади. Рассчитанные величины степени заполнения поверхностного слоя (θ) для всех образцов солей модифицированных ГК закономерно возрастают и в исследуемом диапазоне концентрации практически достигают своего максимума (см. рис. 9). При этом соли этоксиаминогуминовых кислот при низких концентрациях растворов более интенсивно заполняют поверхность раздела фаз по сравнению с аминокислотными ГК.

Вероятно, что и в этих случаях (рис. 8 и рис. 9) разница в поведении трехфункциональных модификаций ГК по сравнению с двухфункциональными модификациями также связана с наличием длинных этоксилированных фрагментов в структуре их макромолекул.

Возможное количество состояний n , рассчитанное по модели бимолекулярной адсорбции, которое могут принимать макромолекулы солей

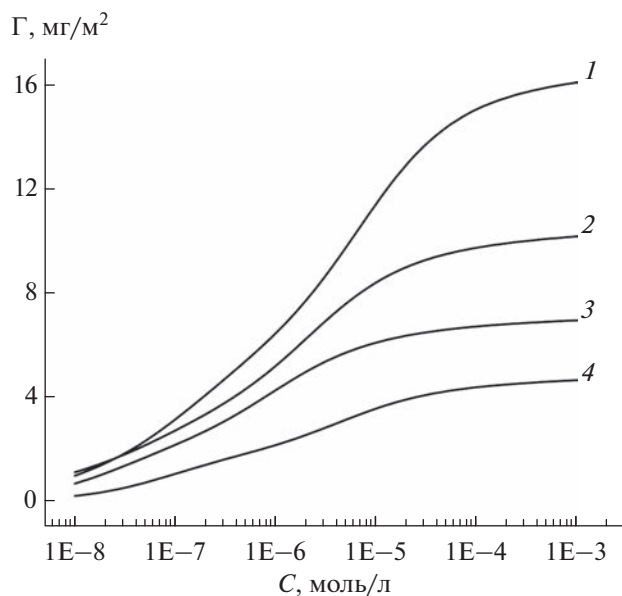


Рис. 7. Зависимости изменения величин адсорбции (Γ) солей модифицированных гуминовых кислот от их концентрации, рассчитанные по теоретической модели бимолекулярной адсорбции: 1 — ГН_{ГК} + ПЭГ-6000 + мочеви́на, 2 — ГН_{ГК} + ПЭГ-6000 + циангуанидин, 3 — ГН_{ГК} + мочеви́на, 4 — ГН_{ГК} + циангуанидин.

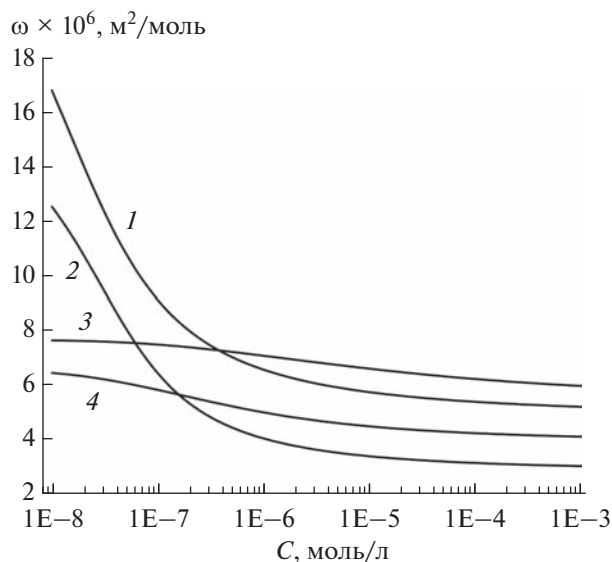


Рис. 8. Расчетные зависимости средней молярной площади (ω) при бимолекулярной адсорбции Na солей модифицированных ГК от концентрации их растворов: 1 – ГНГК + ПЭГ-6000 + циангуанидин, 2 – ГНГК + ПЭГ-6000 + мочевины, 3 – ГНГК + циангуанидин, 4 – ГНГК + мочевины.

этоксиаминогуминовых кислот в поверхностном слое, больше, чем для образцов ГН_{исх} и для двухфункциональных гуматов натрия (см. табл. 2).

При использовании модели бимолекулярной адсорбции применительно к растворам солей этоксиаминогуминовых кислот было показано, что для экспериментальных и рассчитанных по уравнениям теоретической модели данных ход зависимостей дилатационного модуля ($|E|$) от поверхностного давления (Π , мН/м) является функцией с максимумом (см. рис. 10). Зависимости поверхностной вязкоупругости от концентрации солей этоксиаминогуминовых кислот, полученные экспериментально и рассчитанные по уравнениям модели бимолекулярной адсорбции, также являются функциями с экстремумом (см. рис. 4).

Как известно, такие закономерности характерны для гибкоцепных белковых макромолекул, которые способны существенно изменять молярную площадь на межфазных границах [61, 62]. Величины отношений $\omega_{\max}/\omega_{\min}$ для солей этоксиаминогуминовых кислот, приведенные в табл. 2, находятся в диапазоне, близком к такой величине, характерной для гибкоцепного β -казеина ($\omega_{\max}/\omega_{\min} = 10$) [63].

Существенные отличия в поверхностно-активных свойствах растворов этоксиаминопроизводных ГК от аминокислотных и этоксигуминовых кислот на границе раздела с воздухом могут быть связаны со значительными изменениями структуры их макромолекул. Согласно приведен-

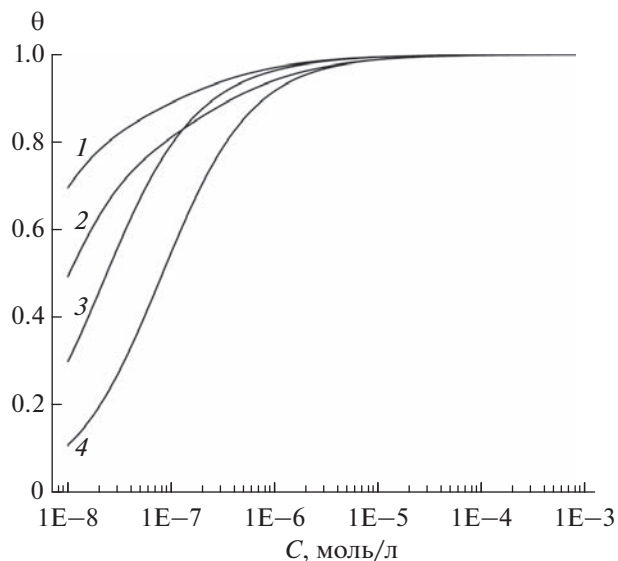


Рис. 9. Расчетные зависимости изменения степени заполнения поверхностного слоя (θ) при бимолекулярной адсорбции Na солей модифицированных ГК от концентрации их растворов: 1 – ГНГК + ПЭГ-6000 + мочевины, 2 – ГНГК + ПЭГ-6000 + циангуанидин, 3 – ГНГК + мочевины, 4 – ГНГК + циангуанидин.

ным в табл. 2 данным, при одновременном введении этокси- и аминокислотных групп величины средней молекулярной массы ($\bar{M}$) продуктов реакции заметно

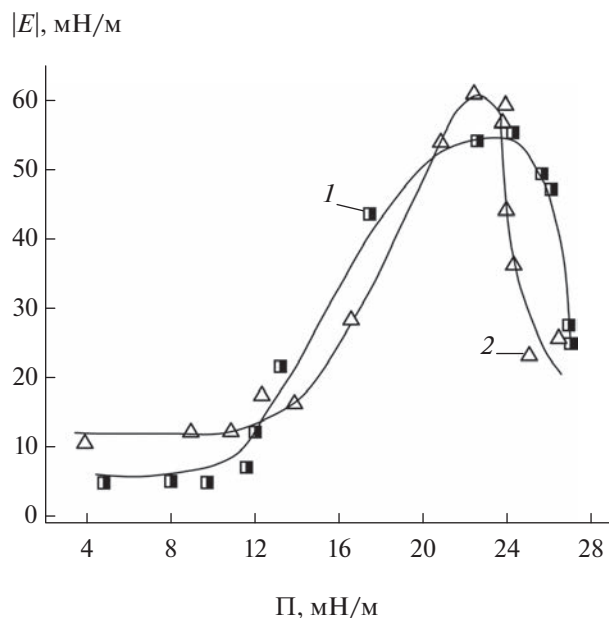


Рис. 10. Зависимости изменения величин модуля вязкоупругости ($f = 0.1$ Гц) от поверхностного давления для ГНГК + ПЭГ-6000 + мочевины (1) и ГНГК + ПЭГ-6000 + циангуанидин (2). Маркеры – экспериментальные результаты, линии – теоретические кривые. Пояснения в тексте.

выше, чем для нативной ГК, а также для этоксипроизводной и аминопроизводных ГК. Как показано выше, а также в работах [27, 35], при взаимодействии гуминовых кислот с полиэтиленгликолем присоединение этоксильных групп происходит по карбоксильным группам ГК. Процесс аминирования ГК с различными аминирующими реагентами сопровождается увеличением количества карбоксильных групп в структуре их макромолекул. Отсюда следует, что при реакции одновременно с ПЭГ и аминирующими реагентами возможно введение в структуру макромолекул ГК дополнительного количества этоксилированных “хвостов”, за счет чего может существенно возрастать молекулярная масса продуктов реакции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазного синтеза в вибрационном аппарате получены этоксиаминопроизводные гуминовых кислот при взаимодействии одновременно с полиэтиленгликолем (ПЭГ-6000 или ПЭГ-1500) и одним из аминирующих реагентов (мочевина, гидроперит, циангуанидин). Проведен анализ продуктов реакции методами ИК спектроскопии, кислотно-основного потенциометрического титрования и вискозиметрии. Результаты анализа подтверждают возможность совместного протекания механохимических процессов этоксилирования и аминирования гуминовых кислот.

Методом формы висающей капли и осциллирующей висающей капли показано, что растворы натриевых солей этоксиаминогуминовых кислот обладают более выраженными поверхностно-активными свойствами на границе раздела с воздухом, чем исходный образец нативного гумата натрия.

Показано, что экспериментальные зависимости изменения модуля вязкоупругости от поверхностного давления и от концентрации для растворов солей этоксиаминогуминовых кислот являются функциями с экстремумом. При этом они удовлетворительно согласуются с расчетными зависимостями, выполненными по уравнениям теоретической модели бимолекулярной адсорбции. В рамках этой модели зависимости $|E| = f(C)$ и $|E| = f(\Pi)$ характеризуются наличием выраженных максимумов функций для растворов гибкоцепных белков.

