

Том 86, Номер 4

ISSN 0023-2912

Июль - Август 2024



КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 86, номер 4, 2024

Получение наноабразива для магнитореологического полирования кристаллов KDP <i>Д.В. Белов, С.Н. Беляев, О.А. Мальшакова, Н.А. Сороколетова, Е. И. Серебров</i>	407
Получение дисперсий углеродных нанотрубок в растворах оксиэтилированных жирных спиртов для модифицирования гелевых систем <i>А.Р. Гатауллин, В.А. Абрамов, С.А. Богданова, В.В. Сальников, Ю.Ф. Зувев, Ю.Г. Галяметдинов</i>	422
Адсорбционные свойства единичных наночастиц золота, никеля и платины, нанесенных на поверхность кремния <i>А.К. Гатин, С.А. Озерин, П.К. Игнатьева, В.А. Харитонов, С.Ю. Сарвадий, М.В. Гришин</i>	436
Структурообразование неионогенного блоксополимера pluronic P123 при варьировании температуры <i>А.С. Завалюева, С.И. Карпов, А.Н. Дубовицкая, М.Г. Холявка, В.Ф. Селеменев</i>	446
Магнитная жидкость, стабилизированная двойным слоем ПАВ в воде, отвергает известные модели реологии и диполь-дипольного взаимодействия <i>А.В. Лебедев</i>	458
Микрофлюидный синтез наночастиц магнетита и его сравнение с синтезом в объемном реакторе <i>А.И. Никифоров, Е.О. Лазарева, Е.В. Едемская, В.Г. Семенов, К.Г. Гареев, Д.В. Королев</i>	469
Коллоидная система на основе PD(Асас) ₂ —хиральный стабилизатор—Н ₂ в энантиоселективном гидрировании <i>N</i> -ацетил- α -амидокоричной кислоты <i>Л.О. Ниндакова, В.О. Страхов, Н.М. Бадырова</i>	482
Изменения физико-химических и сорбционных свойств отбелной глины в ходе термообработки <i>С.В. Свергузова, Р.Р. Гафаров, О.С. Зубкова, Ж.А. Сапронова, И.Г. Шайхиев</i>	496
Определение критической концентрации мицеллообразования полиоксиэтилированных алкилфенолов в водных растворах спектрофотометрическим методом <i>Н.Б. Шестопалова, Ю.А. Фомина</i>	506
Памяти Юрия Митрофановича Чернобережского (09.07.1931 – 05.10.2024)	516

УДК 546.284-31, 532.135, 532.584.2, 620.182.25

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОАБРАЗИВА ДЛЯ МАГНИТОРЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОЛИРОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ KDP

© 2024 г. Д. В. Белов^{1, 2, *}, С. Н. Беляев^{1, 2}, О. А. Мальшакова^{1, 2},
Н. А. Сороколетова^{1, 3}, Е. И. Серебров^{1, 3}

¹Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики
им. А.В. Гапонова-Грехова РАН, ул. Ульянова, 46, Нижний Новгород, 603950 Россия

²Институт физики микроструктур РАН,
ул. Академическая, 7, д. Афонино, Кстовский р-н, Нижегородская обл., 603950 Россия

³Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022 Россия

*e-mail: bdv@ipfran.ru

Поступила в редакцию 02.04.2024 г.

После доработки 13.05.2024 г.

Принята к публикации 13.05.2024 г.

Технология магнитореологического полирования широко применяется при обработке высокоточных оптических элементов. Одним из определяющих факторов в технологии магнитореологического полирования является природа и качество наноабразива в составе магнитореологической суспензии. В данном исследовании разработан способ золь-гель синтеза наносфер аморфного диоксида кремния, применяющегося в качестве наноабразива при магнитореологическом полировании водорастворимых кристаллов, используемых для изготовления нелинейно-оптических элементов лазерной техники. Технический результат достигнут введением в состав магнитореологической суспензии синтезированного наноабразива диоксида кремния. Представлены физико-химические характеристики полученного наноабразива. Результаты электронной микроскопии подтверждают сферическую морфологию частиц SiO_2 , а также установлено распределение частиц по размерам, варьирующееся в пределах 40–60 нм, что обеспечивает однородность и качество обработки поверхности оптических элементов магнитореологической суспензией. Структурные свойства наноабразива SiO_2 были исследованы методом рентгеновской порошковой дифракции. Введение в состав магнитореологической суспензии наноабразива SiO_2 позволило достичь высокого качества обработки и чистоты поверхности, а также обеспечило финишное полирование поверхности монокристаллов KDP до значения шероховатости не более 6 Å. Результаты работы представляют интерес для оптимизации процесса и совершенствования технологии магнитореологического полирования.

Ключевые слова: наноабразив, золь-гель метод, магнитореологическое полирование, магнитореологическая суспензия, монокристалл, калия дигидроортофосфат, KDP, нелинейные оптические элементы, наносферы, SiO_2 , органозоль, шероховатость, поверхность

DOI: 10.31857/S0023291224040016 EDN: CASEKT

ВВЕДЕНИЕ

Монокристаллы дигидроортофосфата калия (KDP) представляют собой чрезвычайно ценный и незаменимый материал для нелинейной оптики, который широко используется в качестве преобразователей частоты и электрооптических переключателей в различных областях физики и техники [1]. Кроме того, кристаллы KDP являются мягко-хрупким материалом, их очень сложно

обрабатывать механически, поскольку они термочувствительны, склонны к разрушению, гигроскопичны и легко царапаются [2].

Одной из особенностей нанообъектов является возможность регулировать физические свойства материала. Интерес к изучению роли наноструктурированных абразивных частиц в процессе полирования водорастворимых кристаллов связан с возможностью получать этот материал с новыми

физико-химическими свойствами. Таким образом, контроль размера и формы абразивных частиц на наноуровне может привести к изменению свойств материалов и открыть для них применение в новых областях, в частности в магнитореологическом полировании (МРП) поверхности водорастворимых кристаллов KDP.

Современный уровень лазерной техники требует обеспечения шероховатости поверхностей оптических элементов, приближающейся к атомарно-гладкой. Это предъявляет жесткие требования к форме, размерам и дисперсности абразивных материалов, используемых в составе магнитореологических полировальных композиций. Для финишной полировки высокотехнологичных материалов и изделий лазерной оптики широкое применение получили составы с частицами SiO_2 . В настоящее время одним из наиболее распространенных материалов, применяемых в качестве абразивного компонента в составах для финишной полировки, является аэросил (пирогенный диоксид кремния). Однако основным недостатком аэросилов является широкий диапазон разброса частиц по размеру и их нерегулярная форма.

Наиболее эффективным методом синтеза наночастиц кремнезема SiO_2 считается золь-гель технология, представляющая собой химическую конденсацию в жидкой фазе. Золь-гель технология позволяет проводить процесс в оптимальных условиях с точки зрения эффективности управления свойствами конечного продукта, энергетических затрат и производительности процесса [3–5].

В 1968 году Штобер [6] предложил метод получения сферических частиц SiO_2 , основанный на частичном или полном гидролизе алкоксидов кремния в водных растворах спиртов в присутствии ионов аммония с последующей поликонденсацией и образованием пространственных структур в виде гелей. На первой стадии золь-гель процесса происходит гидролиз исходного прекурсора и поликонденсация продуктов реакции, приводящие к образованию золя [7–9]. На следующей стадии частицы золя, объединяясь, образуют пространственно единую структурную сетку, формирующую гель. Преобразование системы во времени приводит к старению геля. В зависимости от способа сушки из одного и того же геля можно получить различные материалы с отличными друг от друга свойствами. При высушивании геля в вакууме обычно формируется высокодисперсный порошок [10].

Исследованию условий получения монодисперсных частиц SiO_2 посвящено большое количество работ, однако многие аспекты синтеза остаются недостаточно изученными. Возможность многоступенчатого выращивания частиц SiO_2 позволяет контролировать их конечный размер. В этом случае частицы, полученные на первой стадии, используются в качестве “затравок” для дальнейшего их выращивания до нужных размеров поэтапным добавлением в систему дополнительных количеств тетраэтоксисилана (ТЭОС, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$). Таким образом удастся значительно повысить массовую долю частиц SiO_2 в конечной суспензии. Кроме того, предпочтительнее на первой стадии синтеза получать “затравки” минимально возможных размеров. В настоящее время модификации процесса Штобера остаются доминирующим способом синтеза коллоидных монодисперсных частиц диоксида кремния. Главным ограничением процесса Штобера является получение мелких частиц низкой полидисперсности, то есть с узким распределением их по размеру.

Золь-гель технология позволяет получать наночастицы с контролируемыми свойствами. Одними из важнейших характеристик порошков наночастиц являются их морфология и микроструктура. Размеры и форма наночастиц SiO_2 влияют на их химическую активность и поведение в составе магнитореологической суспензии (МРС). Нанопорошки с наименьшими размерами частиц и с наибольшей удельной поверхностью являются наиболее реакционноспособными. Кроме того, важную роль играет распределение наночастиц по размерам. Монодисперсное распределение по размерам важно при создании МРС для полирования монокристаллов, где важна однородность свойств в каждой точке.

Магнитореологические материалы – это жидкие составы, которые в присутствии магнитного поля изменяют вязкость. Магнитные жидкости, как искусственно синтезированные материалы, легко управляются магнитными полями. Помещая магнитную жидкость во внешнее магнитное поле, можно легко изменять ее поведение и физические свойства, такие как вязкость, упругость и др. [12] Магнитореологические материалы состоят из ферромагнитных или парамагнитных частиц с диаметром не менее 0.1 мкм, диспергированных в жидкости–основе. В присутствии магнитного поля частицы поляризуются и организуются в цепочки. Действие цепочек частиц проявляется в увеличении гидродинамического сопротивления материала

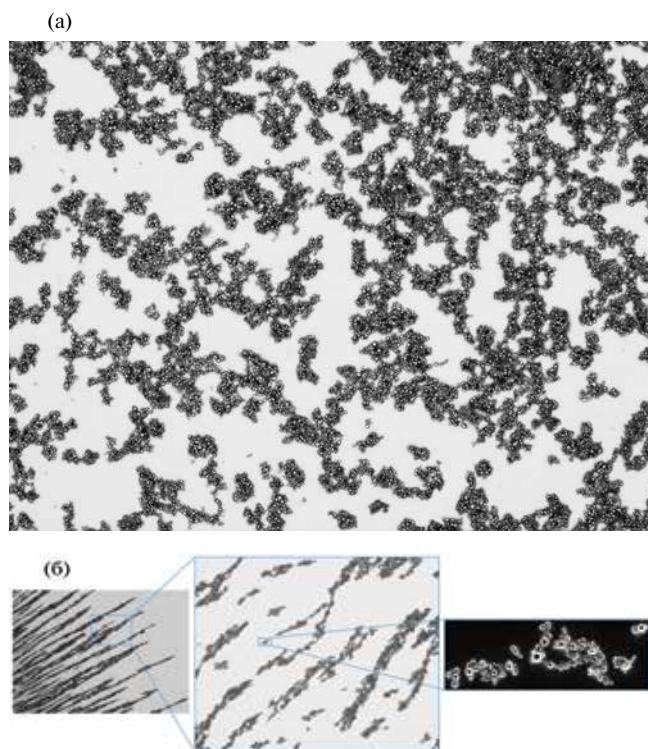


Рис. 1. Фотографии магнитореологической суспензии вне магнитного поля (а), в присутствии магнитного поля (б).

и его видимой вязкости. В отсутствие магнитного поля частицы возвращаются в свободное неорганизованное состояние, при котором гидродинамическое сопротивление материала, соответственно, уменьшается. Таким образом, различные составы магнитных жидкостей проявляют контролируемые магнитореологические свойства. Частицы карбонильного железа увеличивают магнитную проницаемость МРС и при воздействии магнитного поля модифицируют ее, делая более жесткой. Частицы наноблазавиа заполняют пустоты между намагниченными цепочками железа в структуре МРС. На рис. 1 показаны фотографии МРС вне магнитного поля (а) и в присутствии магнитного поля (б). Хорошо видно структурирование частиц порошка карбонильного железа в магнитном поле и выстраивание цепочек вдоль силовых линий.

МРС с точки зрения коллоидной химии представляет собой устойчивую высококонцентрированную дисперсную гетерогенную систему лиофобного типа с высокой степенью лиофилизации стабилизированных частиц магнитного материала и немагнитных частиц абразивного материала в дисперсионной среде. Основным физико-химическим свойством, определяющим условия

применения МРС для магнитореологического полирования, является агрегативная устойчивость этой коллоидной системы в сочетании с высокой дисперсностью магнитной фазы [13–15].

Тремя основными компонентами МРС являются частицы магнитного железа, абразивный полирующий порошок и жидкость–носитель. Их вариации позволяют использовать МРП в производстве прецизионной оптики из водорастворимых кристаллов, стекол, керамики и др. [16, 17].

Показано, что магнитореологическое субапертурное полирование сглаживает различные структурные дефекты поверхности. Этим методом возможно обрабатывать сложные для финишной обработки оптические материалы, такие как мягкий полимерный полиметилметакрилат, микроструктурированный поликристаллический сульфид цинка и KDP. В работе [18] методом МРП была успешно удалена поверхностная микроволнистость кристалла KDP. Среднеквадратическая шероховатость поверхности (*rms*) была уменьшена до 2 нм с улучшением порога лазерного повреждения. В качестве абразива применялись наночастицы алмаза, диспергированные в жидкости–носителе – эфире дикарбоновой кислоты. В состав МРС для финишного полирования оптических изделий в качестве абразива может входить диоксид церия [19, 20]. Авторы работы [21] применяли для полирования поверхности кристаллов KDP сложную по составу магнитную композицию на неводной основе. Она содержит дисперсную фазу в виде порошка карбонильного железа (средний диаметр частиц 3 мкм) в количестве 39.96 масс. % и порошка Fe_3O_4 (средний диаметр частиц 20 нм) в количестве 25.04 масс. %, являющегося абразивом. Дисперсионной средой (жидкой основой) являлся додециловый спирт (додекан-1-ол) в количестве 20 масс. % с добавкой ПАВ (Triton X-100) и загущающего гелеобразующего компонента (α -целлюлозы). При обработке поверхности кристаллов KDP этим магнитореологическим составом реализуется принцип физико-механического воздействия абразивом в составе микроэмульсии типа “вода в масле”. Однако стабильность и эксплуатационные свойства такой магнитореологической суспензии невысоки. При использовании ее в условиях высокоинтенсивного сдвигового потока происходит необратимое разрушение пространственной сетки загустителя, что приводит к потере системой гелеобразующих свойств и устойчивости композиции. Наличие в составе МРС Triton X-100 ухудшает качество

поверхности и оптические свойства кристаллов KDP из-за адсорбции ПАВ.

Одним из направлений исследований в рамках разработки технологии магнитореологической обработки поверхности оптических материалов является изучение физико-химических основ контролируемого удаления материала с поверхности нелинейно-оптического элемента (НОЭ), а также изучение факторов, определяющих шероховатость поверхности НОЭ.

Сверхтонкие абразивы востребованы в современных передовых технологиях, таких как изготовление рентгеновской и синхротронной оптики, мощных лазеров, литографии и пр. Получение поверхностей с субнанометровой шероховатостью является одной из основных задач оптической и полупроводниковой промышленности [22]. В данной работе наноразмерный порошок SiO_2 был получен модифицированным золь-гель методом, который позволил контролировать форму и размер частиц, получить продукт высокой химической однородности и чистоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы

Магнитореологическое полирование поверхности НОЭ, изготовленных из монокристаллов KDP, производили на оборудовании производства ГНУ “Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси”.