Растворы солей гуминовых кислот проявляют максимальные значения вязкоупругости поверхностных слоев и минимальные значения равновесного поверхностного натяжения на границе раздела с воздухом в нейтральной области pH. Величины модулей вязкоупругости растворов солей этоксиаминогуминовых кислот во всем исследованном диапазоне изменения pH среды значительно выше по сравнению с растворами нативного гумата натрия. Это может быть использовано

в направлениях, связанных с применением ПАВ в качестве регуляторов коллоидно-химических свойств суспензий, эмульсий и пен в широком интервале изменения pH среды при их высокой поверхностной активности.

В результате одновременного включения этоксильных и аминогрупп в структуру макромолекул ГК возможно получение новых видов поверхностно-активных веществ, которые сочетают в себе три функции — анионных, катионных и неионогенных ПАВ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, бюджетная тема “Исследование реакций механохимического синтеза с участием природных, синтетических полимеров и органических соединений (FRES-2023-0002)”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yang F., Antonietti M.* The sleeping giant: A polymer view on humic matter in synthesis and applications // *Progress in Polymer Science*. 2020. V. 100. P. 101182. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2019.101182>
2. *Попов А.И.* Гуминовые вещества: свойства, строение, образование / Под ред. Ермакова Е.И. // СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2004.
3. *Piccolo A.* The supramolecular structure of humic substances // *Soil Sci*. 2001. V. 166. № 11. P. 810–832. <https://doi.org/10.1097/00010694-200111000-00007>
4. *Хилько С.Л., Ковтун А.И., Файнерман В.Б., Рыбаченко В.И.* Адсорбционные и реологические характеристики солей гуминовых кислот на границе раздела жидкость–газ // *Коллоид. журн.* 2010. Т. 72. № 6. С. 851–859.
5. *Мальцева Е.В., Шеховцова Н.С., Шилева Л.П., Юдина Н.В.* Влияние механохимического модифицирования на поверхностно-активные и структурные свойства гуминовых и гиматомелановых кислот // *Журн. физ. химии*. 2017. Т. 91. № 7. С. 1174–1179. <https://doi.org/10.7868/S0044453717070238>
6. *Иванов А.А., Юдина Н.В., Ильина А.А.* Кислотные и ионообменные свойства гуминовых кислот механоактивированных торфов // *Химия растительного сырья*. 2010. № 4. С. 145–150.
7. *Савельева А.В., Иванов А.А., Юдина Н.В.* Влияние структурных характеристик гуминовых кислот на эффективность взаимодействия с катионами поливалентных металлов // *Химия растительного сырья*. 2015. № 4. С. 77–83. <https://doi.org/10.14258/jcprm.201504713>
8. *Spark K.M., Wells John D., Johnson Bruce B.* The interaction of a humic acid with heavy metals // *Australian*

- Journal of Soil Research. 1997. V. 35. № 1. P. 89–102. <https://doi.org/10.1071/S96008>
9. *Erdogan S., Baysal A., Akba O., Hamamci C.* Interaction of metals with humic acid isolated from oxidized coal // *Polish J. Environ. Stud.* 2007. V. 16. № 5. P. 671–675.
 10. *Ai Y., Zhao C., Sun L., Wang X., Liang L.* Coagulation mechanisms of humic acid in metal ions solution under different pH conditions: A molecular dynamics simulation // *Science of the Total Environment.* 2020. V. 702. P. 135072. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135072>
 11. *Чуков С.Н.* Структурно-функциональные параметры органического вещества почв в условиях антропогенного воздействия. СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2001.
 12. *Якименко О.С., Терехова В.А.* Гуминовые препараты и оценка их биологической активности для целей сертификации // *Почвоведение.* 2011. № 11. С. 1334–1343. <https://doi.org/10.1134/S1064229311090183>
 13. *Kulikova N.A., Volikov A.B., Filippova O.I., Kholodov V.A., Yaroslavtseva N.V., Farkhodov Y.R., Yudina A.V., Roznyatovsky V.A., Grishin Y.K., Zhilkibayev O.T., Permionova I.V.* Modified humic substances as soil conditioners: Laboratory and field trials // *Agronomy.* 2021. V. 11. № 1. P. 150–169. <https://doi.org/10.3390/agronomy11010150>
 14. *Хилько С.Л., Ефимова И.В., Смирнова О.В.* Антиоксидантные свойства гуминовых кислот из бурого угля // *Химия тверд. топлива.* 2011. № 6. С. 3–8. <https://doi.org/10.7868/s0023117713040051>
 15. *Беркович А.М.* Применение гуминовых и гуминоподобных препаратов в ветеринарии и медицине // URL: <http://www.humipharm.ru/research/prim.pdf>. 2007. 29 с.
 16. *Zhang Ch., Katayama A.* Humic acid as an electron mediator for microbial reductive dehalogenation // *Environ. Sci. Technol.* 2012. V. 46. № 12. P. 6575–6583. <https://doi.org/10.1021/es3002025>
 17. *Wang C., Cheng T., Zhang D., Pan X.* Electrochemical properties of humic acid and its novel applications: A tip of the iceberg // *Science of the Total Environment.* 2023. V. 863. P. 160755. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160755>
 18. *Zhou L., Yuan L., Zhao B., Li Y., Lin Z.* Structural characteristics of humic acids derived from Chinese weathered coal under different oxidizing conditions // *PLoS One.* 2019. V. 14. № 5. P. e0217469. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0217469>
 19. *Kong Y., Shen J., Chen Z., Kang J., Fana L., Zhao X.* Influence of potassium permanganate pre-oxidation on the interaction of humic acid with cadmium/arsenic // *RSC Adv.* 2016. V. 6. № 4. P. 3048–3057. <https://doi.org/10.1039/c5ra22043b>
 20. *Платонов В.В., Лебедева Г.Ф., Чернышева Н.И., Аль-Дин Тауфик Мохамед.* Окисление гуминовых кислот различного происхождения пероксидом водорода с целью повышения их биологической активности // *Успехи в химии и химической технологии.* 2002. Т. 16. С. 109–110.
 21. *Yang S., Zhang B., Zhao Y., Chen J.J.* Determination of humic acid in loess by potassium permanganate oxidation flow-injection chemiluminescence method // *Asian Journal of Chemistry.* 2013. V. 25. № 7. P. 3819–3822. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2013.13801>
 22. *Doskocil L., Grasset L., Valkova D., Pekar M.* Hydrogen peroxide oxidation of humic acids and lignite // *Fuel.* 2014. V. 134. № 118. P. 406–413. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.06.011>
 23. *Jin P.K., Jin X., Wang X.C., Bai F.* Effect of ozonation and hydrogen peroxide oxidation on the structure of humic acids and their removal // *Advanced Materials Research.* 2012. V. 610–613. P. 1256–1259. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.610-613.1256>
 24. *Schnitzer M.* On permanganate oxidation of humic acid – a discussion // *Geoderma.* 1978. V. 21. № 3. P. 239–243. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(78\)90030-7](https://doi.org/10.1016/0016-7061(78)90030-7)
 25. *Yuan Y., Liu J.P., Chen Z., Li H.C.* Extraction study of nitro humic acid from lignite by dry and wet process // *Applied Mechanics and Materials.* 2013. V. 483. P. 119–123. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.483.119>
 26. *Syahren A.M., Wong N.C.* Extraction and chemical characteristics of nitrohumic acids from coals and composts // *J. Trop. Agric. Food Sci.* 2008. V. 36. № 2. P. 269–279.
 27. *Хилько С.Л., Розатко М.И., Макарова Р.А., Семенова Р.Г.* Особенности формирования адсорбционных слоев продуктов механохимической модификации гуминовых кислот на границе раздела жидкость–газ // *Коллоид. журн.* 2020. Т. 82. № 6. С. 749–760. <https://doi.org/10.31857/S0023291220060063>
 28. *Амирханова А.К., Аккулова З.Г.* Синтез и ионообменные свойства аминопроизводных окисленных углей // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2006. Т. 14. № 3. С. 231–235.
 29. *Хилько С.Л.* Механохимическое сульфирование гуминовых кислот // *Донецк: ДВНЗ “ДонНТУ”.* 2011. № 17(187). С. 103–111. <http://ea.donntu.ru/handle/123456789/3425>
 30. *Рябова И.Н., Мустафина Г.А., Аккулова З.Г., Сатымбаева А.С.* Поверхностно-активные свойства гуминовых и сульфохлоргуминовых кислот // *Коллоид. журн.* 2009. Т. 71. № 5. С. 716–718.
 31. *Карпюк Л.А., Калакин А.А., Перминова И.В., Пономаренко С.А., Музафаров А.М., Константинов А.И., Петросян В.С.* Получение метоксисилильных производных гуминовых кислот с использованием 3-изоцианатопропилтриметоксисилана // *Вест. Моск. ун-та. Серия 2. Химия.* 2008. Т. 49. № 6. С. 395–401.
 32. *Ефанов М.В., Сартаков М.П.* Карбоксиметилирование торфяных гуминовых кислот механохимическим методом // *Химия тверд. топлива.* 2020. № 1. С. 21–25. <https://doi.org/10.31857/S0023117720010028>
 33. *Хилько С.Л., Семенова Р.Г., Ефимова И.В., Смирнова О.В., Бережной В.С., Рыбаченко В.И.* Ацилирование гуминовых кислот // *Химия тверд. топлив-*

- ва. 2015. № 4. С. 8–15.
<https://doi.org/10.7868/S0023117715040040>
34. Яркова Т.А. Химическая модификация гуминовых кислот путем введения индолилсодержащих фрагментов // Химия тверд. топлива. 2011. № 4. С. 49–55.
<https://doi.org/10.3103/S0361521911040136>
35. Макарова Р.А., Семенова Р.Г., Хилько С.Л., Рогатко М.И., Невечера О.И., Хилько А.С. Механохимический синтез этоксилированных производных гуминовых и ароматических кислот // Вестник НовГУ. 2020. № 5(121). С. 99–102.
[https://doi.org/10.34680/2076-8052.2020.5\(121\).99-102](https://doi.org/10.34680/2076-8052.2020.5(121).99-102)
36. Baláž P., Achimovičová M., Baláž M., Billík P. Hallmarks of mechanochemistry: From nanoparticles to technology // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. № 18. P. 7571–7588.
<https://doi.org/10.1039/c3cs35468g>
37. Pagola S. Outstanding advantages, current drawbacks, and significant recent developments in mechanochemistry: A perspective view (Review) // Crystals. 2023. V. 13. P. 124–157.
<https://doi.org/10.3390/cryst13010124>
38. Weidenthaler C. *In situ* analytical methods for the characterization of mechanochemical reactions // Crystals. 2022. V. 12. № 3. P. 345–361.
<https://doi.org/10.3390/cryst12030345>
39. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий / Отв. ред. Авакумов Е.Г. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009.
40. Берлин А.А., Шаулов А.Ю. Природные и искусственные конструкционные материалы // Материаловедение. 2005. № 2. С. 20–27.
41. Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 3. С. 203–216.
<https://doi.org/10.1070/RC2006v075n03ABEH001205>
42. Бутягин П.Ю. Проблемы и перспективы развития механохимии // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 12. С. 1031–1043.
<https://doi.org/10.1070/RC1994v063n12ABEH000129>
43. Ляхов Н.З., Григорьева Т.Ф., Баринова А.П., Ворсина И.А. Механохимический синтез органических соединений и композитов с их участием // Успехи химии. 2010. Т. 79. № 3. С. 218–233.
<https://doi.org/10.1070/RC2010v079n03ABEH0004115>
44. Душкин А.В. Возможности механохимической технологии органического синтеза и получения новых материалов // Химия в интересах устойчивого развития. 2004. Т. 12. С. 251–274.
45. Хренкова Т.М. Механохимическая активация углей. М.: Недра, 1993.
46. Иванов А.А., Юдина Н.В., Ломовский О.И. Влияние механохимической активации на состав и свойства гуминовых кислот торфов // Известия Томского политехнического университета. 2006. Т. 309. № 5. С. 73–77.
47. Хилько С.Л., Шелест В.С., Макарова Р.А., Семенова Р.Г., Рогатко М.И., Хилько А.С. Механохимический синтез этоксиаминогуминовых кислот в вибрационном аппарате // Вестник ДонНУ. Сер. А: Естественные науки. 2021. № 1. С. 160–165.
48. Хилько С.Л., Шелест В.С., Рогатко М.И., Макарова Р.А., Семенова Р.Г. Твердофазный синтез этоксиаминогуминовых кислот и их свойства // Вестник Тверского университета. Серия “Химия”. 2022. № 3(49). С. 98–105.
<https://doi.org/10.26456/vtchem2022.3.12>
49. Сивакова Л.Г., Лесникова Н.П., Ким Н.М., Ротова Г.М. Физико-химические свойства гуминовых веществ торфа и бурого угля // Химия тверд. топлива. 2011. № 1. С. 3–8.
50. Kawahigashi M., Sumida H., Yamamoto K. Size and shape of soil humic acids estimated by viscosity and molecular weight // J. Colloid Interface Sci. 2005. V. 284. № 2. P. 463–469.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.10.023>
51. Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1978.
52. Ravera F., Liggieri L., Loglio G. Rheology of surfactant adsorption layers // Progress in Colloid and Interface Science / Ed. by Miller R., Liggieri L. / 1st ed. CRC Press, Brill: Leiden, Boston 2009. Chapter 5. P. 137–177.
53. Zhlob S.A., Kovalchuk V.I., Makievski A.V., Kragel J., Fainerman V.B., Miller R. Determination of the dilational elasticity and viscosity from the surface tension response to harmonic area perturbations // Interfacial Rheology. 2009. V. 1. P. 38–76.
54. Линкевич Е.В., Юдина Н.В., Савельева А.В. Формирование гуминовых коллоидов в зависимости от pH среды водных растворов // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 4. С. 568–573.
<https://doi.org/10.31857/S0044453720040093>
55. Тарасевич Ю.И., Доленко С.А., Трифонова М.Ю., Алексеенко Е.Ю. Ассоциация и коллоидно-химические свойства гуминовых кислот в водных растворах // Коллоид. журн. 2013. Т. 75. № 2. С. 230–237.
<https://doi.org/10.7868/S0023291213020171>
56. Prado A.G.S., Pertusatti J., Nunes A.R. Aspects of protonation and deprotonation of humic acid surface on molecular conformation // J. Braz. Chem. Soc. 2011. V. 22. № 8. P. 1478–1483.
<https://doi.org/10.1590/S0103-505320110008000>
57. Smejkalova D., Piccolo A. Aggregation and disaggregation of humic supramolecular assemblies by NMR diffusion ordered spectroscopy (DOSY-NMR) // Environ. Sci. Technol. 2008. V. 42. № 3. P. 699–706.
<https://doi.org/10.1021/es071828p>
58. Yates L.M., Wandruszka R. Effects of pH and metals on the surface tension of aqueous humic materials // Soil Sci. Soc. Am. J. 1999. V. 63. № 6. P. 1645–1649.
<https://doi.org/10.2136/sssaj1999.6361645x>
59. Fainerman V.B., Aksenenko E.V., Makievski A.V., Trukhin D.V., Yeganehzad S., Gochev G., Miller R. Surface tension and dilational rheology of mixed β -casein– β -lacto-

- globulin aqueous solutions at the water/air interface // Food Hydrocoll. 2020. V. 106. P. 105883–105891. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.105883-105891>
60. Программа “ProteinG” // Разработчик программы Аксененко Е.В. (Eugene_Aksenenko@ukr.net). <http://www.thomascatt.info/Scientific/adso/adso.htm>.
61. Файнерман В.Б., Миллер Р. Равновесные и динамические характеристики адсорбционных слоев белков на межфазных границах жидкость–газ: теория и эксперимент // Коллоид. журн. 2005. Т. 67. № 4. С. 437–449.
62. Fainerman V.B., Kovalchuk V.I., Aksenenko E.V., Zinkovych I.I., Makievski A.V., Nikolenko M.V., Miller R. Dilational viscoelasticity of proteins solutions in dynamic conditions // Langmuir. 2018. V. 34. № 23. P. 6678–6686. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b00631>
63. Lucassen-Reynders E.H., Fainerman V.B., Miller R. Surface dilational modulus or Gibbs’ elasticity of protein adsorption layers // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. № 26. P. 9173–9176. <https://doi.org/10.1021/jp049682t>

УДК 620.92:62-67

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИСПАРЕНИЯ КАПЕЛЬ НАНОЖИДКОСТЕЙ НА ПОДЛОЖКЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СОЛНЕЧНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2023 г. К. Т. Чан¹, *, А. С. Дмитриев¹, П. Г. Макаров¹, И. А. Михайлова¹

¹Национальный исследовательский университет “Московский энергетический институт”,
Красноказарменная улица, дом 14, стр. 1, Москва, 111250 Россия

*e-mail: tranqth.96@gmail.com

Поступила в редакцию 01.09.2023 г.

После доработки 05.10.2023 г.

Принята к публикации 05.10.2023 г.

Данная работа посвящена экспериментальному исследованию процесса испарения капель наножидкостей диоксида титана, диоксида кремния и алмаза на подложке при взаимодействии с солнечным излучением. Было изучено влияние различных факторов на процесс испарения капель, включая тип материала и концентрацию наноконпонентов, направление облучения, объем капли и материал подложки. В результате были определены критические концентрации наночастиц для капель исследуемых наножидкостей, при которых скорость испарения капель достигает стабильного уровня. Также проанализированы режимы и стадии процесса испарения капель в случае докритической и критической концентраций наночастиц. Показано, что эффективность испарения капель под действием солнечного излучения сильно зависит от направления облучения. Влияние объема капли и материала подложки на ее скорость испарения также исследовано. Помимо эффективности испарения, проведен анализ морфологии осадочных структур капель, показана их зависимость как от концентрации и типа материала наночастиц, так и от режима испарения капель. Результаты данного исследования позволяют более детально понять, как ведут себя капли в процессе испарения под действием излучения, особенно в инфракрасной области, и подтверждают перспективность применения наножидкостей в солнечной теплоэнергетике.

Ключевые слова: наножидкость, испарение капель, солнечное излучение, режимы испарения, критическая концентрация, морфология осадочной структуры

DOI: 10.31857/S0023291223600761, **EDN:** HDXZUG

ВВЕДЕНИЕ

Испарение капель представляет собой замечательный процесс, который является неотъемлемой частью нашей повседневной жизни и играет важную роль во многих областях, включая энергетику. На первый взгляд, физическая суть процесса испарения капель легко понятна и многократно объяснена. Данный процесс происходит, когда молекулы жидкости получают достаточно энергии, чтобы оторваться от поверхности и выйти в окружающую атмосферу. При этом энергия для реализации процесса испарения обычно поставляется в виде тепла. Однако в реальности испарение капель является очень сложным процессом, поскольку скорость испарения зависит от многих факторов, включая геометрию межфазной поверхности жидкость — окружающая среда, свойства и температуру жидкости, площадь поверхности жидкости, влажность окружающего воздуха и наличие других газов в атмосфере, свойства твердой по-

верхности, с которой жидкость контактирует, и также другие факторы [1]. Помимо изучения процесса испарения капель однокомпонентных (чистых) жидкостей, в последнее время исследование динамики испарения капель наножидкостей на подложках привлекает внимание многих исследователей. Данное направление играет ключевую роль во многих областях инженерии, таких как покрытия, печатные технологии, микрофлюидные устройства и теплоэнергетика [2–5].

Процесс испарения приводит к изменению таких параметров капель, как контактный диаметр, контактные углы и высота купола. В зависимости от поведения контактных углов и контактного диаметра во время испарения, капли могут находиться в следующих режимах [6]: режим постоянной контактной линии (constant contact line — CCL), при котором контактная линия закреплена, т.е. контактный диаметр и площадь смачиваемого контакта между каплей и подложкой остаются постоянными, а контактный угол уменьшается со

временем; режим постоянного контактного угла (constant contact angle – CCA) – контактный угол не меняется, а контактный диаметр постепенно уменьшается; смешанный режим, когда имеет место перехода между режимами CCL и CCA; режим “прилипания-скольжения (stick-slip)”, при котором капля находится в режиме CCL (фаза “прилипания”), но контактная линия внезапно соскальзывает в новое положение, ведущее к меньшему контактному диаметру, когда угол контакта достигает порога, значение которого соответствует фазе “скольжения”. Затем капля снова находится в режиме CCL (фаза прилипания) до тех пор, пока не произойдет следующее скольжение. Следует отметить, что до конца сформулированной теории фазы “скольжения” не существует, поскольку во многих экспериментах наблюдается аномальное поведение контактных углов и контактных линий в зависимости от температуры.

Помимо перечисленных выше факторов, на процесс испарения и формирования осадочной структуры капель наножидкостей влияют многие явления и факторы [6–11]: теплопроводность и конвекция, естественная конвекция, вязкие и инерционные течения, течения с поверхностным натяжением (эффект Марангони), термогидродинамические неустойчивости, эффекты плавучести, броуновское движение наночастиц внутри базовой жидкости, растекание жидкости, закрепление и открепление контактной линии, адгезия и другие. Результаты работы [8] показали, что скорость испарения также зависит от размера наночастиц и типа поверхностных активных веществ. Авторы работы [9] показали, что с увеличением концентрации наночастиц скорость испарения жидкости монотонно возрастает. В работе [10] представлены результаты экспериментальных исследований испарения капель воды и наножидкости, лежащих на поверхности различных материалов, в частности, использовались пластины из материалов с существенно отличающимися коэффициентами теплопроводности: меди ($\lambda = 401$ Вт/м °С), тефлона ($\lambda = 0.25$ Вт/м °С) и экструзионного пенополистирола ($\lambda = 0.03$ Вт/м °С). Использована наножидкость – смесь воды с наночастицами золота, полученными методом лазерной абляции. В наножидкости массовая концентрация наночастиц составляла около 0.1%. В результате выполненных экспериментов установлено, что минимальное значение температуры капель наножидкости было ниже, чем у капель воды, а время испарения у капель наножидкости было больше, чем у капель воды на соответствующих поверхностях. В исследовании [11] показано, что при воздействии внешнего давления на линию трехфазного контакта эффект гистерезиса краевых углов наблюдается для поверхностей, на которых капли сидят в режиме постоянной контактной линии.