Для получения комплексной характеристики полученного SiO_2 применялись современные экспериментальные методы исследования. Для определения фазового состава порошка SiO_2 применялся рентгенофазовый анализ с использованием дифракции рентгеновского излучения. Энергодисперсионный анализ и инфракрасная спектроскопия применялись для определения химического состава и строения молекул исследуемых материалов.

Структуру диоксида кремния, полученного из золя, изучали методом ИК-спектроскопии, спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Infracum ФТ-801 с рабочим диапазоном волновых чисел $550\text{--}5500\text{ см}^{-1}$. Перед измерением исследуемые образцы диспергировали в порошке KBr (ч. д. а., АО “Ленреактив”, Россия) в соотношении 1 : 4 и прессовали в таблетки.

Исследования морфологии, микроструктуры и степени агломерированности образцов частиц кремнезема SiO_2 изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Микрофотографии образцов были получены на микроскопе JSM-IT300LV (JEOL) с диаметром электронного пучка около 5 нм и током зондирования менее 0.5 нА. Топография поверхности образцов изучалась с помощью низкоэнергетических вторичных и обратно-рассеянных электронов. Качественный элементный состав образцов был изучен с помощью рентгеновского энергодисперсионного микроанализатора с использованием детектора X-maxN 20 (Oxford Instruments).

Рентгенофазовый анализ образцов аморфного SiO_2 проводили на дифрактометре SHIMADZU XDR 6000 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение), скорость гониометра $2^\circ/2\theta/\text{мин}$, период экспозиции в точке 0.38 с, интервал съемки от 10° до $60^\circ 2\theta$ с шагом сканирования 0.02° , рабочее напряжение 45 кВ, ток 250 мА.

Микрофотографии частиц твердой фазы магнитореологической суспензии, а также поверхности монокристаллов KDP получали с помощью оптического микроскопа ZEISS Axio Imager Vario. Применяли соответствующие методы исследования в отраженном свете: светлое поле; темное поле; поляризационный, дифференциально-интерференционный (ДИК Номарского) и круговой дифференциально-интерференционный контраст.

Аттестационный контроль шероховатости поверхности НОЭ после магнитореологического полирования проводился с использованием микропрофилометра Zygo Maxim GP-200.



Рис. 2. Фотография нелинейного оптического элемента из монокристаллического кристалла KDP размером $180 \times 180 \times 10$ мм.

Материалы

Магнитореологической обработке подвергали поверхности НОЭ, полученных из монокристаллов KDP, выращенных скоростным методом кристаллизации из пересыщенного водного раствора [23]. На рис. 2 приведено изображение НОЭ. Предварительная оптическая обработка поверхности KDP осуществлялась методом сухого микрофрезерования алмазным резцом [24].

В работе применялись следующие реактивы АО “ЭКОС-1”: монобутиловый эфир диэтиленгликоля (о. с. ч., $\geq 99,9\%$), тетраэтоксисилан (ТЭОС, о. с. ч., 16-6, $\geq 99,9\%$), изопропиловый спирт (ИПС, о. с. ч., $\geq 99,9\%$); коллоидный диоксид кремния марки “Полисорб МП” (АО “Полисорб”, Россия), железо карбонильное радиотехническое марки Р-10 (ГОСТ 13610-79, ООО “Синтез-ПКЖ”, Россия), высокодисперсный пирогенный диоксид кремния “Аэросил” марки А-300 (ГОСТ 14922-77, Россия).

Синтез наночастиц SiO_2

Синтез органозоля SiO_2 проводили в среде безводного ИПС, прекурсором являлся дважды перегнанный ТЭОС, в качестве катализатора выступал газообразный аммиак NH_3 . Мольные соотношения реагентов составляли ТЭОС : ИПС : NH_3 = 1 : 38 : 3. В раствор ТЭОС в безводном ИПС при перемешивании медленно по каплям добавляли H_2O . После перемешивания в течение двух часов при комнатной температуре полученный органозоль переливали в стеклянную емкость и выдерживали для созревания при температуре 20–25°C и относительной влажности 50% в течение 8–10 дней. Затем органозоль фильтровали и помещали в колбу ротационного вакуумного испарителя для отгонки ИПС и вакуумной сушки нанопорошка SiO_2 .

Магнитореологическое полирование KDP

В настоящее время магнитореологическое полирование поверхности оптических элементов во всем мире признано одним из наиболее перспективных smart-методов финишной обработки оптической поверхности. МРП позволяет улучшить шероховатость, устранить микротрещины и поверхностные микрповреждения, а также снизить остаточные напряжения.

Обработка поверхности изделия ведется магнитореологической суспензией, которая

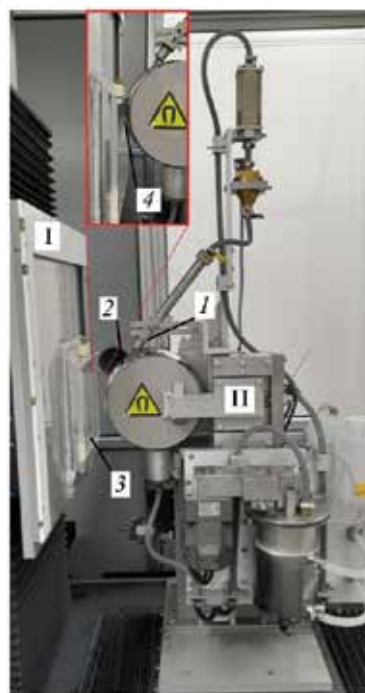


Рис. 3. Фотография модуля магнитореологического полирования: блок рабочего инструмента (I); блок циркуляции магнитореологической суспензии (II); сопло подачи МРС (I); немагнитная поверхность вращающегося инструмента (2); поверхность обрабатываемой детали НОЭ (3); локальная рабочая области обработки – пятно контакта (4).

выступает в роли рабочего инструмента. Метод МРП основан на изменении реологических свойств МРС под действием магнитного поля. В магнитном поле МРС преобразуется из жидкой консистенции в вязкопластичную суспензию, способную полировать поверхности. Как показали наши эксперименты, использование коллоидных магнитных жидкостей с ферромагнитными частицами размером 5–50 нм оказалось недостаточным для реализации технологии магнитореологического полирования. Успех новой технологии обеспечила МРС, в состав которой входили дисперсионная фаза (органический индифферентный растворитель), магнитные частицы (карбонильное железо), нанодисперсный порошок SiO_2 и химические стабилизаторы (ПАВ, ингибиторы коррозии и т.п.) [25]. Она, в отличие от типичных магнитных жидкостей, состоит из достаточно больших (0.5 мкм) ферромагнитных частиц карбонильного железа, что позволяет при приложении магнитного поля не только управлять формой жидкости, но и за малые промежутки времени добиваться

изменения ее внутреннего строения. Так, время перестроения (структурирования и магнитной седиментации жидкости) в магнитном поле составляет несколько миллисекунд.

Принцип МРП включает позиционирование оптического элемента с образованием зазора между обрабатываемой поверхностью НОЭ и шнуром МРС. При сближении шнура МРС и поверхности НОЭ формируется рабочая зона (пятно контакта), где происходит съем материала с обрабатываемой поверхности НОЭ. Модуль магнитореологического полирования (рис. 3) состоит из блока рабочего инструмента (I) и блока циркуляции МРС (II).

При магнитореологическом полировании суспензию подают из сопла (рис. 3, 1) на твердую немагнитную поверхность вращающегося инструмента — магнитного колеса (рис. 3, 2). Поверхность обрабатываемой детали НОЭ (рис. 3, 3) вводят в контакт с МРС и выдерживают постоянным зазор между ними. В зоне контакта обрабатываемой поверхности НОЭ и МРС воздействуют неоднородным магнитным полем (не менее 0.3 Тл), что формирует достаточно небольшую по размерам локальную рабочую область обработки — пятно контакта (рис. 3, 4). В рабочей области образуется твердообразное ядро, а в области между ядром и обрабатываемой поверхностью, где сдвиговые напряжения минимальны, происходит сдвиговое течение тонкой разжиженной прослойки жидкой фазы МРС. Твердообразное ядро и разжиженная прослойка образуют полирующую систему. При этом ядро играет роль эластичной подложки, а тонкий слой жидкой фазы, в котором находятся абразивные частицы SiO_2 , роль полирующей среды. В отличие от традиционной технологии жесткого притира, где необходим длительный подгон (располировка) инструмента к обрабатываемой поверхности, в МРП происходит мгновенная адаптация обрабатываемой поверхности и МРС в зоне их контакта. Для обработки заданной площади рабочую зону необходимо перемещать по соответствующему алгоритму, что реализуется за счет определенной кинематической схемы оборудования. Для данной цели создают программу обработки, которая учитывает количество проходов, траекторию и скорость движения обрабатываемой поверхности детали относительно основы инструмента. Результат воздействия рабочей зоны на материал можно изучить путем измерения топографии обрабатываемой поверхности.

Магнитореологическое полирование позволяет производить съем тончайших слоев вещества без деструктивного деформационного воздействия на обрабатываемую поверхность, поэтому данный метод может быть эффективно использован для полирования тонких пленок и слоев нанометровой толщины.

Для магнитореологической обработки поверхности монокристаллов KDP жидкость—носитель МРС должна быть неводной, мало летучей, негорючей и быть инертной по отношению к поверхности KDP и частицам карбонильного железа. В настоящей работе применяли монобутиловый эфир диэтиленгликоля.

Частицы карбонильного железа имеют сферическую и гладкую поверхность диаметром от 200 нм до 4 мкм, они намного тверже кристалла KDP, поэтому могут участвовать в удалении материала и при магнитореологической обработке способны вызывать появление царапин на поверхности.

Одной из основных задач, на решение которой направлено данное исследование, является разработка магнитореологической суспензии, обладающей высокой стабильностью и обеспечивающей достижение необходимой (rms не более 15 Å) величины шероховатости поверхности водорастворимых кристаллов KDP при их полировке.

Технический результат достигнут за счет того, что в состав МРС был включен наноабразив в виде порошка SiO_2 , полученный модифицированным золь-гель методом [25].

РЕЗУЛЬТАТЫ

Синтез наносфер SiO_2 золь-гель методом

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) показала, что частицы нанопорошка SiO_2 сферической формы моодисперсны и подвержены агломерации. Результаты СЭМ показывают, что в нанопорошке присутствуют частицы с размерами 40–60 нм, большая их часть (96–98%) находится в интервале до 100 нм (рис. 4а).

На рис. 4а–г представлены микрофотографии СЭМ и результаты энергодисперсионного анализа (ЭДА) образцов кремнезема. Исследования морфологической структуры пирогенного “Аэросила” марки А-300 (рис. 4в) и аморфного кремнезема марки “Полисорб” (рис. 4г) показали, что частицы

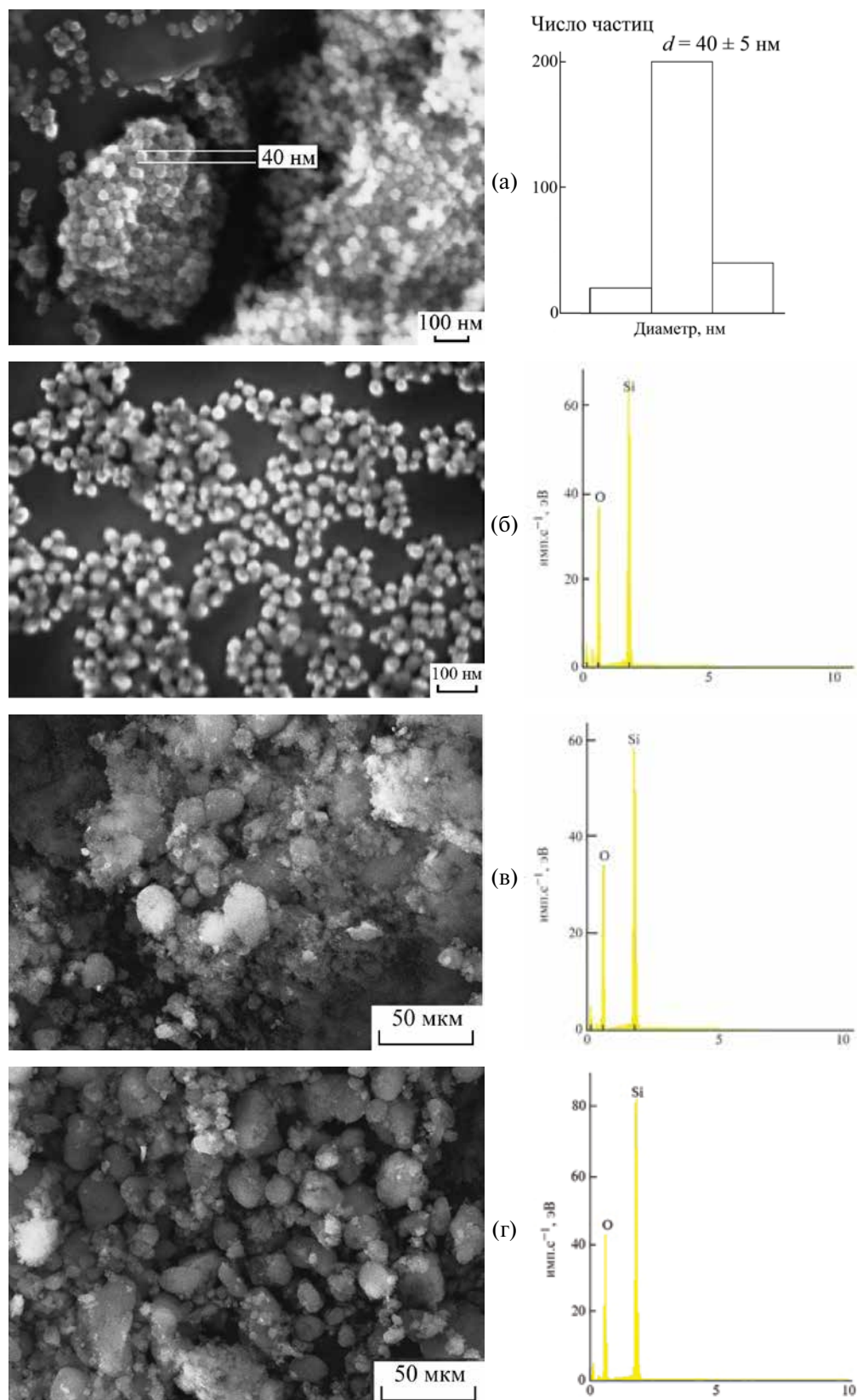


Рис. 4. Микрофотографии СЭМ: синтезированных наносфер SiO_2 , полученных золь-гель методом (а), (б), на вставке гистограмма распределения частиц по размерам; пирогенного “Аэросила” марки А-300 (в); аморфного кремнезема марки “Полисорб” (г), на вставках суммарные спектры локального элементного анализа.