На сегодняшний день большинство работ посвящено исследованию процесса испарения капли наножидкостей на подложках с ее резистивным нагревом снизу или без нагрева [4, 12–36]. Авторами работы [12] при описании квазистационарно медленного процесса испарения малых осесимметричных капель, лежащих на плоской подложке, были предложены для произвольных значений контактных углов новые аналитические выражения для плотности пара, плотности потока испарения и полного потока испарения в единицу времени. Выражения справедливы в приближении малых температурных градиентов во всех частях рассматриваемой системы. В работе [13] было замечено аномальное поведение времени испарения капель наножидкости диоксида титана (TiO_2) на основе деионизированной воды в зависимости от концентрации наночастиц при температуре поверхности подложки 50°С. При такой температуре и массовой концентрации наночастиц 0.5% капля наножидкости TiO_2 испарилась медленнее, чем капля воды. Но приемлемого объяснения для такого явления пока нет. Экспериментально установлено, что скорость испарения жидкости возрастает с увеличением концентрации наночастиц [21, 22]. При этом, как только вся базовая жидкость полностью испаряется, на поверхности подложки образуется осадок с различной морфологией [7, 18, 27–36]. В работе [18] были получены разные морфологии осадочной структуры при разных температурах подложки: относительно равномерное распределение наночастиц в осадке в случае без нагрева подложки и многокольцевые структуры при более высокой температуре (~99°С). Результаты исследований в работе [28] показали, что морфология осадочной структуры зависит как от материала, размера и концентрации наночастиц, так и от свойства поверхности подложки. Для наножидкости Al_2O_3 было обнаружено, что кольцеобразная форма осадка формировалась при низких концентрациях и малых размерах частиц (ниже 2 об. % и менее 13 нм), в то время как однородная структура получалась при высоких концентрациях и больших размерах наночастиц (выше 3 об. % и более 20 нм). Для наножидкости TiO_2 размером 21 нм кольцеобразные осадки наблюдались при всех концентрациях 0.01–4 об. %.

Количество работ по изучению свойств наножидкостей как нового перспективного класса теплоносителей в солнечной теплоэнергетике растет очень быстро [2, 3]. При этом число исследований процесса испарения капель под действием теплового излучения (не резистивный нагрев), наоборот, очень ограничено [37, 38]. В работе [38] исследован процесс испарения капли золотосодержащей наножидкости при разных концентрациях наночастиц под действием солнечного имитатора CEL-S500. Полученные в данной работе резуль-

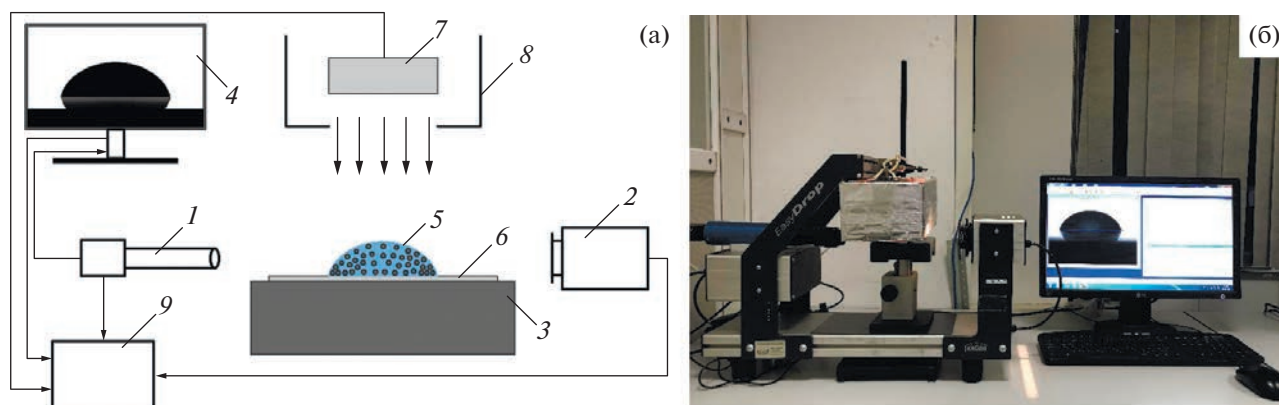


Рис. 1. Упрощенная схема (а) и фотография (б) экспериментальной установки: 1 – видеокамера (monochrome interline CCD camera); 2 – источник света; 3 – столик для образца; 4 – компьютер; 5 – капля наножидкости; 6 – подложка; 7 – солнечный имитатор; 8 – защитный корпус с окном для выхода излучения, 9 – блок питания.

таты показали, что скорость испарения капель Au-наножидкости достигает стабильного уровня при концентрации 10 ppm, которая является критической. До критического значения скорость испарения резко повышается по мере увеличения концентрации наночастиц Au. Такое поведение скорости испарения капель авторы объясняют тем, что эти режимы испарения капель отвечают недостаточному и избыточному осаждению наночастиц в кофе-кольце для выделения тепла соответственно. Более того, в работе [38] под действием излучения солнечного имитатора со спектром 300–2500 нм наблюдался только режим испарения с постоянным контактным диаметром.

Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию процесса испарения и морфологии осадочной структуры капель наножидкостей на основе наночастиц диэлектрических материалов (диоксида титана (TiO_2), диоксида кремния (SiO_2) и наноалмаза (ND)) под действием солнечного имитатора в инфракрасной области. Исследование выполнено при вариации множества параметров, таких как материал и концентрация наночастиц, угол между поверхностями солнечного имитатора и подложки, объем капель и материалы подложек, которые отличаются между собой по теплофизическим, оптическим свойствам и характеристиками смачивания водой. В результате для случая взаимодействия капель указанных наножидкостей с излучением солнечного имитатора в инфракрасной области были впервые показаны основные режимы испарения, определены критические концентрации дисперсной фазы. Получены зависимости морфологии осадочной структуры и скорости испарения капель исследуемых наножидкостей от ряда факторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Динамика испарения капель была исследована с помощью оптического теневого метода на установке Krüss EasyDrop FM40Mk2, принципиальная схема и фотография которой представлены на рис. 1. Основные элементы установки: видеокамера для захвата бокового вида капель с пространственным разрешением 780×580 пикселей и 61 кадров в секунду, источник света с программно-управляемой галогенной лампой, платформа для размещения образца и компьютер с программным обеспечением Drop Shape Analysis (DSA) для обработки сигнала из камеры. В рамках данного эксперимента в качестве солнечного имитатора использовался так называемый “половинный кварцевый инфракрасный нагревательный элемент ICH-402”, удельная энергия поверхностного излучения которого составляет 1.91 Вт/м^2 , эффективная поверхность равна 78.4 см^2 . Данный имитатор генерирует излучение в диапазоне от 1.85 до 8.9 мкм и требует 5 мин для выхода на рабочую температуру, которая может достигать 520°C .

Исследование влияния материала и концентрации наночастиц на скорость испарения капель проводилось на алюминиевой подложке с шероховатостью 2000 GP (Gaussian Peaks) при облучении капель сверху, т.е. при угле между поверхностями подложки и имитатора 0° . При этом расстояние между каплей и поверхностью имитатора установлено равным 100 мм. Подготовка наножидкостей была осуществлена по двухэтапному методу [37] на основе наночастиц диэлектрических материалов со следующими характеристиками: TiO_2 (~17 нм), SiO_2 (18–35 нм), ND (20–80 нм). Наночастицы TiO_2 и SiO_2 были синтезированы компанией Nanografi, а алмазные наночастицы – компанией Jiangsu Xfnano Materials Tech Co. Перед экспериментом наножидкость была перемеша-

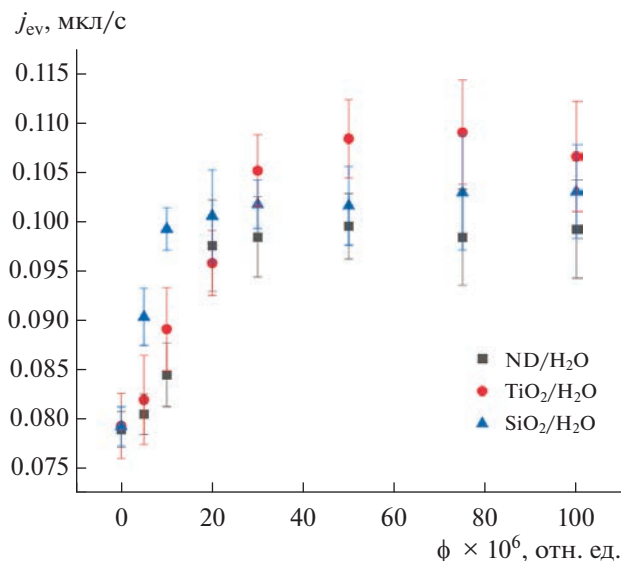


Рис. 2. Влияние материала и концентрации наночастиц на скорость испарения капель.

на в ультразвуковой ванне в течение 20 мин, а затем охлаждена до комнатной температуры. Исследование проводилось для капель объемом 50 мкл. Поскольку для размещения солнечного имитатора на установке автоматическая система дозирования была демонтирована, дозировка капель была сделана при помощи ручного дозатора с точностью до 0.1 мкл. Для минимизации влияния окружающей среды (ветер, изменение температуры и влажности) на результат исследования эксперименты проводились в герметичном помещении при следующих условиях: температура воздуха в помещении ($25 \pm 0.4^\circ\text{C}$), начальная температура подложки ($25 \pm 0.5^\circ\text{C}$), начальная температура капли ($25 \pm 0.5^\circ\text{C}$), относительная влажность ($39 \pm 3\%$), концентрация наночастиц (0–100 ppm). С целью получения достоверных результатов, эксперимент с каждой концентрацией наночастиц повторяется минимально от 7 до 10 раз. Динамика процесса испарения капель была снята с помощью видеокамеры установки и затем обработана на компьютере в программном обеспечении DSA для определения их характеристик по времени. При этом контактный угол капель определялся по методу касательных с точностью $\pm 0.1^\circ$. Морфологии осадочной структуры после высыхания капель также были сфотографированы и проанализированы под оптическим микроскопом.