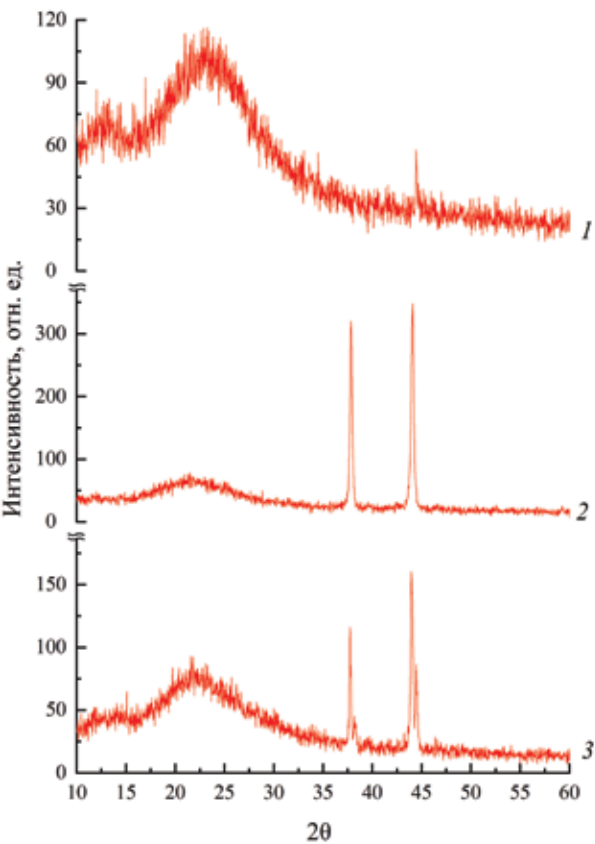


Рис. 5. Дифрактограммы нанопорошка SiO₂, полученного золь-гель методом (1); пирогенного “Аэросила” марки А-300 (2); аморфного кремнезема марки “Полисорб” (3).

кремнезема образуют глобулы различного размера и неправильной формы, собранные в агломераты. Степень чистоты полученных образцов анализировали посредством ЭДА. На вставках на рис. 4 представлены суммарные спектры локального элементного анализа изученных образцов.

Дифрактограмма нанопорошка SiO₂, полученного из органозоля (рис. 5, кривая 1), соответствует аморфизированному (99%) состоянию. Анализируя результаты РФА для полученного нанопорошка SiO₂ видно, что уширение дифракционной линии и образование диффузного гало на рентгенограмме указывает на наличие нанокристаллического (аморфного) SiO₂. Наблюдается аморфный пик с эквивалентным углом Брэгга в 2θ = 21.8°. С помощью базы данных порошковой дифракции ICSD 2016 методом Ритвельда установлена пространственная группа аморфной части – P3221, аналогичная кварцу. На рис. 5 для сравнения приведены дифрактограммы пирогенного “Аэросила” марки А-300 (кривая 2) и аморфного марки “Полисорб” (кривая 3). Для них также на малых углах 2θ реализуется аморфный пик, а в диапазоне 35–45° реализуются пики, отвечающие за смесь кристаллических фаз диоксида кремния. С помощью базы данных порошковой дифракции ICSD 2016 методом Ритвельда были установлены структуры диоксида кремния с пространственными группами: C1C1, аналогичная тридимиту; P42/MNM,

Таблица 1. Расшифровка ИК-спектров

ν, см ⁻¹ , эксперимент			Отнесение полос	ν, см ⁻¹ , лит. данные
1	2	3		
565	545	565	δ (Si-O-Si)	560 [28]
807	810	810	ν (O-Si-O в SiO ₄)	810 [28] 800 [29, 30]
1076	1105	1136	ν _{ans} (Si-O-Si)	1060 [28] 1085 [30] 1000–1300 [29]
1633	1630	1633	δ (адс. H ₂ O)	1630 [28] 1610 [30]
1706	1735	1694	δ (адс. H ₂ O)	1700–1800 [30]
1866	1872	1869	δ (адс. H ₂ O)	1700–1800 [30]
3436	3409	3412	δ (адс. H ₂ O) ν (Si-OH)	3415 [28] 3100–3500 [29] 3000–3800 [30]
3634	3745	3742	δ (адс. H ₂ O) ν (Si-OH)	3645 [28] 3000–3800 [30]

Примечание. 1 – нанопорошок SiO₂, полученный золь-гель методом; 2 – пирогенный “Аэросил” марки А-300; 3 – аморфный кремнезем марки “Полисорб”; адс. H₂O – адсорбированная вода.

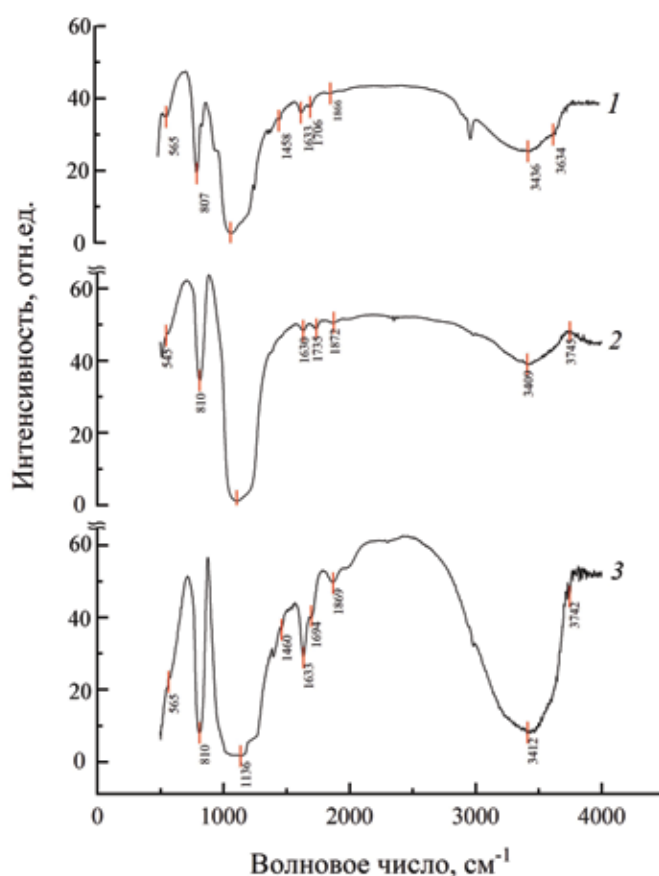


Рис. 6. ИК-спектры пропускания нанопорошка SiO_2 , полученного золь-гель методом (1); пирогенного “Аэросила” марки А-300 (2); аморфного кремнезема марки “Полисорб” (3).

аналогичная стишовиту; Р622, аналогичная зеолиту. Таким образом, в образцах “Аэросила” и “Полисорба” присутствуют кристаллические фазы (С1С1, Р42/ММ и Р622), которых не наблюдается на дифрактограмме нанопорошка, полученного из органозоля.

На рис. 6 приведены результаты ИК Фурье-спектроскопии синтезированного нанопорошка SiO_2 (1) в сравнении с данными для пирогенного “Аэросила” А-300 (2) и аморфного кремнезема марки “Полисорб” (3). Анализ результатов показал следующее: в синтезированном нанопорошке диоксида кремния присутствует широкая полоса поглощения с частотами в интервале $1000\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ и максимумом при 1076 см^{-1} , отвечающие валентным колебаниям связей Si-O-Si , и характерный пик при 807 см^{-1} , характерные для деформационных колебаний связей Si-O-Si в тетраэдрах SiO_4 . В ИК-спектре нанопорошка SiO_2 наблюдаются очень слабые пики около 1633 и 3436 см^{-1} , указывающие на сорбцию воды и соответствующие колебаниям OH -связей, что

объясняет гидрофильные свойства полученного нанопорошка SiO_2 .

Из рис. 6 видно, что в ИК-спектрах каждого образца имеются интенсивные полосы поглощения при $807, 810\text{ см}^{-1}$ (Si-O-Si) и широкая полоса в области $1100\text{--}1200\text{ см}^{-1}$, характеризующая колебания группы (Si-O-Si) [26], которые являются характерными пиками SiO_2 . Как видно из рис. 6, в области $3410\text{--}3420\text{ см}^{-1}$ во всех трех спектрах наблюдается широкая интенсивная полоса поглощения, характеризующая колебания группы Si-OH . Причем следует заметить, что интенсивность сигнала этого колебания наибольшая у аморфного кремнезема марки “Полисорб” (рис. 6, 3), что свидетельствует о наибольшей степени гидроксирования этого образца кремнезема [27].

Магнитореологическое полирование

На рис. 7 показана топография поверхности образцов КДР, которая была получена путем обработки магнитореологической суспензией: а) без

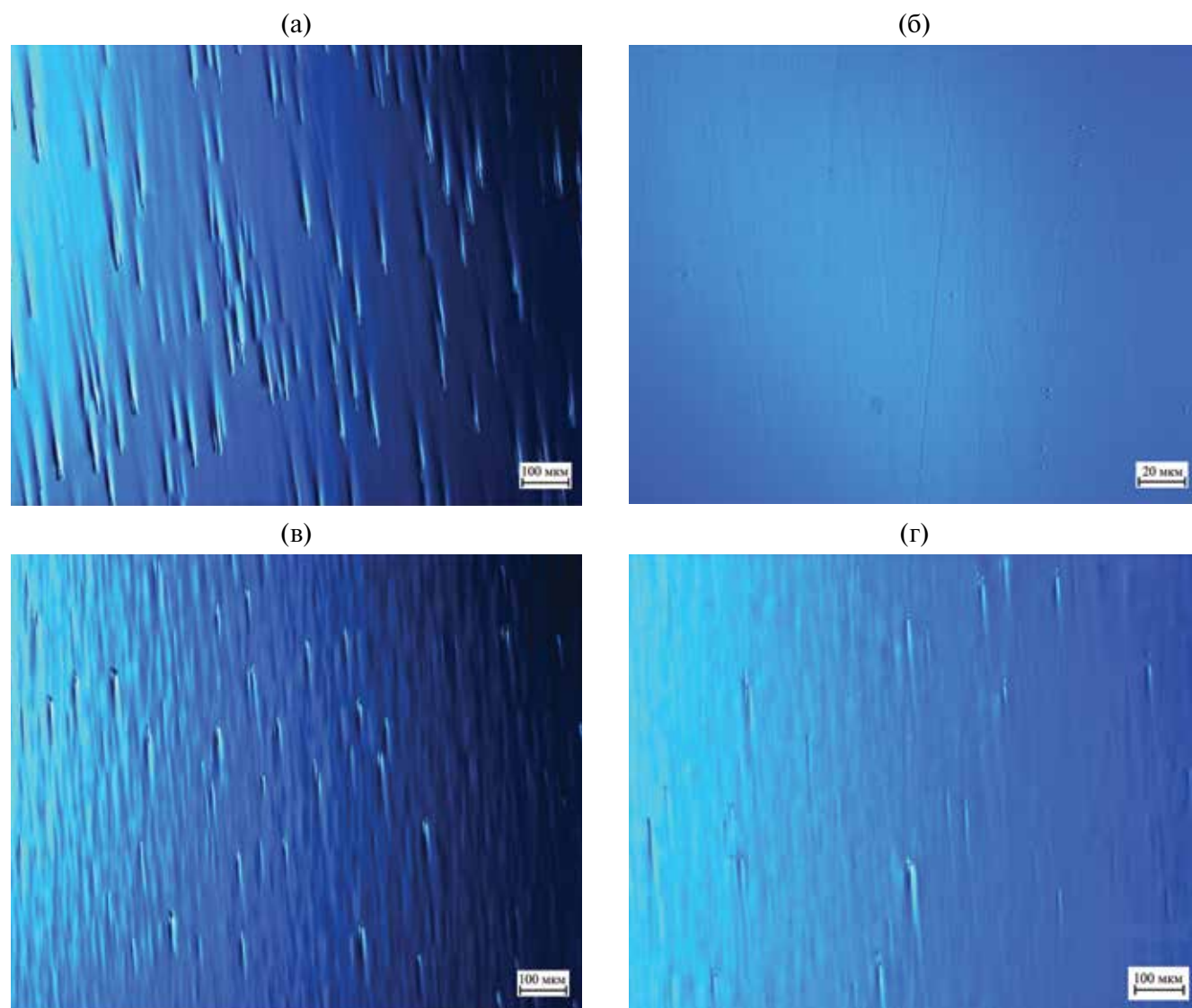


Рис. 7. Поверхность НОЭ после магнитореологического полирования: 10х, без нанодисперсии SiO_2 (а); 50х, в присутствии нанодисперсии SiO_2 (б); 10х, в присутствии “Аэросила” марки А-300 (в); 10х, в присутствии кремнезема марки “Полисорб” (г).

абразива; б) с абразивными наночастицами SiO_2 ; в) с “Аэросилом” марки А-300; г) с кремнеземом марки “Полисорб”. Оптическую микроскопию проводили в отраженном свете методом дифференциально-интерференционного контраста (ДИК). Как следует из рис. 7а, после МР-обработки на поверхности образцов КДР образовалось большое количество царапин и дефектов типа “хвост кометы”. Обработка поверхности МРС, содержащей “Аэросил” А-300 (рис. 7в) и кремнезем “Полисорб” (рис. 7г), приводит к снижению количества дефектов типа “хвост кометы” и снижению волнистости поверхности. На поверхности

образцов КДР после МР-обработки суспензией, содержащей наночастицы SiO_2 (рис. 7б), наблюдается значительно меньше царапин и дефектов. Эти результаты показывают, что применение сферических наночастиц SiO_2 обеспечивает превосходное улучшение качества обработки поверхности кристаллов КДР.

Аттестация полученной полированной поверхности КДР проводилась профилометрическим методом. Полученные количественные результаты шероховатости поверхностей представлены на рис. 8.

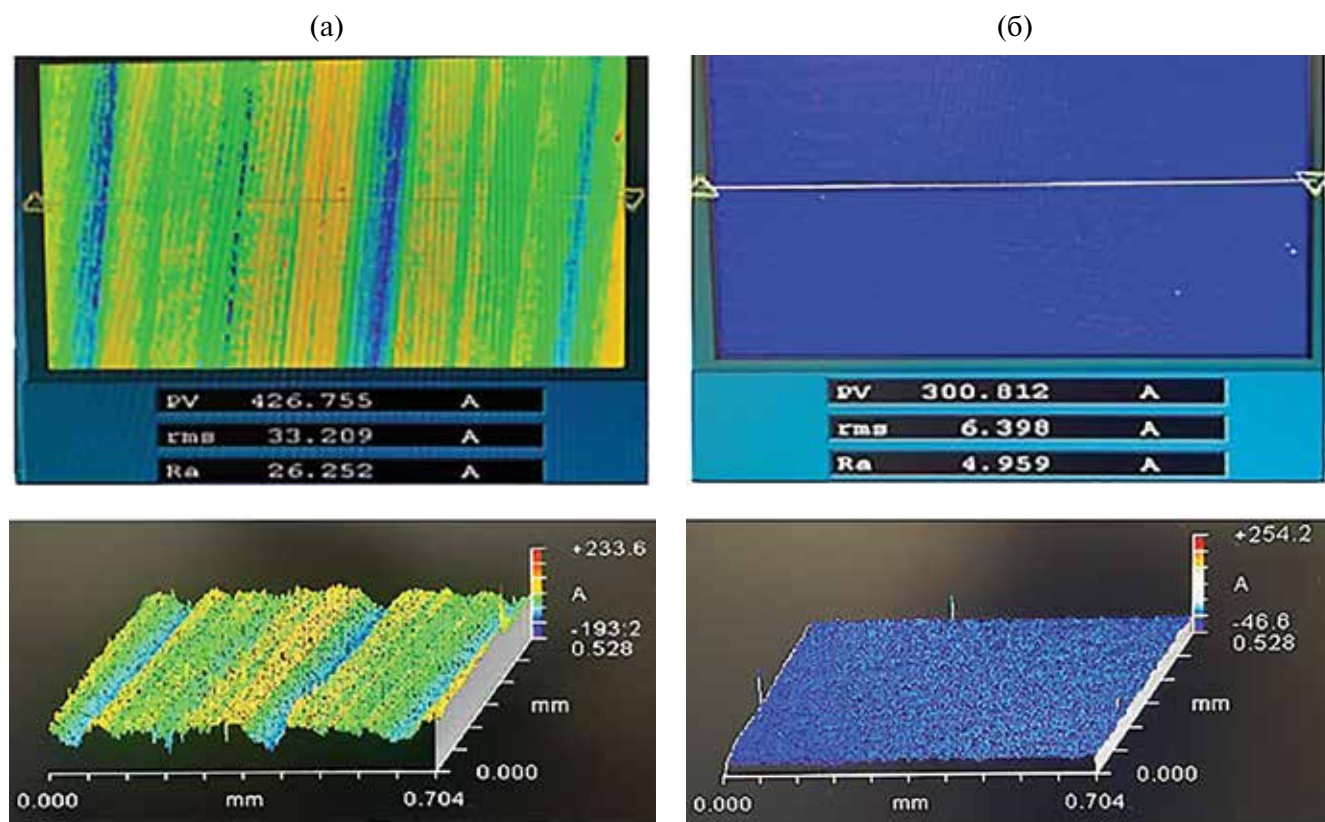


Рис. 8. Оценка шероховатости поверхности: до МР-обработки, $rms = 3.32$ нм (а); после МР-обработки, $rms = 0.64$ нм (б).

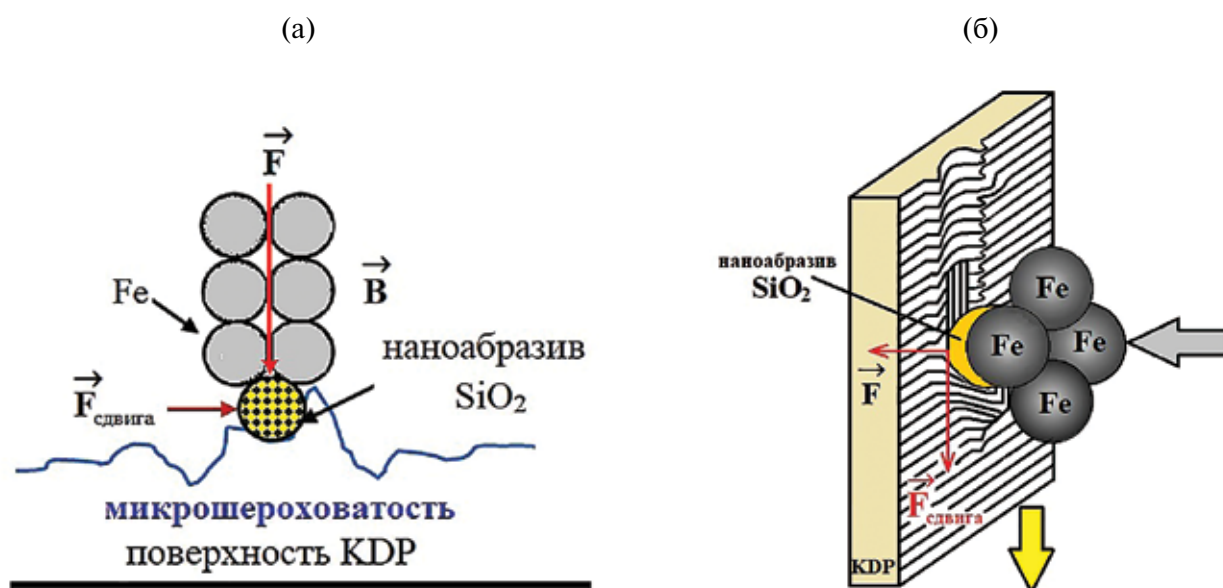


Рис. 9. Схематическое представление механизма действия наноабразива SiO_2 при магнитореологическом полировании поверхности монокристалла KDP: унос с поверхности тончайших слоев материала (а); вдавливание наноабразивных частиц в поверхностные слои материала (б).

ОБСУЖДЕНИЕ

О механизме магнитореологического полирования

Механизм удаления материала при магнитореологическом полировании до настоящего времени вызывает много споров и до конца не изучен [31].

Полирование с использованием тонкозернистых абразивных порошковых материалов можно представить, как совокупность процессов механического воздействия твердой фазы МРС, адсорбции ПАВ на обрабатываемой поверхности, смачивания жидкой фазой МРС обрабатываемой поверхности и удаления вещества поверхностного слоя за счет абразивного воздействия. Таким образом, финишное магнитореологическое полирование представляет собой механохимический процесс, проходящий в поверхностном слое обрабатываемого материала [32, 33].

В рамках теоретического представления механизма магнитореологического полирования мы принимаем, что все абразивные наночастицы SiO_2 имеют одинаковый размер и сферическую форму. Величина нормальной составляющей магнитной силы на каждую абразивную частицу, передаваемая цепочками частиц железа, образующимися благодаря воздействию магнитного поля, одинакова. Удаленный с поверхности материал, смешиваясь с МРС, не меняет ее магнитных, реологических и механических свойств. Химическое взаимодействие между МРС и поверхностью KDP отсутствует.

В объеме МРС абразивные наночастицы SiO_2 и частицы железа случайным образом смешиваются с жидкой фазой. Поэтому многие абразивные частицы не контактируют с поверхностью KDP и являются неактивными. Активные абразивные частицы находятся в непосредственном контакте с поверхностью KDP и отвечают за его обработку. В процессе магнитореологической обработки абразивные частицы движутся в область с низким магнитным полем (к поверхности KDP), а частицы железа — в область с высоким магнитным полем (к магнитному несущему колесу) [34]. В результате сила магнитной левитации прижимает абразивные частицы к поверхности KDP. Предполагается, что с поверхностью KDP контактируют только абразивные наночастицы SiO_2 , которые участвуют в удалении материала с обрабатываемой поверхности в пятне контакта. Во время перемещения абразивные частицы также

испытывают силу прижима в сужающемся зазоре МРС относительно поверхности обрабатываемого кристалла KDP. Составляющая этой силы суммируется с нормальной силой.

В полярных жидких средах наночастицы SiO_2 подвержены сильной агломерации. По этой причине в состав МРС целесообразно вводить ПАВ для уменьшения поверхностной энергии частиц и препятствования их агломерации. Так же как показали экспериментальные данные, эффективным инструментом является предварительная обработка МРС ультразвуком.

Под действием сильного магнитного поля (более 0.3 Тл) в рабочей зоне вязкость магнитореологической суспензии возрастает более чем в тысячу раз, и она как бы “замерзает”, разделяясь при этом на два слоя: первый — структурированные, жестко связанные между собой ферромагнитные частицы, и второй — жидкая фаза с нанобразивом. Разность скоростей движения основы полировального инструмента и обрабатываемой детали создает сдвиговые деформации в МРС, что позволяет уносить с поверхности тончайшие слои материала (рис. 9а). После снятия магнитного поля МРС возвращается в свое первоначальное неструктурированное состояние. Это характеризует ее как smart-материал, а процесс — как быстротекущий.

Вдавливание нанобразивных частиц в поверхностные слои кристалла KDP происходит под действием нормальной силы, приложенной к ним со стороны окружающих магнитных частиц, и силы, возникающей в результате прижима жгута МРС (рис. 9б).

Комбинация силы сдвига $F_{\text{сдвига}}$ и нормальной силы F , приложенной к каждой наночастице, создает давление, достаточное для обеспечения внедрения наночастицы в поверхностный слой материала на определенную глубину. Это вызывает сьем материала с выступов и уменьшение микрорельефности поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данном исследовании синтезирован аморфный диоксид кремния, применяющийся в качестве нанобразива при магнитореологическом полировании водорастворимых кристаллов KDP, используемых для изготовления нелинейно-оптических элементов лазерной техники. Представлены

физико-химические характеристики полученного наноабразива. Результаты электронной микроскопии подтверждают сферическую морфологию частиц SiO_2 с размерами в пределах 40–60 нм. Структурные свойства наноабразива SiO_2 были исследованы методом рентгеновской порошковой дифракции. Введение в состав магнитореологической суспензии наноабразива SiO_2 позволило достичь высокого качества обработки и чистоты поверхности, а также обеспечило финишное полирование поверхности монокристаллов KDP. Магнитореологическое полирование с использованием наноабразива SiO_2 позволяет удалять поверхностные дефектные слои, что обеспечивает снижение шероховатости поверхности до субнанометровых величин.

Результаты работы представляют интерес для оптимизации процесса и совершенствования технологии МРП. Кроме этого, анализ потребностей высокотехнологичных областей промышленного производства в прецизионной обработке поверхностей изделий и возможностей разнообразных режимов магнитореологического полирования позволяет наметить основные направления использования данной технологии:

– устранение трещиноватого и дефектного слоя, образовавшегося при выполнении предшествующих операций, для повышения лучевой прочности элементов лазерных систем, получаемых из водорастворимых кристаллов;

– финишная обработка тонких пленок и слоев нанометровой толщины (режим “полирование”);

– обработка асферических, металлооптических элементов после алмазного микроточения и последующее финишное полирование аморфного покрытия.

Работа частично выполнена с использованием оборудования ЦКП “Новые материалы и ресурсосберегающие технологии” (ННГУ им. Н.И. Лобачевского).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ФГБНУ “ФИЦ Институт прикладной физики им. А.В. Гапонова–Грехова РАН” (проект № FFUF-2024-0038).

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang L., Wang S., Li T., Zhu L., Ye Z. Properties of nonlinear optical absorption and refraction of rapidly grown KDP crystals // *Ceramics International*. 2024. V. 50. № 7. Part B. P. 11756–11765. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.01.080>
2. Zhang S., Zong W. Micro defects on diamond tool cutting edge affecting the ductile-mode machining of KDP crystal // *Micromachines*. 2020. V. 11. № 12. P. 1102. <https://doi.org/10.3390/mi11121102>
3. Bogush G.H., Tracy M.A., Zukoski C.F. Preparation of monodisperse silica particles: Control of size and mass fraction // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1988. V. 104. № 1. P. 95–106. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(88\)90187-1](https://doi.org/10.1016/0022-3093(88)90187-1)
4. Lindberg R., Sjöblom J., Sundholm G. Preparation of silica particles utilizing the sol-gel and the emulsion-gel processes // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1995. V. 99. № 1. P. 79–88. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(95\)03117-V](https://doi.org/10.1016/0927-7757(95)03117-V)
5. Singh L.P., Bhattacharyya S.K., Kumar R. et. al. Sol-Gel processing of silica nanoparticles and their applications // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2014. V. 214. P. 17–37. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.10.007>
6. Stöber W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1968. V. 26. № 1. P. 62–69. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(68\)90272-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(68)90272-5)
7. Koch C.C. Nanostructured materials. Processing, Properties and Applications. 2nd edition: Elsevier, 2006.
8. Wright J.D., Sommerdijk N.A.J.M. Sol-gel materials: Chemistry and applications. CRC Press, 2000. 136 p. <https://doi.org/10.1201/9781315273808>
9. Sakka S. Handbook of sol-gel science and technology: Applications of sol-gel technology. Springer Science & Business Media, 2005. 716 p.
10. da Silva A.S., dos Santos J.H.Z. Stöber method and its nuances over the years // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2023. V. 314. P. 102888. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2023.102888>
11. Хлебцов Б.Н., Буров А.М. Синтез монодисперсных силикатных частиц методом контролируемого доращивания // *Коллоид. журн.* 2023.

- Т. 85. № 3. С. 376–389.
<https://doi.org/10.31857/S0023291223600293>
12. *Зарупов А.К.* Упругие свойства магнитных жидкостей // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. № 6. С. 634–643.
<https://doi.org/10.31857/S0023291221060185>
13. *Cheng H., Yeung Y., Tong H.* Viscosity behavior of magnetic suspensions in fluid-assisted finishing // *Progress in Natural Science*. 2008. V. 18. № 1. P. 91–96.
<https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2007.07.007>
14. *Shulman Z.P., Kordonsky V.I., Zaltsgendler E.A. et al.* Structure, physical properties and dynamics of magnetorheological suspensions // *International Journal of Multiphase Flow*. 1986. V. 12. № 6. P. 935–955.
[https://doi.org/10.1016/0301-9322\(86\)90036-4](https://doi.org/10.1016/0301-9322(86)90036-4)
15. *Bossis G., Lacis S., Meunier A., Volkova O.* Magnetorheological fluids // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2002. V. 252. P. 224–228.
[https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(02\)00680-7](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00680-7)
16. *Jacobs S.D., Shorey A.B.* Magnetorheological finishing: New fluids for new materials. In *Optical Fabrication and Testing*, 2000. p. OWB1.
<https://doi.org/10.1364/OFT.2000.OWB1>
17. *Bedi T.S., Singh A.K.* Magnetorheological methods for nanofinishing – a review // *Particulate Science and Technology*. 2015. V. 34. № 4. P. 412–422.
<https://doi.org/10.1080/02726351.2015.1081657>
18. *Jacobs S.D.* Manipulating mechanics and chemistry in precision optics finishing // *Science and Technology of Advanced Materials*. 2007. V. 8. № 3. P. 153–157.
<https://doi.org/10.1016/j.stam.2006.12.002>
19. *Русецкий А.М., Новикова З.А., Городкин Г.Р., Коробко Е.В.* Разработка магнитоупорядочивающих жидкостей с управляемой реологией для технологии // Доклады НАН Беларуси. 2011. Т. 55. № 5. С. 97–104.
20. *Глеб Л.К., Городкин Г.Р., Горшков В.А., Хлебников Ф.П., Семенов Е.В.* Применение магнитореологических методов обработки оптических деталей на серии автоматизированных полировально-доводочных станков // *Оптический журнал*. 2011. Т. 78. № 4. С. 33–36.
21. *Yu X.L., Yang W., Chen C.X., Zhu F.W.* Magnetic composite fluid optimization for KDP crystal polishing based on a D-optimal mixture design // *Applied Optics*. 2023. V. 62. № 4. P. 1019–1026.
<https://doi.org/10.1364/AO.481344>
22. *Amir M., Mishra V., Sharma R., Ali S.W., Khan G.S.* Polishing performance of a magnetic nanoparticle-based nanoabrasive for superfinish optical surfaces // *Applied Optics*. 2022. V. 61. № 17. P. 5179–5188.
<https://doi.org/10.1364/AO.456819>
23. *Бредихин В.И.* Кристаллы типа KDP для мощных лазерных систем: проблемы скоростного роста и оптические свойства // Дисс. докт. физ.-мат наук. 2010. 274 с.
24. *Андреев Н.Ф., Бабин А.А., Бредихин В.И., Ершов В.П.* Производство крупногабаритной оптики из водорастворимых кристаллов // *Фотоника*. 2007. № 5. С. 34–37.
25. *Белов Д.В., Беляев С.Н.* Патент № 2808226 на изобретение “Состав магнитореологической суспензии для финишной обработки оптических элементов на основе водорастворимых кристаллов”, 28.11.2023 (по заявке № 2023122895 от 04.09.2023).
26. *Lucovsky G.* Low-temperature growth of silicon dioxide films: A study of chemical bonding by ellipsometry and infrared spectroscopy // *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*. 1987. V. 5. № 2. P. 530–537.
<https://doi.org/10.1116/1.583944>
27. *Kim J.-T., Kim M.-C.* Silicon wafer technique for infrared spectra of silica and solid samples (I) // *Korean Journal of Chemical Engineering*. 1986. V. 3. № 1. P. 45–51.
<https://doi.org/10.1007/BF02697522>
28. *Артамонова О.В., Сергуткина О.Р., Останкова И.В., Шведова М.А.* Синтез нанодисперсного модификатора на основе SiO₂ для цементных композитов // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2014. Т. 16. № 2. С. 152–162.
29. *Хлуднева А.С., Карпов С.И., Ресснер Ф., Селемев В.Ф.* Структура и сорбционные свойства мезопористых кремнеземов, синтезированных при варьировании температуры и кремниевой основы // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2021. Т. 21. № 5. С. 669–680.
<https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3773>
30. *Васькевич В.В., Гайшун В.Е., Коваленко Д.Л.* Синтез и исследование силикатных золь-гель покрытий для микро- и наноэлектроники // *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*. 2014. Т. 12. № 2. С. 279–293.
31. *Peng X., Jiao F., Chen H., Tie G., Shi F., Hu H.* Novel magnetorheological figuring of KDP crystal // *Chinese Optics Letters*. 2011. V. 9. № 10. P. 102201–102205.
<https://doi.org/10.3788/col201109.102201>
32. *Wang D., Shinmura T., Yamaguchi H.* Study of magnetic field assisted mechanochemical polishing process for inner surface of Si₃N₄ ceramic components // *International Journal of Machine Tools and Manufacture*. 2004. V. 44. № 14. P. 1547–1553.
<https://doi.org/10.1016/j.ijmachtools.2004.04.024>
33. *Geng Z., Huang N., Castelli M., Fang F.* Polishing approaches at atomic and close-to-atomic scale // *Micromachines*. 2023. V. 14. № 2. P. 343.
<https://doi.org/10.3390/mi14020343>
34. *Shorey A.B., Jacobs S.D., Kordonski W.I., Gans R.F.* Experiments and observations regarding the mechanisms of glass removal in magnetorheological finishing // *Applied Optics*. 2001. V. 40. № 1. P. 20–33.
<https://doi.org/10.1364/ao.40.000020>