Помимо материала и концентрации наночастиц, в рамках данного исследования также рассмотрено влияние следующих факторов на скорость испарения капель: угла между поверхностями подложки и имитатора (ϕ), объема капель (V) и типа материала подложки. Эксперимент для выявления влияния названных факторов был вы-

полнен для капель дистиллированной воды и наножидкости TiO_2 с объемной концентрацией 30 ppm, которая является критической величиной в эксперименте с облучением под углом 0° . Исследование влияния угла ϕ на скорость испарения капель проводилось при вращении солнечного имитатора по окружности радиусом 100 мм с центром, совпадающим с центром поверхности подложки, где находится исследуемая капля. Были рассмотрены следующие углы ϕ : 0° , 45° и 90° . Исследование по влиянию объема капель проводилось под углом ϕ (90°) для трех значений объема: 5, 25 и 50 мкл. Наконец, было рассмотрено влияние на процесс испарения капель (5 мкл) материала подложек (алюминиевой, стеклянной, кремниевой), которые обладают разными теплофизическими, оптическими свойствами и свойствами смачивания поверхности водой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние материала и концентрации наночастиц на динамику испарения капель

Результаты по средней скорости испарения капель наножидкостей ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\text{ND}/\text{H}_2\text{O}$) при их облучении под углом ϕ , равном 0° , представлены на рис. 2. Из графика зависимости видно, что по мере повышения объемной концентрации наночастиц (ϕ) скорость испарения (j_{ev}) резко увеличивается и затем выходит на стабильный уровень. Подобная тенденция изменения скорости испарения также наблюдалась в исследовании [38] для капель на основе наночастиц Au. Значение концентрации, при котором скорость испарения начинает стабилизироваться, будем называть критическим. Получено, что для исследуемых наножидкостей $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\text{ND}/\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ критическая концентрация равна 30, 20 и 10 ppm соответственно. Здесь можно заметить, что капли $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ с наименьшим размером наночастиц (~ 17 нм) при критической и более высокой концентрациях обладают наибольшей скоростью испарения (на 32.5% превышает скорость испарения у капель дистиллированной воды при ϕ , равной 30 ppm). Второе место по величине j_{ev} занимают капли $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ (приращение j_{ev} по сравнению с водой составляет 25.2% при ϕ , равной 10 ppm), а третье место — капли $\text{ND}/\text{H}_2\text{O}$ (приращение j_{ev} по сравнению с водой составляет 23.6% при ϕ , равной 20 ppm), которые состоят из наиболее крупных наночастиц порядка 20–80 нм.

Получено, что режим испарения капель сильно зависит от концентрации наночастиц. По результатам исследования все капли можно разделить на две группы. К первой группе относятся капли с объемной концентрацией наночастиц ниже критического значения, включая капли дистиллированной воды. Ко второй группе относятся капли

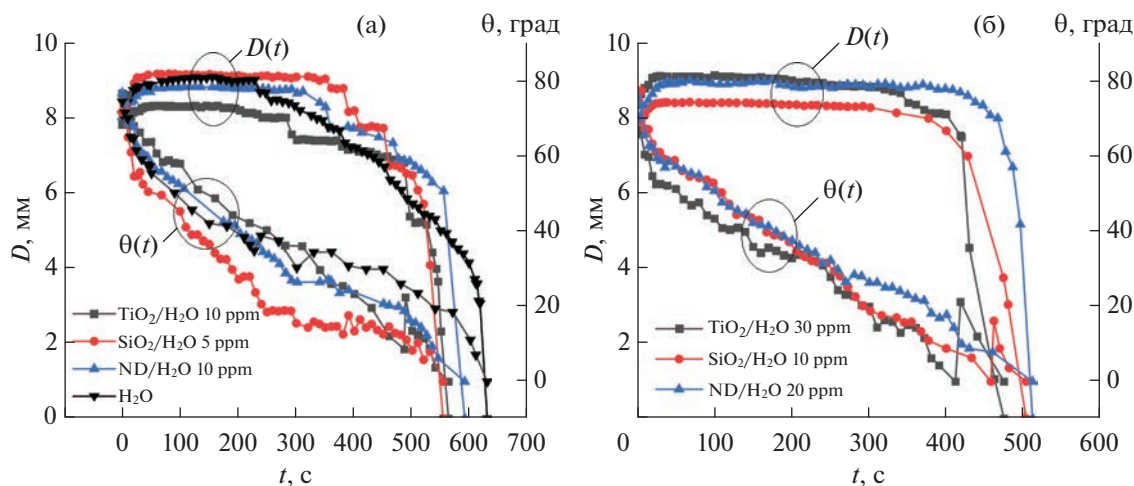


Рис. 3. Режимы испарения капель наножидкостей в случае до (а) и при критической (б) концентрации наночастиц.

с критической и более высокой концентрациями наночастиц. При этом каждая группа обладает своим характером изменения контактных угла (θ) и диаметра (D) каплей со временем. Это хорошо видно на рис. 3, где рис. 3а показывает зависимость величин D и θ от времени для капель первой группы, а рис. 3б — для капель при критической концентрации. Важно отметить, что все капли одной группы имеют абсолютно идентичные зависимости $D(t)$ и $\theta(t)$. Поэтому на рис. 3 для каждой группы и каждого материала наночастиц была выбрана одна концентрация для представления зависимости $D(t)$ и $\theta(t)$. По результатам, представленным на рис. 3, видно, что в течение большей части своей жизни капли первой группы испаряются по режиму “прилипания–скольжения”, а капли второй группы — по режиму ССЛ. При этом замечено, что в начале процесса под действием излучения капли быстро растекаются и затем переходят на режим ССЛ. В течение периода растекания контактный диаметр капель существенно увеличивается, а контактный угол резко уменьшается. Также важно, что конечная стадия процесса испарения капель второй группы зависит от вида материала наночастиц (рис. 3б). После того как капли $\text{ND}/\text{H}_2\text{O}$ достигают минимального значения θ в режиме ССЛ, контактные угол и диаметр резко уменьшаются и монотонно обращаются в нуль. В то время как конечная стадия испарения капель $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ происходит с одной фазой “скольжения”, сопровождающейся скачкообразным изменением контактного угла.

Далее подробно проанализируем стадии процесса испарения капель первой и второй групп на примере капель $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 10 и 30 ppm, зависимости $D(t)$ и $\theta(t)$ для которых представлены на рис. 4. Процесс испарения капель можно условно разделить на начальную (I), основную (II) и конечную

(III) стадии. Длительность каждой стадии обозначена соответственно t_1 , t_2 и t_3 . Видно, что на начальной стадии происходит растекание капли с ростом контактного диаметра D и резким падением контактного угла θ . Длительность данной стадии (t_1) по сравнению с общей длительностью процесса испарения капли $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 10 ppm составляет 7.2%, а для капли $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 30 ppm t_1 составляет 4.2%. Основная стадия занимает большую часть времени процесса испарения каплей (79.2% для капли $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 10 ppm и 82.5% для капли $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 30 ppm). Отмечено, что режим испарения капель первой и второй групп отличаются именно в основной стадии, где капли первой группы ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 10 ppm) демонстрируют режим “прилипания–скольжения”, а капли второй группы ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 30 ppm) — режим ССЛ. Конечная стадия процесса происходит аналогично с одной фазой “скольжения”. Длительность данной стадии (t_3) составляет 13.6% для капли $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 10 ppm и 13.3% для $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 30 ppm. На рис. 5 представлены боковые виды капли $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 30 ppm в основные моменты стадий процесса ее испарения.

Влияние направления облучения каплей на скорость испарения

Результаты данного исследования для капель дистиллированной воды и $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 30 ppm объемом 50 мкл показывают, что скорость испарения j_{ev} сильно зависит от угла φ , который образуется между поверхностями солнечного имитатора и подложки. При этом по мере повышения угла φ время испарения капель увеличивается (рис. 6а), что приводит к снижению скорости испарения (рис. 6б). Помимо этого, следует отметить, что приращение скорости испарения капель $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 30 ppm по

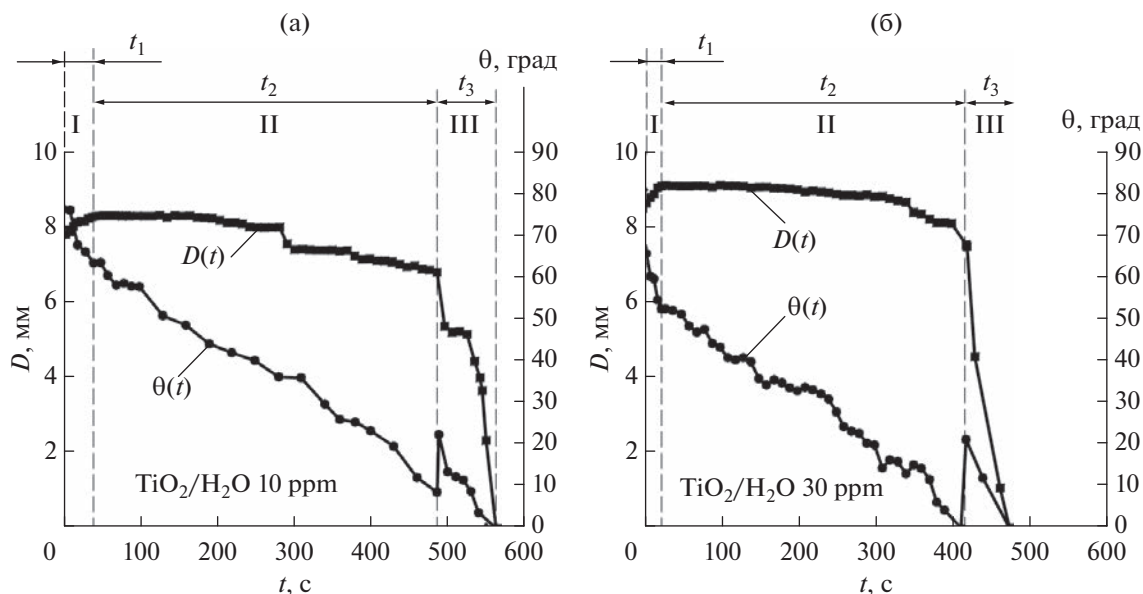


Рис. 4. Стадии процесса испарения капель наножидкости $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ при концентрации 10 ppm (а) и при критической концентрации 30 ppm (б): I – начальная стадия с растеканием капли и длительностью t_1 ; II – основная стадия испарения со длительностью t_2 ; III – конечная стадия длительностью t_3 .

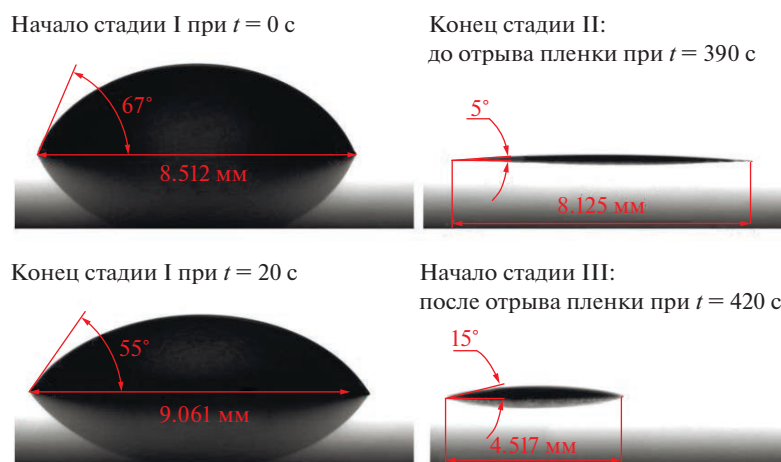


Рис. 5. Боковой вид капель $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 30 ppm в основные моменты процесса испарения.