OBTAINING NANOABBRASSIVE FOR MAGNETOREOLOGICAL POLISHING OF KDP CRYSTALS

© 2024 г. D. V. Belov, S. N. Belyaev, O. A. Malshakova, N. A. Sorokoletova, E. I. Serebrov

Magneto-rheological polishing technology is widely used in the processing of high-precision optical elements. One of the determining factors in magnetorheological polishing technology is the nature and quality of the nanoabrasive in the composition of the magnetorheological suspension. In this study, a method has been developed for the sol-gel synthesis of amorphous silicon dioxide nanospheres used as a nanoabrasive for magnetorheological polishing of water-soluble crystals used for the manufacture of nonlinear optical elements of laser technology. The technical result was achieved by introducing synthesized silicon dioxide nanoabrasive into the composition of the magnetorheological suspension. The physicochemical characteristics of the resulting nanoabrasive are presented. The results of electron microscopy confirm the spherical morphology of SiO_2 particles, and a particle size distribution varying in the range of 40–60 nm has been established, which ensures the uniformity and quality of surface treatment of optical elements with a magnetorheological suspension. The structural properties of SiO_2 nanoabrasive were studied by X-ray powder diffraction. The introduction of SiO_2 nanoabrasive into the magnetorheological suspension made it possible to achieve high quality processing and surface cleanliness, and also ensured final polishing of the surface of KDP single crystals to a roughness value of no more than 6 Å. The results of the work are of interest for optimizing the process and improving the technology of magnetorheological polishing.

Keywords: nanoabrasive, sol-gel method, magnetorheological polishing, magnetorheological suspension, single crystal, potassium dihydrogen orthophosphate, KDP, nonlinear optical elements, nanospheres, SiO_2 , organosol, roughness, surface

УДК 544.77(051 + 032.1) + 544.773.43

ПОЛУЧЕНИЕ ДИСПЕРСИЙ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В РАСТВОРАХ ОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ ЖИРНЫХ СПИРТОВ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ГЕЛЕВЫХ СИСТЕМ

© 2024 г. А. Р. Гатауллин¹*, В. А. Абрамов¹, С. А. Богданова¹,
В. В. Сальников², Ю. Ф. Зуев², Ю. Г. Галяметдинов¹

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

² Казанский институт биохимии и биофизики ФИЦ КазНЦ РАН,
ул. Лобачевского, 2/31, Казань, 420111 Россия

*e-mail: zulfat.azari@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.11.2023 г.

После доработки 29.01.2024 г.

Принята к публикации 30.01.2024 г.

Проведено систематическое исследование влияния неионогенных поверхностно-активных веществ (НПАВ) — оксиэтилированных высших жирных спиртов с варьируемой степенью оксиэтилирования на процесс ультразвукового диспергирования углеродных нанотрубок в водных растворах и на коллоидно-химические свойства полученных дисперсий — оптическую плотность, размер и электрокинетический потенциал частиц коллоидных систем. Установлена нелинейная зависимость характеристик дисперсий от степени оксиэтилирования, связанная со структурными изменениями в молекулах НПАВ. Определены наиболее эффективные степень оксиэтилирования и концентрация НПАВ в растворе, обладающие наибольшим дезагрегирующим и стабилизирующим действием при получении дисперсий углеродных нанотрубок (УНТ). Выявлено влияние степени оксиэтилирования оксиэтилированных высших жирных спиртов на электрокинетические свойства дисперсий УНТ. Показана возможность использования дисперсий углеродных нанотрубок для модифицирования реологических и электрических свойств гелевых систем на основе редкосшитой полиакриловой кислоты. Исследовано влияние НПАВ и УНТ на вязкость, предел текучести, коэффициент консистенции, механическую стабильность, время релаксации и энергию активации вязкого течения полимерных гелей. Показано, что введение нанотрубок приводит к увеличению электропроводимости гелей. Ультраструктура пленочных образцов гелей исследована методом просвечивающей электронной микроскопии.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, поверхностно-активные вещества, ультразвуковая обработка, дисперсии, полимерные гели, реологические свойства, электропроводимость гелей

DOI: 10.31857/S0023291224040022 **EDN:** CARVXU

ВВЕДЕНИЕ

Гелевые системы на основе редкосшитого полимера акриловой кислоты (карбомера) находят применение в медицине, фармацевтике и в косметике для доставки лекарственных средств и биологически активных веществ (БАВ) трансдермально. Использование электрофореза может позволить регулировать скорость высвобождения терапевтических агентов из объема геля изменением приложенного напряжения. Ограничением этого метода является то, что гели характеризуются плохой

электропроводимостью. Электропроводимость можно увеличить введением в объем геля проводящих электричество частиц (золота [1, 2], серебра [3], оксида железа [4], сажи [5, 6], графита [7, 8] и т.п.). Перспективно использовать для этих целей углеродные нанотрубки (УНТ) — углеродный наноматериал, обладающий химической инертностью и высокими значениями электропроводимости, а также оказывающий влияние на структуру гелевых систем [9]. Вместе с тем требуемое для модифицирования свойств количество УНТ в композиции может находиться в пределах 0.001–0.1 мас. %, что

связано с высоким аспектным отношением нанотрубок и их способностью образовывать непрерывные сетчатые структуры в объеме гелей, что объясняет низкие значения порога перколяции в этих гелевых системах [10].

Благодаря высокой удельной поверхности углеродные нанотрубки способны адсорбировать и удерживать значительные количества лекарственных средств в объеме геля [11]. Подача напряжения через гелевые системы или пленки приводит к десорбции и высвобождению молекул лекарственного средства с поверхности УНТ на поверхность кожи, и дальнейшему его проникновению в организм через роговой слой [12]. В работе [13] электропроводящие свойства УНТ использованы при получении проводящих пленок, содержащих лекарственное средство, работающих без повреждения кожного покрова при напряжении 1.1 В. Также известно, что изменение приложенного напряжения приводит к изменению степени ионизации функциональных групп карбомеров в объеме геля, что может быть использовано для контроля высвобождения терапевтического агента [14, 15].

Использование УНТ для создания новых материалов медицинского назначения требует проведения токсикологических исследований для оценки безопасности данных наночастиц для здоровья человека. В работе [16] установлено, что сами по себе углеродные нанотрубки не проникают через кожу человека, однако это возможно в результате функционализации и ионофореза.

Данные о воздействии УНТ на кожу достаточно противоречивы, о чем свидетельствует недавняя обзорная статья [17], в которой в том числе сообщается о меньшей токсичности *in vitro* для многослойных УНТ в отличие от однослойных и отмечается, что токсичность возникает при высокой степени карбоксилизации [18]. Отсутствие раздражающего эффекта для МУНТ *in vitro*, в том числе на кератиноциты, отмечено в работах [19, 20]. Результаты работы [21] показывают, что дисперсии УНТ, полученные ультразвуковым методом в биосовместимых средах, не оказывают токсического воздействия на кожу. Немногочисленные работы *in vivo* свидетельствуют об отсутствии токсического воздействия многослойных УНТ (МУНТ) на эпидермис.

В гелевых системах дисперсии УНТ не имеют прямого контакта с кожей, а встроены в структуру геля. О гелевых системах на основе биополимеров

с добавками УНТ сообщается в некоторых работах [22, 23], в том числе и наших авторов [9]. Показано, что МУНТ, диспергированные в присутствии высокомолекулярных неионогенных поверхностно-активных веществ (НПАВ) — блоксополимеров оксидов этилена и пропилена (Pluronic) — не оказывают повреждающего действия на клеточную структуру коллагеновых волокон и морфологию гелей на их основе [22]. Аналогичный вывод сделан в работе [23], где получены гелевые биоматериалы с повышенной электропроводимостью на основе коллагена с добавкой функционализированных МУНТ.

Токсичность углеродного наноматериала определяется в основном присутствием металлического катализатора (особенно железа), остающегося в углеродном материале после синтеза, способного вызвать раздражение кожи [24], поэтому углеродные нанотрубки, используемые для медицинских и фармакологических целей, должны обладать высокой степенью чистоты.

Углеродные нанотрубки могут быть введены в гель в виде водных дисперсий. Вместе с тем образующиеся при синтезе нанотрубки находятся в высокоагрегированном состоянии, что не позволяет получать стабильные дисперсии УНТ в водных и органических средах, в том числе и полимерной природы, препятствует их равномерному распределению в объеме геля [25–27]. Одним из способов дезагрегации нанотрубок в жидких средах является нековалентная адсорбционная модификация поверхности УНТ анионными, катионными и неионогенными поверхностно-активными веществами (ПАВ), сопровождаемая ультразвуковым (УЗ) воздействием. УЗ-обработка способствует отщеплению нанотрубок друг от друга, при этом молекулы ПАВ проникают в промежутки между трубками и препятствуют их повторной агрегации [28, 29].

Ранее в работах [30, 31] нами было исследовано влияние оксиэтилированных изонилфенолов (ОЭ НФ) на процесс получения дисперсий фуллерена C_{60} и углеродных нанотрубок ультразвуковой обработкой в водных растворах. Полученные результаты указывали на существенное влияние количества оксиэтиленовых групп в молекуле неионогенного ПАВ на комплекс коллоидно-химических свойств водных дисперсий углеродных наночастиц. Вместе с тем используемые при диспергировании УНТ и получении гелевых систем поверхностно-активные вещества должны быть безопасны для человека. Для этих целей могут

быть использованы дерматологически мягкие оксиэтилированные высшие жирные спирты (ОЭ ВЖС), которые находят применение в косметике и фармации. Известно, что неионогенные поверхностно-активные вещества эффективно увеличивают проницаемость кожи [32]. В исследованиях, выполненных в работах [33, 34], показана эффективность НПАВ — полиоксиэтилированных сорбитанов (Tween) в качестве усилителей проницаемости при диффузии через кожу крыс антибиотиков и аскорбиновой кислоты. Активным энхансером при проникновении через модельную липидную биомембрану в сравнении с Tween 80 показал себя монолаурат сахарозы [35].

Разработка технологии получения гелевых систем с углеродными нанотрубками и ОЭ ВЖС, отвечающих требуемым реологическим и электрическим свойствам, может способствовать контролируемому введению лекарственных средств трансдермально в организм человека с использованием коротких по длительности периодов электростимуляции. Такие гелевые системы могут внести свой вклад в персонализированное лечение хронических заболеваний, для которых требуется соблюдение режима и дозировки лекарственных средств [36–38].

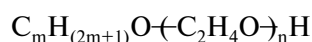
Целью работы было изучение условий получения устойчивых дисперсий УНТ с регулируемым комплексом коллоидно-химических свойств в водных растворах ОЭ ВЖС для модифицирования и исследования гелей на основе редкосшитой полиакриловой кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы многослойные углеродные нанотрубки марки “Таунит” (ООО “НаноТехЦентр”, г. Тамбов), полученные методом газофазного химического осаждения (CVD) в процессе каталитического пиролиза углеводородов. Для очистки углеродного наноматериала от металлов-катализаторов УНТ обрабатывают 30%-ным водным раствором азотной кислоты при УЗ-обработке, что приводит к получению трубчатых углеродных структур с содержанием примесей не более 1.5% (никеля 0.7%, аморфного углерода 0.3–0.5% и др.) [39].

Неионогенные ПАВ — оксиэтилированные высшие жирные спирты (ОЭ ВЖС) с варьируемой степенью оксиэтилирования $n = 3, 7, 8, 10$, получены и очищены в ЦЛО ПАО “Казаньоргсинтез”.

Методом гель-проникающей хроматографии на хроматографе Waters GPC-200 установлено, что молекулярно-массовое распределение ОЭ ВЖС обладает низкой полидисперсностью 1.05–1.10. Поверхностное натяжение растворов и критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) ОЭ ВЖС определены на тензиометре K6 KRUSS методом отрыва кольца Дю–Нуи при температуре 25°C. Гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) по Дэвису и полученные значения ККМ ОЭ ВЖС представлены в табл. 1.



ОЭ ВЖС $m = 12–14$, $n = 3–10$

Таблица 1. Гидрофильно-липофильный баланс и критическая концентрация мицеллообразования оксиэтилированных высших жирных спиртов

ОЭ ВЖС	ГЛБ по Дэвису	ККМ·10 ⁵ , моль·л ^{–1}
$n=10$	6.2	12.5
$n=8$	5.6	10.0
$n=7$	5.2	9.3
$n=3$	3.9	4.0

Дисперсии углеродных нанотрубок в воде и водных растворах НПАВ получены ультразвуковой обработкой в ванне УХ2100 в течение 20 мин при 42 кГц и мощности 50 Вт при концентрациях ОЭ ВЖС от $1.2 \cdot 10^{-4}$ до $20.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Исходная концентрация нанотрубок в дисперсии составляла 0.1 мас. %.

В работах [40, 41] показано, что данные параметры УЗ-обработки не вызывают появления дефектов на углеродных нанотрубках. Перед УЗ-обработкой УНТ выдерживались в водном растворе НПАВ в течение суток для достижения адсорбционного равновесия.

Содержание углеродных нанотрубок в объеме дисперсий и устойчивость коллоидных систем оценивались методом абсорбционной спектроскопии на спектрофотометре PerkinElmer Lambda 35 в УФ- и видимых областях спектра. Максимум поглощения УНТ “Таунит” соответствует 253 нм, что согласуется с литературными данными поглощения нанотрубок, полученных методом CVD [42]. Содержание нанотрубок определялось при длине волны 500 нм, нашедшей широкое применение при оценке концентрации УНТ в объеме дисперсий [43]. Относительная погрешность измерений не превышала 3%.

Методами динамического и электрофоретического рассеяния света (ДРС и ЭРС соответственно) на анализаторе частиц Malvern Zetasizer Nano ZS определены средний гидродинамический диаметр (СГД) и электрокинетический потенциал частиц. Измерения средней электрофоретической подвижности частиц дисперсий проводили при температуре 25°C и pH = 6.0 в капиллярной U-образной кювете (DTS1060) с интегрированными позолоченными электродами методом лазерного доплеровского электрофореза в диапазоне значений градиента внешнего электрического поля 6–15 В/см. Средний электрокинетический потенциал частиц УНТ по их электрофоретической подвижности был рассчитан программным обеспечением прибора по уравнению Гельмгольца–Смолуховского. Источником лазерного излучения служил He-Ne лазер мощностью 4 мВт и длиной волны 633 нм. Угол рассеяния света составлял 173°. Относительная погрешность 3–5 измерений коэффициентов диффузии и электрофоретической подвижности не превышала 5%.

Коллоидно-химические свойства полученных дисперсий УНТ оценивались через 1 сутки после УЗ-обработки и неоднократно отслеживались в течение 30 суток при температуре 25°C.

Гелевые системы получены с помощью гелеобразователя на основе нейтрализованной редкосшитой полиакриловой кислоты марки “Carbomer PNC-400” (0.4 мас. %). Дисперсии УНТ были использованы при получении гелей в качестве водной фазы. Перемешивание компонентов геля проведено на гомогенизаторе ПЭ-8100 при 150 об/мин в течение 60 мин. Для снижения скорости высыхания в гели добавлен глицерин (ч. д. а., не менее 99.3 мас. %) в количестве 5.0 мас. %.

Реологические свойства полученных гелевых композиций исследованы в режиме контролируемой скорости сдвига на ротационном вискозиметре “Rheotest RN 4.1” при 25°C.

Удельную электропроводимость гелей определили на кондуктометре МАРК-603.

Для исследования ультраструктуры пленочных образцов, гели с УНТ объемом 5 мкл помещены на медные сеточки диаметром 3 мм, покрытые формваровой пленкой, высушены в течение 24 ч при комнатной температуре и исследованы с помощью просвечивающего электронного микроскопа

Hitachi HT7800 (Hitachi, Япония) при ускоряющем напряжении 80 кэВ с разрешением 0.144 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние степени оксиэтилирования и концентрации ОЭ ВЖС на содержание нанотрубок и стабильность дисперсий УНТ

Метод абсорбционной спектроскопии широко используется при определении содержания углеродных нанотрубок в объеме жидкой фазы и исследовании процессов диспергирования и стабилизации УНТ поверхностно-активными веществами [44].

На рис. 1 приведена зависимость оптической плотности дисперсий УНТ (0.1 мас. %) от концентрации ОЭ ВЖС ($n = 3, 7, 8, 10$) через 1 сутки (рис. 1а) и 30 суток (рис. 1б) после УЗ-обработки. Из рисунков видно, что с увеличением концентрации ОЭ ВЖС оптическая плотность дисперсий увеличивается в 1.5–2 раза. Вместе с тем дисперсии, полученные с помощью ОЭ ВЖС $n = 3, 8, 10$, обладают близкими значениями оптической плотности при концентрациях $C_{\text{ПАВ}} = 4 \cdot 10^{-4} - 20 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹, существенно превышающих ККМ. Следует отметить, что ОЭ ВЖС $n = 10$ показал себя наиболее эффективным неионогенным ПАВ в данном гомологическом ряду, т.к. коллоидная система является более седиментационно устойчивой при длительном хранении, и для достижения высоких значений содержания УНТ (через сутки $C_{\text{УНТ}} = 378$ мг/л; через 30 суток $C_{\text{УНТ}} = 282$ мг/л) в объеме дисперсии требуется меньшая концентрация НПАВ ($C_{\text{ПАВ}} = 6.3 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹). Это согласуется с результатами исследований [30, 31, 45], где НПАВ с более высокими значениями ГЛБ являются эффективными стабилизирующими агентами для углеродных наночастиц.

Влияние ОЭ ВЖС на средний гидродинамический размер частиц дисперсий углеродных нанотрубок

Высокие значения оптической плотности дисперсий УНТ, свидетельствующие о большом содержании углеродного наноматериала в объеме дисперсии, не могут дать достоверной информации о размерах частиц в коллоидной системе. Средний гидродинамический размер частиц в дисперсиях УНТ определен методом динамического рассеяния света [46]. На рис. 2 приведены 3D-графики зависимости среднего гидродинамического диаметра (СГД) d_h частиц дисперсий УНТ от средней степени оксиэтилирования и концентрации ОЭ ВЖС

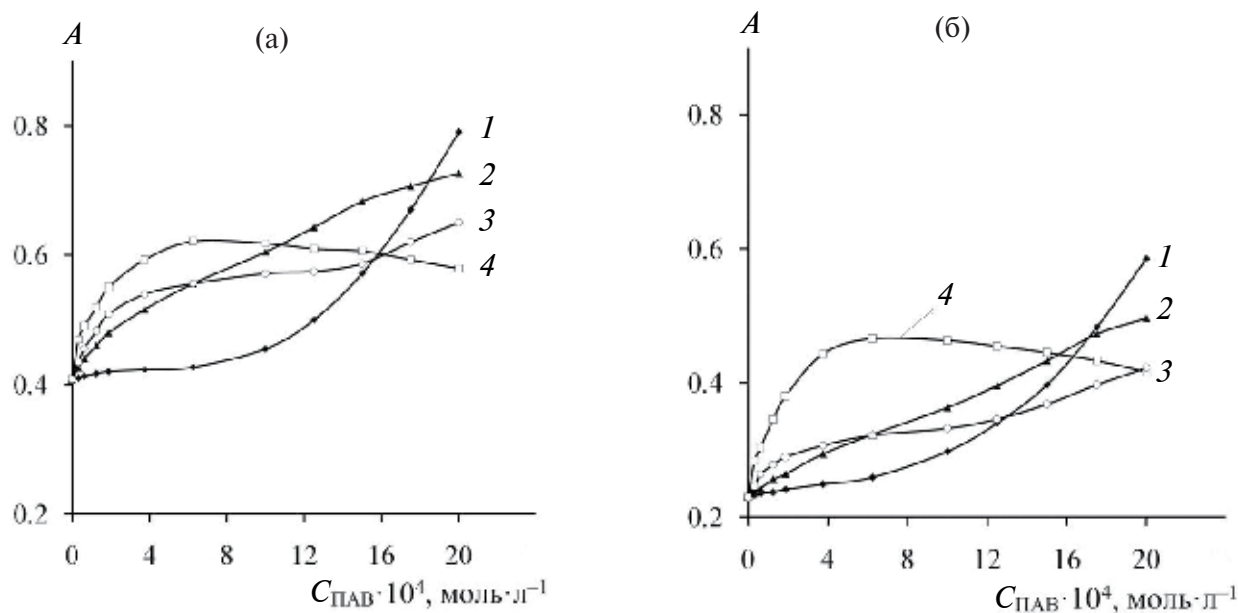


Рис. 1. Зависимость оптической плотности дисперсий УНТ (0.1% мас.) от концентрации ОЭ ВЖС в водных растворах через сутки (а) и через 30 суток (б) после УЗ-обработки: 1 – $n = 7$, 2 – $n = 8$, 3 – $n = 3$, 4 – $n = 10$.

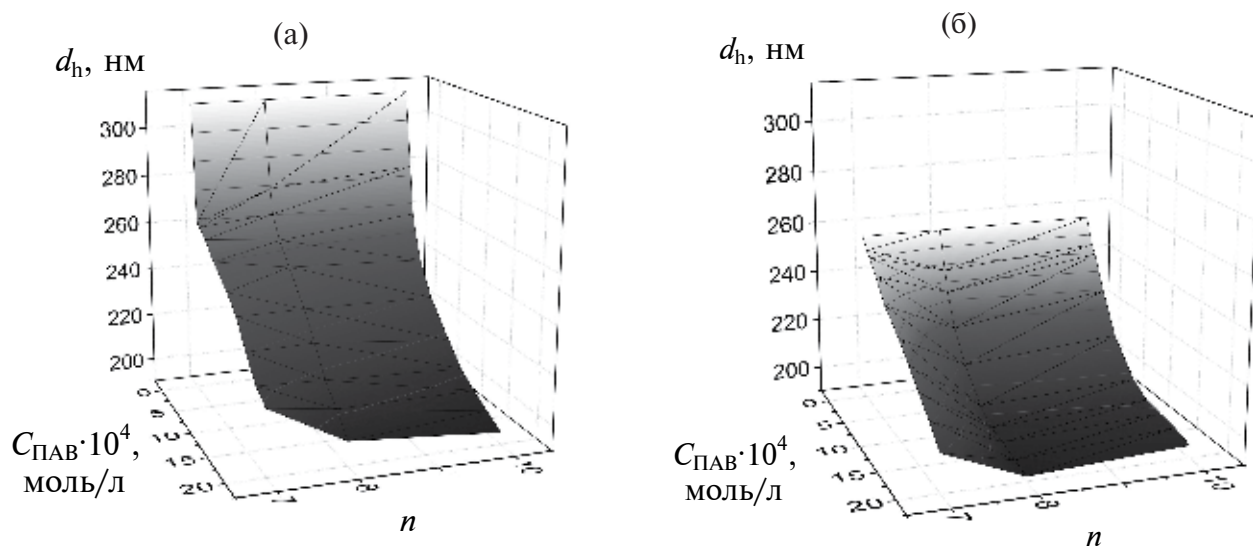


Рис. 2. Зависимость среднего гидродинамического диаметра частиц дисперсий УНТ (0.1% мас.) от степени окислирования и концентрации ОЭ ВЖС в водных растворах через 1 сутки (а) и через 30 суток (б) после УЗ-обработки.

в водных растворах через 1 сутки (рис. 2а) и через 30 суток (рис. 2б) после УЗ-обработки.

Из анализа рис. 2 следует, что применение неионогенных ПАВ при УЗ-обработке наноматериала приводит к уменьшению размера частиц дисперсной фазы. С увеличением концентрации НПАВ этот эффект возрастает. Установлено, что наиболее эффективным диспергирующим агентом в гомологическом ряду НПАВ является ОЭ ВЖС $n = 10$, позволивший снизить величину СГД частиц нанотрубок в 1.6 раза. Сопоставление данных

о содержании и размере частиц УНТ в объеме дисперсии с концентрацией ОЭ ВЖС указывает на эффективное диспергирующее действие НПАВ в том же диапазоне концентраций, способствующих получению стабильных однородных дисперсий нанотрубок. Уменьшение среднего размера частиц в объеме дисперсии через 30 суток связано, очевидно, с оседанием крупных агрегатов УНТ.

На рис. 3 приведены кривые распределения частиц по размерам в дисперсиях, полученных при ультразвуковой обработке УНТ в воде и в водных

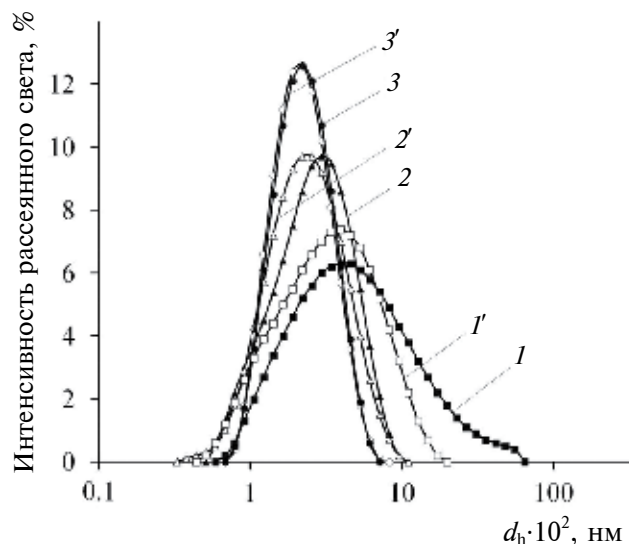


Рис. 3. Распределение частиц по размерам в дисперсиях, полученных при ультразвуковой обработке УНТ в воде (*I*, *I'*) и в водных растворах ОЭ ВЖС $n = 10$ (*2*, *2'* – $6.3 \cdot 10^{-4}$ моль/л; *3*, *3'* – $20.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л) через 1 сутки (*I*, *2*, *3*) и через 30 суток (*I'*, *2'*, *3'*).

растворах ОЭ ВЖС $n = 10$. Из анализа кривых, представленных на рисунке, очевидно, что увеличение концентрации ПАВ приводит к уменьшению полидисперсности системы. Следует отметить, что при хранении дисперсий в течение 30 суток происходит смещение пиков на кривых распределения в сторону меньших размеров, что может быть объяснено седиментацией более крупных частиц УНТ.

Влияние ОЭ ВЖС на средний электрокинетический потенциал частиц дисперсий углеродных нанотрубок

Знание электрокинетического потенциала частиц УНТ в полярных жидких средах важно для понимания механизма взаимодействия нанотрубок с ПАВ, для прогнозирования коллоидной стабильности полученных систем и их последующего применения для модифицирования гелевых систем. Методом электрофоретического рассеяния света установлено, что в водных дисперсиях ζ -потенциал частиц УНТ отрицателен. Это может быть связано с наличием на поверхности нанотрубок карбоксильных групп, являющихся результатом стандартной кислотной обработки продуктов синтеза УНТ [47–49]. В работе [50] модифицированным методом Бозма в образце УНТ “Таунит” было определено содержание карбоксильных (0.26 ± 0.01 ммоль/г), гидроксильных (0.24 ± 0.07 ммоль/г) и лактонных (< 0.002 ммоль/г) функциональных групп.

На рис. 4 приведены в виде 3D-графиков результаты исследования влияния количества

оксиэтиленовых групп в молекуле ОЭ ВЖС и концентрации НПАВ в водных растворах на величину ζ -потенциала частиц дисперсий нанотрубок через 1 сутки (рис. 4а) и через 30 суток (рис. 4б) после УЗ-обработки.

Из анализа рис. 4 следует, что увеличение концентрации НПАВ приводит к снижению величины ζ -потенциала частиц. Это можно объяснить адсорбцией НПАВ на частицах нанотрубок и экранированием потенциалопределяющих ионов.