сравнению с каплями дистиллированной воды также падает с ростом угла ϕ . При повышении ϕ от 0 до 90° данное приращение уменьшается с 32.5 до 8.9% соответственно. Такую тенденцию изменения скорости испарения можно объяснить тем, что по мере повышения угла ϕ средняя плотность подведенного потока тепла за счет излучения ($q_{\text{под}}$) через поверхность капли также уменьшается. Действительно, на основе экспериментальных данных по времени испарения капель $t_{\text{ев}}$ можно оценить величины $q_{\text{под}}$ по следующим уравнениям (здесь для упрощения представляем каплю в форме диска и пренебрегаем потерями за счет испарения)

$$Q_{\text{под}} = t_{\text{ев}} q_{\text{под}} F, \quad (1)$$

$$Q_{\text{под}} = rm, \quad (2)$$

где $Q_{\text{под}}$ – количество тепла, подведенного к капле за время процесса испарения $t_{\text{ев}}$; F – площадь поверхности капли; r – теплота парообразования воды; m – масса капли.

Из уравнений (1) и (2) следует, что

$$q_{\text{под}} = \frac{rm}{t_{\text{ев}} F} = \frac{r\rho V}{t_{\text{ев}} \frac{\pi D^2}{4}}, \quad (3)$$

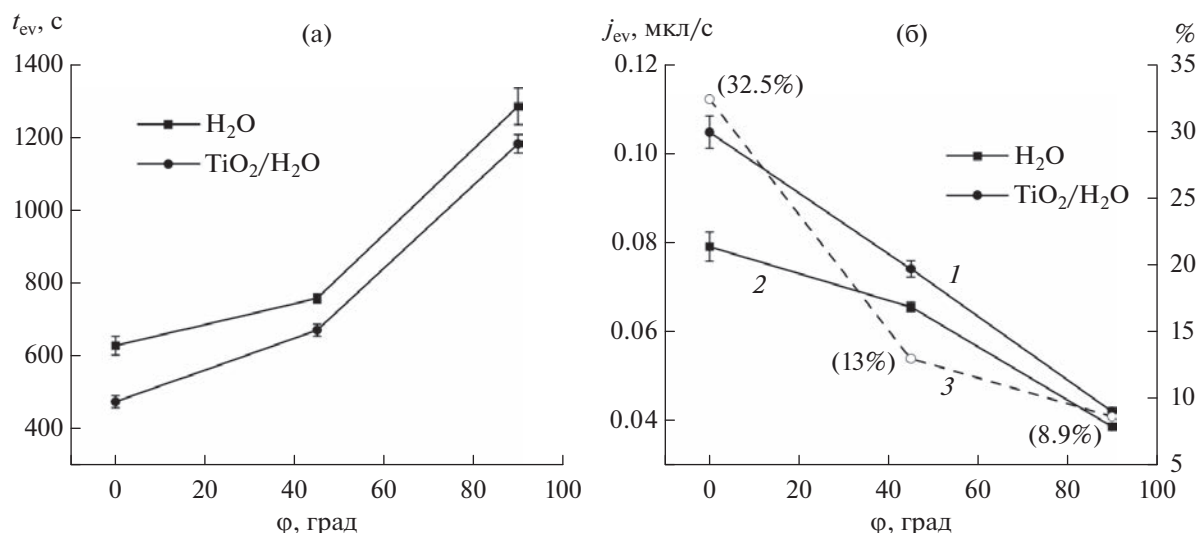


Рис. 6. Влияние угла ϕ на время высыхания (а) и скорость испарения капель (б): 1 — скорость испарения капель TiO_2/H_2O (30 ppm), 2 — скорость испарения капель дистиллированной воды, 3 — относительное приращение скорости испарения капель TiO_2/H_2O (30 ppm) над каплями дистиллированной воды.

где ρ , V — плотность и объем капли, соответственно; D — контактный диаметр капли. Здесь для простой оценки величины $q_{под}$ площадь поверхности капли условно принимаем равной площади ее основания.

Из соотношения (3) видно, что по мере повышения угла ϕ процесс испарения длится дольше из-за уменьшения средней плотности подведенного потока тепла $q_{под}$. Оценим $q_{под}$ по формуле (3) для капель дистиллированной воды при следующих параметрах: $\rho(25^\circ\text{C}) = 997.05 \text{ кг/м}^3$; $V = 50 \text{ мкл} = 50 \times 10^{-9} \text{ м}^3$; $D \approx 8 \times 10^{-3} \text{ м}$; $r = 2256.4 \text{ кДж/кг}$. Получено, что при угле ϕ , равном 0° , 45° и 90° , средняя плотность подведенного потока тепла $q_{под}$ равна 3.6, 2.9 и 1.7 кВт/м². Отсюда получено, что при облучении каплей сверху к капле подводится наибольшее количество тепла, что приводит к максимальной скорости испарения. Здесь необходимо отметить, что динамика процесса испарения капель наножидкостей (гистерезис контактных углов, форма капель, характер движения и распределения наночастиц внутри капель) существенно зависит от направления облучения. Поэтому эффекты, наблюдающиеся при изменении направления облучения, представляют собой интересные явления и заслуживают отдельного исследования.

Влияние объема капель и материала подложек

Исследование влияния объема капель на их скорость испарения было выполнено на алюминиевой подложке при угле ϕ , равном 90° . Определено, что скорость испарения капель линейно за-

висит от их объема (рис. 7). Такая зависимость была предсказана Пикнеттом и Бексоном более 40 лет назад [19] и также получена в других работах [20]. Здесь скорость испарения капель увеличивается по мере повышения объема капли (рис. 7б), поскольку рост объема приводит к увеличению поверхности капли и к увеличению плотности подведенного к капле потока тепла $q_{под}$ за счет падающего излучения, что также следует из соотношения (3). При этом при росте объема приращение скорости испарения капель TiO_2/H_2O 30 ppm над каплями дистиллированной воды падает (рис. 7б), что связано с увеличением времени испарения капель t_{ev} (рис. 7а).

В рамках данного исследования также рассмотрено влияние типа подложки на скорость испарения капель дистиллированной воды и TiO_2/H_2O 30 ppm с объемом 5 мкл (рис. 8). Определено, что капли на кремниевой подложке испаряются с наибольшей скоростью по сравнению со скоростями испарения капель на стеклянной и алюминиевой подложках (рис. 8а). Но приращение скорости испарения капель TiO_2/H_2O 30 ppm по сравнению с каплями дистиллированной воды на кремниевой подложке является наименьшим (15.7%). В то же время капля TiO_2/H_2O 30 ppm на алюминиевой подложке демонстрирует наиболее высокую эффективность (приращение составляет 24.8%) (рис. 8а). Важно отметить, что стеклянная и алюминиевая подложки, помимо различий свойств материалов, отличаются между собой характеристиками поверхности. Во-первых, отличие в материале и шероховатости приводит к разнице в углах смачивания (рис. 8б). Среди исследуемых подложек стеклянная подложка обладает наилучшей смачи-

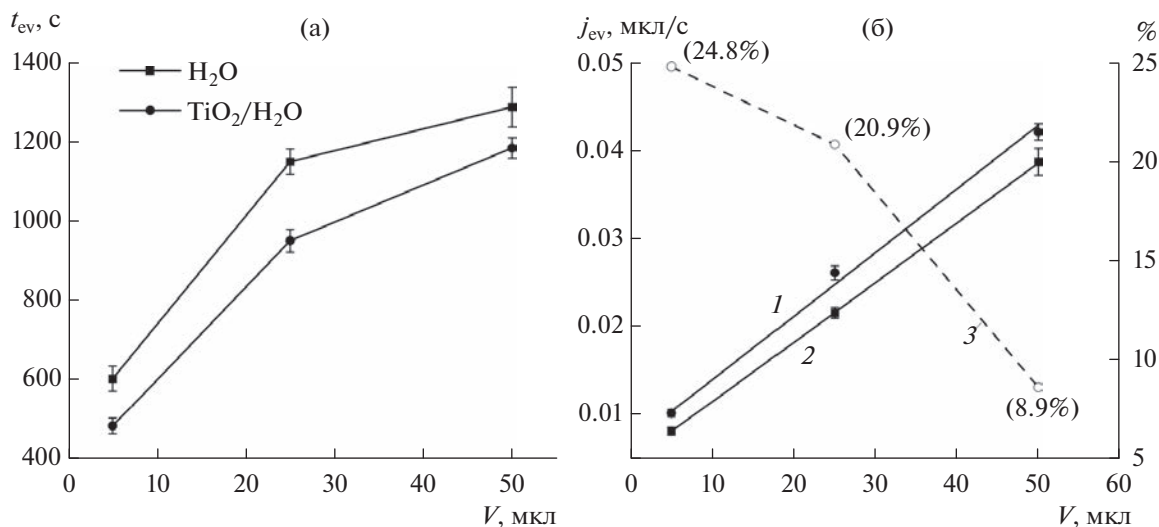


Рис. 7. Влияние объема капли на время высыхания (а) и скорость испарения при облучении под углом 90° (б): 1 — скорость испарения капель TiO_2/H_2O (30 ppm), 2 — скорость испарения капель дистиллированной воды, 3 — относительное приращение скорости испарения капель TiO_2/H_2O (30 ppm) относительно капель дистиллированной воды.

ваемостью водой ($\theta \sim 32^\circ$), а алюминиевая подложка обладает наихудшей смачиваемостью ($\theta \sim 75^\circ$). Во-вторых, теплофизические и оптические свойства этих подложек также отличаются между собой, что сильно влияет на процесс теплообмена между каплей и поверхностью подложки. С одной стороны, теплофизические свойства материала определяют значение термического сопротивления процессу передачи тепла от капли через ее основание к поверхности подложки. Известно, что при температуре $25^\circ C$ коэффициент теплопроводности алюминия, стекла и кремния приблизительно равен: 237, 1 и 150 Вт/(м К). В рассматриваемом случае, поскольку геометрия капель и физические процессы внутри капли для разных подложек почти одинаковые, можно предложить, что термическое сопротивление теплоотдачи для трех подложек сравнительно одинаково. Более того, алюминиевая подложка имеет наименьшее термическое сопротивление теплопроводности, так как она обладает наибольшим коэффициентом теплопроводности. Таким образом, алюминиевая подложка имеет наименьшее суммарное термическое сопротивление, что, по-видимому, приводит к более интенсивным потерям теплоты капель через подложку. Приведенное рассуждение помогает разяснить возможную причину того, почему капля на алюминиевой пластине испаряется медленнее. С другой стороны, оптические свойства (степень черноты) определяют, насколько хорошо подложки поглощают падающее излучение, что будет замедлять процесс потерь теплоты от капли к подложке или даже приведет к дополнительному подводу теплоты от подложки к капле.