Различный характер изменения электрокинетического потенциала частиц УНТ в растворах НПАВ от степени оксиэтилирования ОЭ ВЖС обусловлен, вероятно, влиянием ГЛБ ПАВ на адсорбционные процессы. Вместе с тем следует отметить, что частицы УНТ в водных растворах неионогенных ПАВ не становятся нейтральными, что связано, очевидно, с неполным покрытием поверхности нанотрубок молекулами ПАВ. Аналогичные предположения, объясняющие частичное экранирование поверхностного заряда УНТ молекулами НПАВ, даны в работе [51], где значения ζ -потенциала частиц дисперсий нанотрубок в 1 мас. % водных растворах ПАВ составляют $\zeta = -18.4$ мВ для Плюроника Р-127 и $\zeta = -23.6$ мВ для Triton X-100.

Увеличение значений ζ -потенциала частиц нанотрубок в воде и водных растворах ПАВ с течением времени обусловлено, очевидно, фракционированием в процессе седиментации и конечным присутствием в системе наиболее стабильных частиц дисперсной фазы.

Сравнивая действие гомологов ОЭ ВЖС на значение электрокинетического потенциала частиц дисперсий УНТ, следует отметить, что ОЭ ВЖС $n = 10$ оказывает наименьшее влияние на величину дзета-потенциала, в то время как ОЭ ВЖС $n = 8$ с увеличением концентрации изменяет значение ζ -потенциала существенно. Подобный характер влияния степени оксиэтилирования на электрокинетический потенциал углеродных частиц был нами выявлен в работах [30, 31] при исследовании коллоидно-химических свойств дисперсий нанотрубок и фуллерена C_{60} , полученных с помощью ОЭ НФ. В работах [30, 31, 45] мы предположили, что с увеличением степени оксиэтилирования НПАВ при адсорбции на поверхности нанотрубок образуются полумицеллы меньшего размера, обеспечивая при этом меньший экранирующий эффект. Это позволяет объяснить ранее отмеченное воздействие НПАВ на стабилизацию частиц УНТ, которое

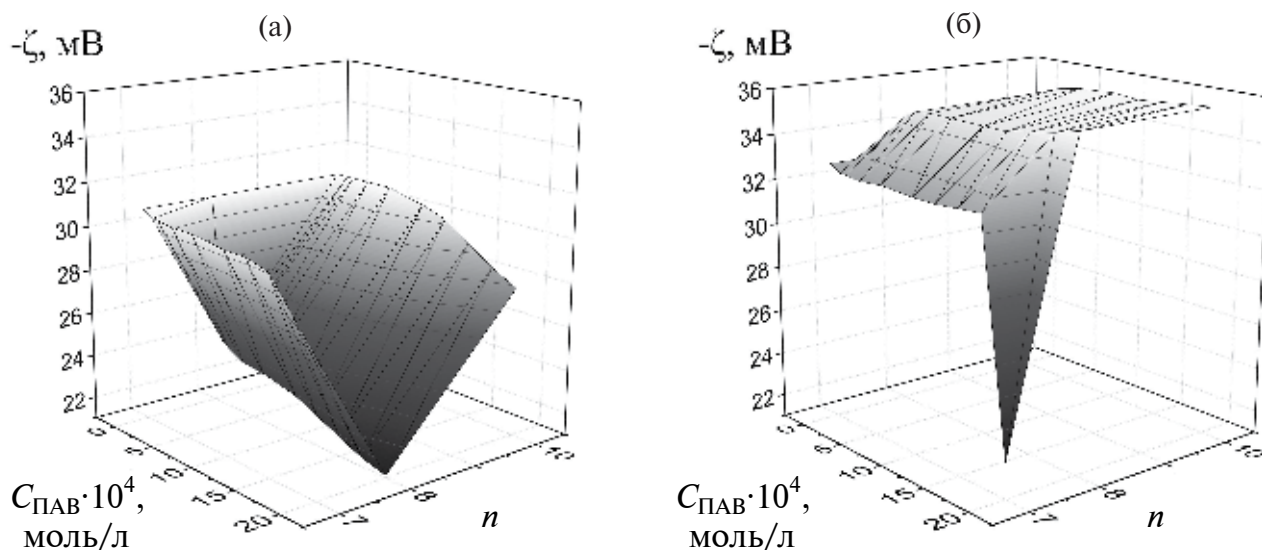


Рис. 4. Зависимость среднего электрокинетического потенциала частиц дисперсий УНТ (0.1% мас.) от степени окисэтирования и концентрации ОЭ ВЖС в водных растворах через 1 сутки (а) и через 30 суток (б) после УЗ-обработки.

максимально для ПАВ с более высокими значениями n , не блокирующих в такой степени действие электростатического фактора устойчивости.

*Исследование реологических свойств
и электропроводимости гелевых систем,
допированных углеродными нанотрубками*

Реологические свойства гелевых систем определяют не только кинетику высвобождения БАВ и лекарственных средств, длительность действия и др., но также влияют и на их потребительские свойства: нанесение на кожу, адгезию, поглощаемость и способность выдавливаться из туб [52]. Исследование реологических свойств таких систем и возможность их направленного изменения позволит оптимизировать состав получаемых гелей. На рис. 5 представлены кривые течения (рис. 5а) и вязкости (рис. 5б) базового геля и геля с УНТ и ОЭ ВЖС $n = 10$. Пунктирными линиями на рис. 5а представлены изменения напряжения сдвига в период убывающих скоростей сдвига. “Восходящая” кривая характеризует снижение вязкости из-за разрушения гелевого каркаса, а “нисходящая” — вязкость исследуемой системы после разрушения, образуя вместе на рис. 5а так называемую “петлю гистерезиса”, характеризуемую площадью S , заключенной между этими кривыми. Из анализа рис. 5а, 5б следует, что полученные гели являются не-ньютоновскими жидкостями.

Для оценки влияния УНТ и ОЭ ВЖС $n = 10$ на структурно-механические характеристики гелей

полученные кривые течения (рис. 5а) аппроксимировали уравнением Гершеля—Балкли (1), которое является более точным для полученных гелевых систем по сравнению с другими моделями, описывающими реологическое поведение (модели Бингама, Кессона, Де Ки):

$$\tau = \tau_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n, \quad (1)$$

где τ — напряжение сдвига, Па; τ_0 — предел текучести, Па; K — коэффициент консистенции, Па·с; $\dot{\gamma}$ — скорость сдвига, с^{-1} ; n — индекс течения геля.

В уравнении Гершеля—Балкли значения параметров K и n определяются методом наименьших квадратов, а значение предела текучести τ_0 определяется итерационно, при котором сумма квадратов отклонений принимает минимальное значение.

Для оценки степени разрушения структуры гелевой системы также определили величину механической стабильности M по уравнению (2):

$$M = \frac{\tau_{\text{од}}^{\text{II}}}{\tau_{\text{од}}^{\text{I}}}, \quad (2)$$

где $\tau_{\text{од}}^{\text{I}}, \tau_{\text{од}}^{\text{II}}$ — динамические пределы текучести, определяемые на прямолинейном участке кривой течения в условиях возрастания и убывания скорости сдвига соответственно.

Введение добавок в гелевую систему влияет на структурообразование и ее временные параметры, в частности на время релаксации. Время

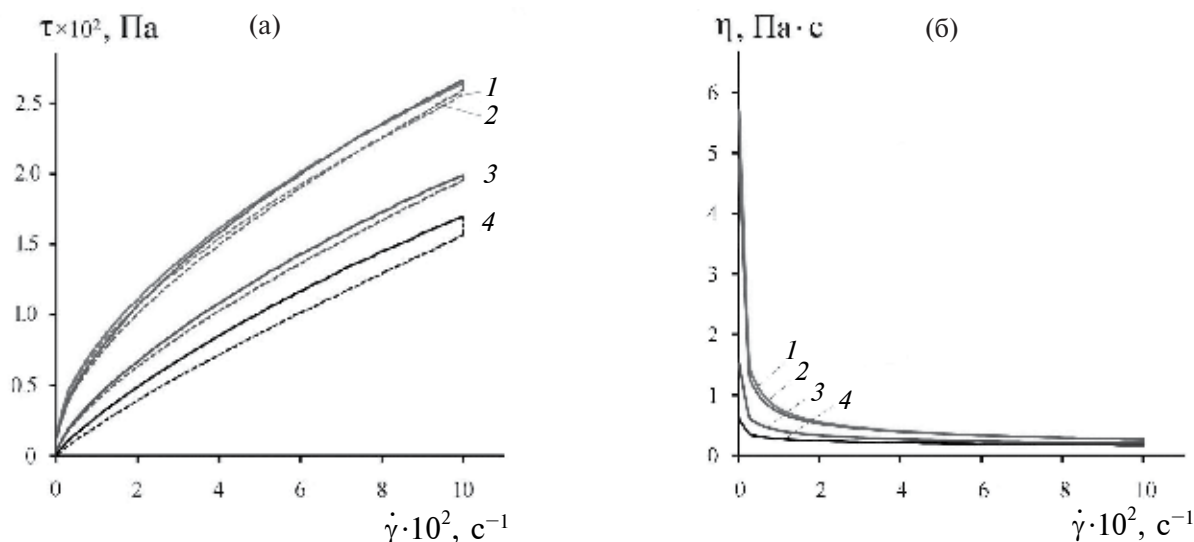


Рис. 5. Кривые течения (а) и вязкости (б) гелевых систем: 1 – базовый гель; 2 – гель с ОЭ ВЖС $n = 10$ ($6.3 \cdot 10^{-4}$ моль/л); 3 – гель с УНТ (247 мг/л); 4 – гель с УНТ (378 мг/л) и ОЭ ВЖС $n = 10$ ($6.3 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

релаксации определили аппроксимацией экспериментальных данных зависимости вязкости от скорости сдвига по уравнению Гросса (3):

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + (\lambda \cdot \dot{\gamma})^m}, \quad (3)$$

где η_0 – наибольшая ньютоновская вязкость (при $\dot{\gamma} \rightarrow 0$), η_{∞} – наименьшая ньютоновская вязкость (при $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$), λ – время релаксации гелевой системы; m – эмпирическая константа.

Таким образом, применение уравнений (1–3) позволяет аппроксимировать полученные кривые течения с высоким значением коэффициента детерминации ($R^2 \rightarrow 1$) и свести воедино основные реологические параметры гелевых систем с добавками УНТ и ОЭ ВЖС, приведенные в табл. 2.

Из анализа кривых 1 и 2 на рис. 5а, 5б следует, что введение ОЭ ВЖС $n = 10$ незначительно снижает вязкость гелей, что практически не влияет на площадь петли гистерезиса S по сравнению с базовой композицией (табл. 2). УНТ приводит к заметному снижению вязкости и уменьшению S в 1.7 раза (рис. 5а, 5б), кривая 3; табл. 2). Очевидно, это связано с адсорбционным взаимодействием макромолекул карбомера с графеновой поверхностью и карбоксильными группами углеродных нанотрубок, что может затруднять формирование сетчатой структуры геля, снижая при этом степень набухания редкосшитой полиакриловой кислоты [53]. Со снижением площади петли гистерезиса происходит переход от тиксотропного к псевдопластическому поведению гелей, их хорошему нанесению и распределению по поверхности кожи, а также их технологичности при наполнении туб при фасовке.

Таблица 2. Реологические характеристики гелевых композиций

№ п/п	Гелевая система	Уравнение Гершеля-Балкли				Уравнение Гросса			M	S , Па·с ⁻¹
		τ_0 , Па	K , Па·с	n	R^2	λ , с	m	R^2		
1	Базовый гель	5.4	5.6	0.55	0.999	0.17	0.96	0.998	0.64	8286
2	Гель с ОЭ ВЖС $n = 10$ ($6.3 \cdot 10^{-4}$ моль/л)	4.8	4.5	0.59	0.999	0.15	0.97	0.999	0.62	7118
3	Гель с УНТ (247 мг/л)	2.9	1.5	0.70	0.999	0.07	0.98	0.999	0.50	4821
4	Гель с УНТ (378 мг/л) и ОЭ ВЖС $n = 10$ ($6.3 \cdot 10^{-4}$ моль/л)	2.3	0.7	0.80	0.999	0.04	0.95	0.997	0.31	12736

Результатом использования дисперсий УНТ, полученных УЗ-обработкой в водных растворах ПАВ при изготовлении гелевых систем, является наибольшее снижение вязкости и увеличение площади петли гистерезиса в 1.5 раза по сравнению с базовым гелем (рис. 5а, 5б, кривая 4; табл. 2). Увеличение площади петли гистерезиса связано, очевидно, с увеличением содержания нанотрубок в гелевой системе, что приводит к выраженному тиксотропному поведению при ее разрушении.

Предел текучести является важным параметром, характеризующим прочностные свойства полученных гелевых систем. Из анализа данных, представленных в табл. 2, следует, что использование УНТ (247 мг/л) при получении гелей приводит к более существенному снижению предела текучести τ_0 (в 1.9 раза) и времени релаксации λ (в 2.4 раза) по сравнению с базовой композицией, чем при использовании только НПАВ ($6.3 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Применение дисперсии с УНТ (378 мг/л) и ОЭ ВЖС $n = 10$ ($6.3 \cdot 10^{-4}$ моль/л) при получении геля снижает предел текучести системы в 2.3 раза, а λ в 4.2 раза по сравнению с базовой композицией. Рассчитанные значения времени релаксации гелей с УНТ находятся в диапазоне значений 0.04–0.07 с (табл. 2), что является положительным моментом для практического использования данных гелей.

Увеличение содержания углеродных нанотрубок в геле приводит к снижению значений коэффициента консистенции K (табл. 2). Индекс течения n всех полученных гелевых композиций имеет значения меньше единицы, что указывает на их принадлежность к неньютоновским жидкостям псевдопластичного типа (табл. 2).

Значения механической стабильности M , рассчитанные нами по уравнению (2), характеризуют способность полученных гидрогелей восстанавливать структуру после приложенной нагрузки. Введение ОЭ ВЖС $n = 10$ и УНТ приводит к снижению механической устойчивости полученных гелей по сравнению с базовой композицией (табл. 2), что указывает на участие нанотрубок и ОЭ ВЖС в перераспределении энергии связи в гелевой матрице.

Исследование влияния температуры на реологические свойства позволило определить энергии активации вязкого течения E_A гелевых систем, рассчитанные по уравнению Аррениуса–Френкеля–Эйринга [54] и приведенные в табл. 3.

Таблица 3. Энергия активации вязкого течения гелевых систем

№ п/п	Гелевая система	E_A , кДж/моль
1	Базовый гель	19.5
2	Гель + УНТ (378 мг/л)	18.1

Энергия активации вязкого течения представляет собой энергию, которую необходимо затратить для перехода макромолекулы исследуемой гелевой системы через энергетический барьер, обусловленный взаимодействием соседних макромолекул. Из анализа данных табл. 3 следует, что введение УНТ в виде дисперсий, полученных с помощью ОЭ ВЖС $n = 10$, приводит к незначительному снижению E_A .

Увеличение проводимости гелей введением углеродных нанотрубок является важной задачей при разработке “умных” систем доставки лекарственных средств через кожу. Результаты кондуктометрического исследования полученных гелей представлены в табл. 4.