Морфологии осадочной структуры капель

Полученные морфологии осадочной структуры капель объемом 50 мкл при исследовании процесса испарения с облучением под углом 0° на алюминиевой подложке представлены на рис. 9 и 10. Получено, что морфологии осадочной структуры капель меняются как в зависимости от объемной концентрации, так и от вида материала наночастиц (рис. 9). Для капель TiO_2/H_2O , ND/H_2O и SiO_2/H_2O можно заметить, что морфологии осадочной структуры преобразуются в единообразную структуру при достижении критической концентрации наночастиц. Поскольку капли с концентрацией менее критического значения испаряются по режиму “прилипания–скольжения”, то в результате образуется осадок со многокольцевой структурой. Капли ND/H_2O с критической и более высокой концентрациями испаряются по режиму SCL без фазы “скольжения”, поэтому в итоге процесса испарения получается осадок с одним кольцом. При этом по мере повышения концентрации внутри кольца образуется однородная пленка из наночастиц алмаза. Более того, расстояние между пленкой и кольцом уменьшается при повышении концентрации наночастиц. Для капель TiO_2/H_2O и SiO_2/H_2O при критической и более высокой концентрациях, помимо режима SCL, в конечной стадии процесса испарения реализуется одна короткая и резкая фаза “скольжения”, что приводит к образованию единственного кольца с “островом” наночастиц. Для капель TiO_2/H_2O данная структура наблюдалась при всех концентрациях выше критического значения (от 30 до 100 ppm), в то время как для капель TiO_2/H_2O структура един-

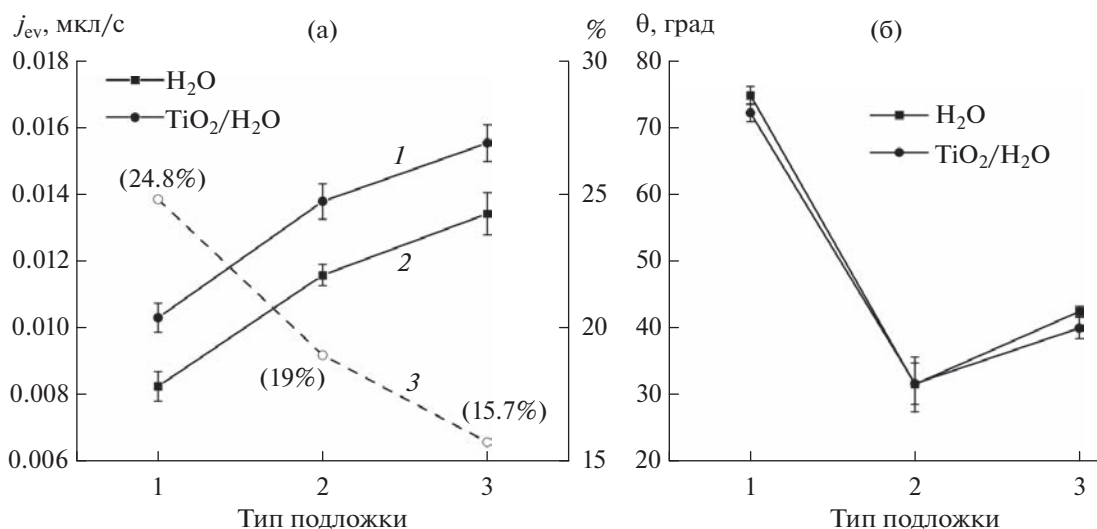


Рис. 8. Влияние материала подложек на скорость испарения (а) и начальный угол смачивания каплями (б), где на горизонтальной оси координат обозначены: 1 – алюминиевая; 2 – стеклянная; 3 – кремниевая подложки. На рисунке (а) обозначены следующие линии: 1 – скорость испарения капель TiO_2/H_2O (30 ppm), 2 – скорость испарения капель дистиллированной воды, 3 – относительное приращение скорости испарения капель TiO_2/H_2O (30 ppm) над каплями дистиллированной воды.

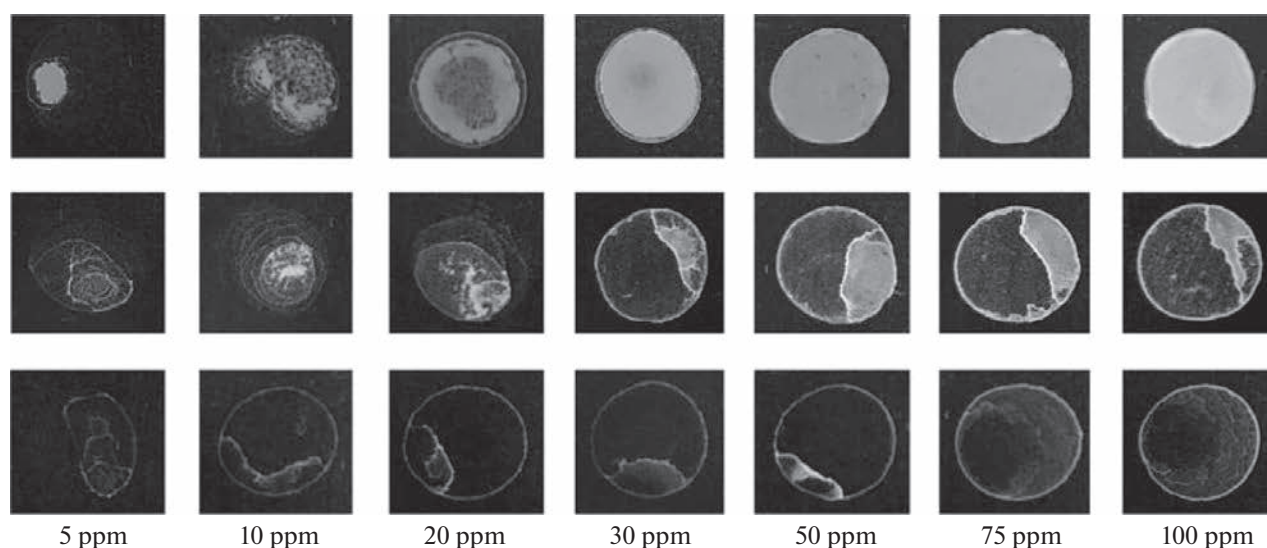


Рис. 9. Морфологии осадочной структуры капель наножидкостей ND/ H_2O (1-й ряд), TiO_2/H_2O (2-ой ряд), SiO_2/H_2O (3-й ряд).

ственного кольца с “островом” наночастиц определялась только в диапазоне от 10 до 50 ppm. Дальнейшее повышение объемной концентрации наночастиц SiO_2 приводит к образованию структуры с пленкой (рис. 9). Относительно толщины кольца (рис. 9) можно заметить, что она увеличивается по мере повышения объемной концентрации наночастиц. Более того, среди исследуемых наножидкостей осадок капель ND/ H_2O имеет наименьшую толщину кольца (~23 мкм), в то время как толщина

кольца капель TiO_2/H_2O и SiO_2/H_2O приблизительно одинакова (~150 мкм) и почти в 6.5 раз больше, чем толщина кольца капель ND/ H_2O (рис. 10).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках данного исследования был изучен процесс испарения капель наножидкостей при воздействии внешнего радиационного потока в зависимости от ряда факторов, включая объем

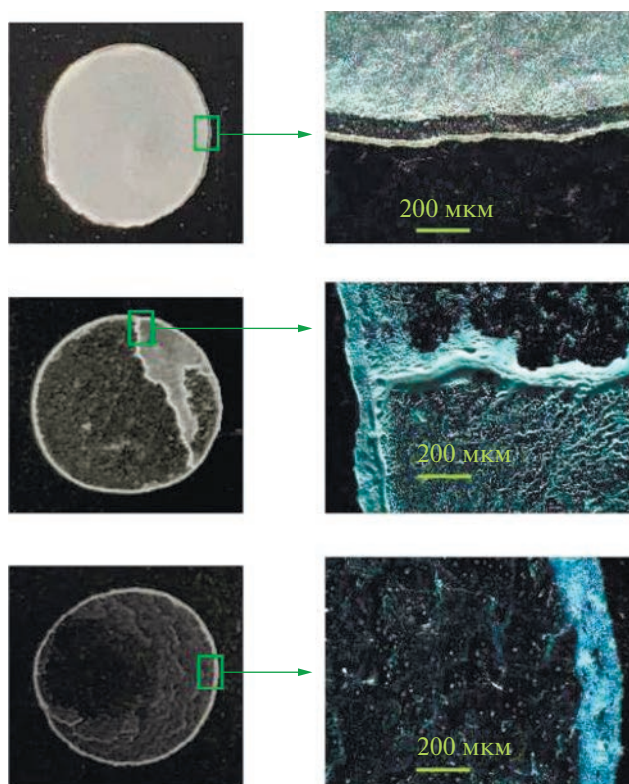


Рис. 10. Местный вид осадочной структуры капель наножидкостей при объемной концентрации 100 ppm.

капель, материал наночастиц, их концентрацию, направление облучения и материалы подложек. На основе полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. По мере повышения объемной концентрации наночастиц обнаружено, что скорость испарения сначала резко увеличивается и затем выходит на стабильный уровень при достижении критической концентрации. Подобная тенденция изменения скорости испарения также наблюдалась в исследовании [38] для капель на основе наночастиц Au. Впервые определены критические концентрации для исследуемых наножидкостей на основе воды с добавлением частиц TiO_2 , ND и SiO_2 , которые составили 30, 20 и 10 ppm соответственно.

2. Показано, что под действием внешнего излучения капли испаряются в основном в двух режимах: режим “прилипания–скольжения” и режим постоянного контактного диаметра. Первый режим характерен для капель первой группы, где капли содержат наночастицы меньше критического значения. Второй режим реализуется у капель с критической или более высокой концентрациями наночастиц. Кроме того, весь процесс испарения всех капель можно разделить на три стадии: начальная стадия с растеканием капель, основная и конечная стадии. Требуются дополнительные исследования указанных режимов.

3. Получено, что скорость испарения капель существенно зависит от направления их облучения. При повышении угла между поверхностями солнечного имитатора и подложки от 0° до 90° , приращение скорости капель $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 30 ppm над каплями дистиллированной воды уменьшается с 32.5 до 8.9% соответственно. Отсюда следует, что наиболее эффективно капли испаряются при их облучении сверху, т.е. при угле ϕ , равном 0° .

4. Получено, что скорость испарения капель наножидкостей линейно зависит от их объема. При этом по мере повышения объема капель их скорость испарения увеличивается. Более того, приращение скорости испарения капель наножидкостей по сравнению с каплями воды уменьшается при увеличении их объема.

5. Показано, что тип материала подложек также влияет на эффективность испарения капель. В данном исследовании получено, что капли на алюминиевой подложке испаряются медленнее по сравнению с испарением на стеклянной и кремниевой подложках. Тем не менее капли на алюминиевой подложке демонстрировали наиболее высокую эффективность испарения. Данное обстоятельство обусловлено тем, что абсолютное приращение скорости испарения капель $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 30 ppm над каплями дистиллированной воды почти одинаково для всех рассматриваемых подложек.

6. Результаты исследования показали, что морфологии осадочной структуры капель меняются как в зависимости от объемной концентрации, так и от вида материала наночастиц. При этом показано, что морфологии преобразуются в единообразную структуру при достижении критической концентрации наночастиц.

7. Представляется необходимым разработку новых моделей для испарения капель наножидкостей при внешнем радиационном нагреве.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 23-19-00840).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brutin D., Starov V. Recent advances in droplet wetting and evaporation // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. № 2. P. 558–585. <https://doi.org/10.1039/c6cs00902f>
2. Дмитриев А.С., Клименко А.В. Преобразование солнечного излучения в пар — новые возможности на основе наноматериалов (обзор) // Теплоэнергетика. 2020. № 2. С. 1–16. <https://doi.org/10.1134/S0040363620020010>

3. *Дмитриев А.С., Клименко А.В.* Перспективы использования двумерных наноматериалов в энергетических технологиях (обзор) // Теплоэнергетика. 2023. № 8. С. 3–26.
<https://doi.org/10.56304/S0040363623080015>
4. *Дмитриев А.С., Макаров П.Г.* Об испарении жидкости из капель коллоидных растворов наночастиц SiO₂ и Fe₂O₃ // Коллоид. журн. 2015. Т. 77. № 2. С. 144–151.
<https://doi.org/10.7868/S0023291215020068>
5. *Хлебцов Б.Н.* Функциональные наночастицы: синтез и практические применения // Коллоид. журн. 2023. Т. 85. № 4. С. 399–402.
<https://doi.org/10.31857/S0023291223600426>
6. *Parsa M., Harmand S., Sefiane K.* Mechanisms of pattern formation from dried sessile drops // Adv. Colloid Interface Sci. 2018. V. 254. P. 22–47.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2018.03.007>
7. *Larson R.G.* Transport and deposition patterns in drying sessile droplets // AIChE J. 2014. V. 60. № 5. P. 1538–1571.
<https://doi.org/10.1002/aic.14338>
8. *Zaaroura I., Harmand S., Carlier J. et al.* Experimental studies on evaporation kinetics of gold nanofluid droplets: Influence of nanoparticle sizes and coating on thermal performance // Appl. Therm. Eng. 2020. V. 183. P. 116180.
<https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2020.116180>
9. *Минаков А.В., Лобасов А.С., Прыжников М.И. и др.* Экспериментальное исследование влияния наночастиц на процессы испарения жидкостей // Журнал технической физики. 2020. Т. 90. № 1. С. 33–41.
<https://doi.org/10.21883/JTF.2020.01.48657.61-19>
10. *Стерлягов А.Н., Низовцев М.И.* Экспериментальное исследование испарения капель воды и наножидкости на поверхности материалов с разной теплопроводностью // Коллоид. журн. 2023. Т. 84. № 1. С. 85–92.
<https://doi.org/10.31857/S0023291222600511>
11. *Есипова Н.Е., Ицков С.В., Соболев В.Д.* Гистерезис краевого угла на твердых кристаллических поверхностях // Коллоид. журн. 2023. Т. 85. № 2. С. 158–166.
<https://doi.org/10.31857/S0023291222600602>
12. *Савенко О.А., Лебедев-Степанов П.В.* Квазистационарное испарение малой капли жидкости на плоской подложке: аналитическое решение в биполярных координатах // Коллоид. журн. 2022. Т. 84. № 3. С. 328–337.
<https://doi.org/10.31857/S0023291222030119>
13. *Wcislik S., Mukherjee S.* Evaluation of three methods of static contact angle measurements for TiO₂ nanofluid droplets during evaporation // Phys. Fluids. 2022. V. 34. № 6. P. 062006.
<https://doi.org/10.1063/5.0096644>
14. *Siddiqui F.R., Tso C.Y., Fu S.C. et al.* Droplet evaporation and boiling for different mixing ratios of the silver-graphene hybrid nanofluid over heated surfaces // Int. J. Heat Mass Transf. 2021. V. 180. P. 121786.
<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2021.121786>
15. *Katre P., Balusamy S., Banerjee S. et al.* Evaporation dynamics of a sessile droplet of binary mixture laden with nanoparticles // Langmuir. 2021. V. 37. № 20. P. 6311–6321.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c00806>
16. *Chen P., Harmand S., Szunerits S. et al.* Evaporation behavior of PEGylated graphene oxide nanofluid droplets on heated substrate // Int. J. Therm. Sci. 2019. V. 135. P. 445–458.
<https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2018.06.030>
17. *Кузнецов Г.В., Феоктистов Д.В., Орлова Е.Г., Батушцева К.А.* Режимы испарения капли воды на медных подложках // Коллоид. журн. 2016. Т. 78. № 3. С. 319–324.
<https://doi.org/10.7868/S0023291216030083>
18. *Parsa M., Boubaker R., Harmand S. et al.* Patterns from dried water-butanol binary-based nanofluid drops // J. Nanoparticle Res. 2017. V. 19. № 8. P. 268.
<https://doi.org/10.1007/s11051-017-3951-2>
19. *Picknett R.G., Bexon R.* The evaporation of sessile or pendant drops in still air // J. Colloid Interface Sci. 1977. V. 61. № 2. P. 336–350.
[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(77\)90396-4](https://doi.org/10.1016/0021-9797(77)90396-4)
20. *Oregon D., Shanahan M.E., Takata Y., Sefiane K.* Kinetics of evaporation of pinned nanofluid volatile droplets at subatmospheric pressures // Langmuir. 2016. V. 32. № 23. P. 5812–5820.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b00753>
21. *Minakov A.V., Lobasov A.S., Pryazhnikov M.I. et al.* Experimental study of the influence of nanoparticles on evaporation of fluids // Tech. Phys. 2020. V. 65. № 1. P. 29–36.
<https://doi.org/10.1134/S1063784220010181>
22. *Siddiqui F.R., Tso C.Y., Fu S.C., Qiu H.H., Chao C.Y.* Evaporation and wetting behavior of silver-graphene hybrid nanofluid droplet on its porous residue surface for various mixing ratios // Int. J. Heat Mass Transf. 2020. V. 153. P. 119618.
<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2020.119618>
23. *Zaaroura I., Toubal M., Carlier J., Harmand S., Non-gaillard B.* Nanofluids dynamic viscosity evolution using high-frequency acoustic waves: Application applied for droplet evaporation // J. Mol. Liq. 2021. V. 341. P. 117385.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117385>
24. *Chen P.* Enhancement of drops evaporation using nanoparticles and alcohols. Mechanics [physics.med-ph]. Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambresis, 2018. English.
25. *Shin D.H., Choi C.K., Kang Y.T., Lee S.H.* Local aggregation characteristics of a nanofluid droplet during evaporation // Int. J. Heat Mass Transf. 2014. V. 72. P. 336–344.
<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.01.023>
26. *Brutin D.* Influence of relative humidity and nanoparticle concentration on pattern formation and evaporation rate of pinned drying drops of nanofluids // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 2013. V. 429. P. 112–120.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.03.012>
27. *Osman A., Shahidzadeh N., Stitt H., Shokri N.* Morphological transformations during drying of surfactant-nanofluid droplets // J. Ind. Eng. Chem. 2018. V. 67.

- P. 92–98.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.06.019>
28. Lee H.H., Fu S.C., Tso C.Y., Chao C.Y. Study of residue patterns of aqueous nanofluid droplets with different particle sizes and concentrations on different substrates // *Int. J. Heat Mass Transf.* 2017. V. 105. P. 230–236.
<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.09.093>
 29. Wu H., Briscoe W.H. Morphogenesis of polycrystalline dendritic patterns from evaporation of a reactive nanofluid sessile drop // *Phys. Rev. Mater.* 2018. V. 2. № 4. P. 045601.
 30. Wasik P., Redeker C., Dane T.G. Hierarchical surface patterns upon evaporation of a ZnO nanofluid droplet: Effect of particle morphology // *Langmuir*. 2018. V. 34. № 4. P. 1645–1654.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b03854>
 31. Gultekinoglu M., Jiang X., Bayram C. et al. Self-assembled micro-stripe patterning of sessile polymeric nanofluid droplets // *J. Colloid Interface Sci.* 2020. V. 561. P. 470–480.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.11.021>
 32. Askounis A., Sefiane K., Koutsos V., Shanahan M.E. Effect of particle geometry on triple line motion of nanofluid drops and deposit nano-structuring // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2015. V. 222. P. 44–57.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.05.003>
 33. Amjad M., Yang Y., Raza G. et al. Deposition pattern and tracer particle motion of evaporating multi-component sessile droplets // *J. Colloid Interface Sci.* 2017. V. 506. P. 83–92.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.07.025>
 34. Wąsik P., Seddon A.M., Wu H., Briscoe W.H. Bénard–Marangoni dendrites upon evaporation of a reactive ZnO nanofluid droplet: Effect of substrate chemistry // *Langmuir*. 2019. V. 35. № 17. P. 5830–5840.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b00109>
 35. Bigdeli M.B., Tsai P.A. Making photonic crystals via evaporation of nanoparticle-laden droplets on superhydrophobic microstructures // *Langmuir*. 2020. V. 36. № 17. P. 4835–4841.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c00193>
 36. Wąsik P., Seddon A.M., Wu H., Briscoe W.H. Dendritic surface patterns from Bénard–Marangoni instabilities upon evaporation of a reactive ZnO nanofluid droplet: A fractal dimension analysis // *J. Colloid Interface Sci.* 2019. V. 536. P. 493–498.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.10.077>
 37. Архипов В.А., Басалаев С.А., Золоторёв Н.Н., Перфильева К.Г., Усанина А.С. Особенности испарения капли при лучистом и конвективном нагреве // *Письма в журнал технической физики*. 2020. V. 46. № 8. P. 25–28.
<https://doi.org/10.21883/PJTF.2020.08.49304.18209>
 38. Xu J., Yan X., Liu G., Xie J. The critical nanofluid concentration as the crossover between changed and unchanged solar-driven droplet evaporation rates // *Nano Energy*. 2019. V. 57. P. 791–803.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.01.013>
 39. Awais M., Bhuiyan A.A., Salehin S. et al. Synthesis, heat transport mechanisms and thermophysical properties of nanofluids: A critical overview // *International Journal of Thermofluids*. 2021. V. 10. P. 100086.
<https://doi.org/10.1016/j.ijft.2021.100086>