Таблица 4. Удельная электропроводимость гелевых систем

№ п/п	Гелевая система	χ , мкСм/см
1	Базовый гель	730
2	Гель + УНТ (378 мг/л)	1080
3	Гель + УНТ (378 мг/л) + ОЭ ВЖС $n = 10$ ($6.3 \cdot 10^{-4}$ моль/л)	914

Анализ данных табл. 4 указывает на увеличение проводимости гелей при введении УНТ в 1.5 раза по сравнению с базовой композицией. При введении дисперсий, полученных с помощью ОЭ ВЖС $n = 10$, проводимость гелевой системы понизилась на 16%, что указывает на влияние НПАВ на проводимость УНТ в гелях. Очевидно, это связано с адсорбцией молекул неионогенных ПАВ на поверхности нанотрубок, затрудняющих туннельный механизм электрической проводимости, создающих барьер для переноса электронов [55].

Методом просвечивающей электронной микроскопии исследована ультраструктура пленочных образцов гелей с УНТ и ОЭ ВЖС $n = 10$. Микрофотографии гелевых систем, полученных с помощью дисперсий УНТ в воде и водном растворе ОЭ ВЖС $n = 10$, представлены на рис. 6. Из анализа рис. 6б следует, что в объеме геля в основном находятся индивидуальные нанотрубки с диаметром

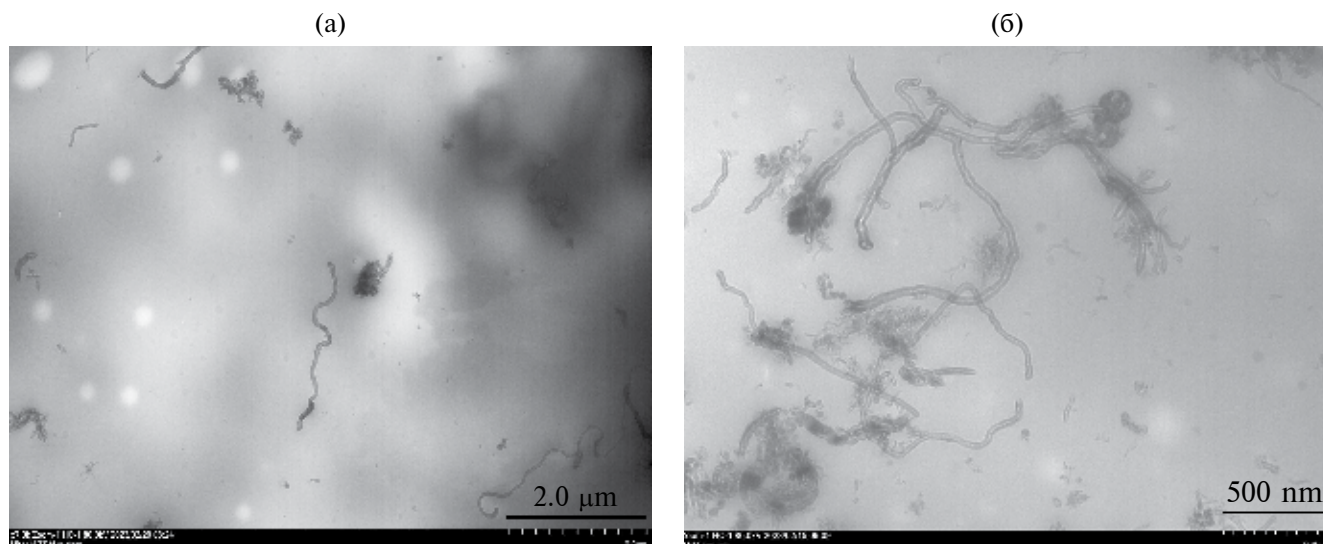


Рис. 6. Микрофотографии гелевых систем, полученных с помощью дисперсий УНТ в воде (а, масштаб 2 мкм) и водном растворе ОЭ ВЖС $n = 10$ (б, масштаб 500 нм).

20–40 нм. На микрофотографии, представленной на рис. 6б, можно увидеть элементы сетки из нанотрубок, что не наблюдается для системы, полученной с помощью дисперсии УНТ в воде в отсутствии НПАВ (рис. 6а), что связано с низким содержанием нанотрубок в объеме коллоидной системы. Очевидно, что наличие сетки из УНТ способствует увеличению электрической проводимости. Получение более развитой электропроводящей сетки возможно при увеличении количества углеродных нанотрубок до достижения порога перколяции, что стимулирует дальнейшие исследования наномодифицированных гелевых систем.

Результаты исследования указывают на возможность использования дисперсий УНТ, полученных УЗ-обработкой в водных растворах ОЭ ВЖС $n = 10$, в качестве эффективной добавки для модифицирования реологических и электрических характеристик полимерных гелевых систем на основе редкосшитой полиакриловой кислоты.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что наибольшими дезагрегирующим и стабилизирующим действиями при получении водных дисперсий углеродных нанотрубок ультразвуковой обработкой в водных растворах оксиэтилированных высших жирных спиртов обладает гомолог со степенью оксиэтилирования $n = 10$.

2. Выявлено влияние оксиэтилированных высших жирных спиртов на электрокинетические

свойства дисперсий углеродных нанотрубок. Установлено, что ОЭ ВЖС $n = 10$ оказывает наименьшее влияние на величину дзета-потенциала, обеспечивая при этом меньший экранирующий эффект. Это позволяет объяснить воздействие НПАВ на стабилизацию частиц УНТ, которое максимально для ПАВ с более высокими значениями n , не блокирующих в такой степени действие электростатического фактора устойчивости.

3. Установлено, что использование дисперсии углеродных нанотрубок ($C_{\text{УНТ}} = 378$ мг/л), полученной ультразвуковой обработкой в водном растворе оксиэтилированного высшего жирного спирта со средней степенью оксиэтилирования $n = 10$ ($C_{\text{ПАВ}} = 6.3 \cdot 10^{-4}$ моль/л), приводит к снижению вязкости и предела текучести гелевой системы, увеличению площади петли гистерезиса в 1.5 раза, по сравнению с базовой композицией.

4. Показано, что введение углеродных нанотрубок в гели приводит к увеличению проводимости гелевой системы в 1.5 раза по сравнению с базовой композицией, что указывает на возможность использования данных гелей в процессах трансдермальной доставки активных компонентов методом электрофореза.

5. На микрофотографиях, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии, присутствуют элементы сетки из нанотрубок, что, очевидно, способствует увеличению электрической проводимости.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) от 29.12.2022 г. № 075-01508-23-00. Тема исследования “Создание научных основ получения новых мультифункциональных материалов широкого спектра применения”.

Работа выполнена при поддержке гранта Благотворительного фонда Владимира Потанина (договор № ПЮФП25-0009/24 от 17.01.2024).

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kuo T.-R., Hovhannisyan V.A., Chao Y.-C., Chao S.-L., Chiang S.-J., Lin S.-J., Dong C.-Y., Chen C.-C. Multiple release kinetics of targeted drug from gold nanorod embedded polyelectrolyte conjugates induced by near-infrared laser irradiation // *Journal of the American Chemical Society*. 2010. V. 132. № 40. P. 14163–14171. <https://doi.org/10.1021/ja105360z>
2. Hosoyama K., Ahumada M., McTiernan C.D., Davis D.R., Variola F., Ruel M., Liang W., Suuronen E.J., Alarcon E.I. Nanoengineered electroconductive collagen-based cardiac patch for infarcted myocardium repair // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2018. V. 10. № 51. P. 44668–44677. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b18844>
3. Cai J., Zhang X., Liu W., Huang J., Qiu X. Synthesis of highly conductive hydrogel with high strength and super toughness // *Polymer*. 2020. V. 202. P. 122643. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122643>
4. Zare E.N., Abdollahi T., Motahari A. Effect of functionalization of iron oxide nanoparticles on the physical properties of poly (aniline-co-pyrrole) based nanocomposites: Experimental and theoretical studies // *Arabian Journal of Chemistry*. 2020. V. 13. № 1. P. 2331–2339. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.04.016>
5. Ичкитидзе Л.П., Подгаецкий В.М. Электропроводный биосовместимый композиционный наноматериал с углеродными нанотрубками // *Медицинская техника*. 2011. № 6. С. 25–28.
6. Dusenberger B., Tischer F., Seidel A. M., Kopp S. P., Schmidt J., Roth S., Buck A. Production and analysis of electrically conductive polymer–carbon-black composites for powder based additive manufacturing // *Procedia CIRP*. 2022. V. 111. P. 18–22. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2022.08.107>
7. Boruah M., Phukon P., Saikia B.J., Dolui S.K. Electrical actuation of electroresponsive hydrogels based on poly (acrylamide-co-acrylic acid) / graphite suitable for biomedical applications // *Polymer composites*. 2014. V. 35. № 1. P. 27–36. <https://doi.org/10.1002/pc.22630>
8. Khan S.A., Lazoglu I. Development of additively manufacturable and electrically conductive graphite–polymer composites // *Progress in Additive Manufacturing*. 2020. V. 5. № 2. P. 153–162. <https://doi.org/10.1007/s40964-019-00102-95>
9. Gubaidullin A.T., Makarova A.O., Derkach S.R., Voron'ko N.G., Kadyrov A.I., Ziganshina S.A., Salnikov V.V., Zueva O.S., Zuev Yu.F. Modulation of molecular structure and mechanical properties of k-carrageenan-gelatin hydrogel with multi-walled carbon nanotubes // *Polymers*. 2022. V. 14. № 12. P. 2346. <https://doi.org/10.3390/polym14122346>
10. Кондрашов С.В., Грачев В.П., Акатенков Р.В., Алексашин В.М., Деев И.С., Аношкин И.В., Раков Э.Г., Иржак В.И. Модифицирование эпоксидных полимеров малыми добавками многослойных углеродных нанотрубок // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2014. Т. 56. № 3. С. 316–322. <https://doi.org/10.7868/S2308112014030079>
11. Li R., Bao Z., Wang P., Deng Y., Fan J., Zhu X., Xia X., Song Y., Yao H., Li D. Gelatin-functionalized carbon nanotubes loaded with cisplatin for anti-cancer therapy // *Polymers*. 2023. V. 15. № 16. P. 3333. <https://doi.org/10.3390/polym15163333>
12. Kuche K., Maheshwari R., Tambe V., Mak K.-K., Jogi H., Raval N., Pichika M.R., Tekade R.K. Carbon nanotubes (CNTs) based advanced dermal therapeutics: current trends and future potential // *Nanoscale*. 2018. V. 10. № 19. P. 8911–8937. <https://doi.org/10.1039/C8NR01383G>
13. Wong B.S., Yoong S.L., Jagusiak A., Panczyk T., Ho H.K., Ang W.H., Pastorin G. Carbon nanotubes for delivery of small molecule drugs // *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2013. V. 65. № 15. P. 1964–2015. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2013.08.005>
14. Yun J., Im J.S., Lee Y.-S., Kim H.-I. Electro-responsive transdermal drug delivery behavior of PVA/PAA/MWCNT nanofibers // *European Polymer Journal*. 2011. V. 47. № 10. P. 1893–1902. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2011.07.024>
15. Madeo L.F., Curcio M., Iemma F., Nicoletta F.P., Hampel S., Cirillo G. Release of bioactive molecules from graphene oxide-alginate hybrid hydrogels: Effect of crosslinking method // *C*. 2023. V. 9. № 1. P. 8. <https://doi.org/10.3390/c9010008>
16. Zeng L., Gowda B.H.J., Ahmed M.G., Abourehab M.A.S., Chen Z.S., Zhang C., Li J., Kesharwani

- P.* Advancements in nanoparticle-based treatment approaches for skin cancer therapy // *Molecular Cancer*. 2023. V. 22. P. 10.
<https://doi.org/10.1186/s12943-022-01708-4>
17. *Dalla Colletta A., Pelin M., Sosa S., Fusco L., Prato M., Tubaro A.* Carbon-based nanomaterials and skin: An overview // *Carbon*. 2022. V. 196. P. 683–698.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.05.036>
 18. *Palmer B.C., Phelan-Dickenson S.J., DeLouise L.A.* Multi-walled carbon nanotube oxidation dependent keratinocyte cytotoxicity and skin inflammation // *Particle and fibre toxicology*. 2019. V. 16. № 1. P. 1–15.
<https://doi.org/10.1186/s12989-018-0285-x>
 19. *Park Y.H., Jeong S.H., Lee E.Y., Lee S.H., Choi B.H., Kim M.K., Son S.W.* Assessment of dermal irritation potential of MWCNT // *Toxicology and environmental health sciences*. 2010. V. 2. P. 115–118.
<https://doi.org/10.1007/BF03216492>
 20. *Kim S.H., Lee D.H., Lee J.H., Yang J.Y., Shin H.S., Lee J., Jung K., Jeong J., Oh J.H., Lee J.K.* Evaluation of the skin sensitization potential of carbon nanotubes using alternative in vitro and in vivo assays // *Toxics*. 2020. V. 8. № 4. P. 122.
<https://doi.org/10.3390/toxics8040122>
 21. *Vankoningsloo S., Piret J.P., Saout C., Noel F., Mejia J., Zouboulis C.C., Delhalle J., Lucas S., Toussaint O.* Cytotoxicity of multi-walled carbon nanotubes in three skin cellular models: Effects of sonication, dispersive agents and corneous layer of reconstructed epidermis // *Nanotoxicology*. 2010. V. 4. № 1. P. 84–97.
<https://doi.org/10.3109/17435390903428869>
 22. *MacDonald R.A., Voge C.M., Kariolis M., Stegemann J.P.* Carbon nanotubes increase the electrical conductivity of fibroblast-seeded collagen hydrogels // *Acta Biomaterialia*. 2008. V. 4. № 6. P. 1583–1592.
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2008.07.005>
 23. *Voge C.M., Johns J., Raghavan M., Morris M.D., Stegemann J.P.* Wrapping and dispersion of multiwalled carbon nanotubes improves electrical conductivity of protein–nanotube composite biomaterials // *J. Biomed. Mater. Res. Part A*. 2013. V. 101. № 1. P. 231–238.
<https://doi.org/10.1002/jbm.a.34310>
 24. *Pikula K., Chaika V., Zakharenko A., Markina Z., Vedyagin A., Kuznetsov V., Gusev A., Park S., Golokhvast K.* Comparison of the level and mechanisms of toxicity of carbon nanotubes, carbon nanofibers, and silicon nanotubes in bioassay with four marine microalgae // *Nanomaterials*. 2020. V. 10. № 3. P. 485.
<https://doi.org/10.3390/nano10030485>
 25. *Бадамишина Э.Р., Гафурова М.П., Эстрин Я.И.* Модифицирование углеродных нанотрубок и синтез полимерных композитов с их участием // *Успехи химии*. 2010. Т. 79. № 11. С. 1027–1064.
 26. *Гигиберия В.А., Арьев И.А., Лебовка Н.И.* Устойчивость суспензий многослойных углеродных нанотрубок в органических растворителях в присутствии Triton X-165 // *Коллоидный журнал*. 2012. Т. 74. № 6. С. 696–701.
 27. *Li F., Liu L., Yang Z., Li S.* Dispersion of functionalized multi-walled carbon nanotubes in aqueous solution // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2021. V. 95. P. 1009–1016.
<https://doi.org/10.1134/S0036024421050125>
 28. *Li H., Qiu Y.* Dispersion, sedimentation and aggregation of multi-walled carbon nanotubes as affected by single and binary mixed surfactants // *Royal Society Open Science*. 2019. V. 6. № 7. P. 190241.
<https://doi.org/10.1098/rsos.190241>
 29. *Abreu B., Rocha J., Fernandes R.M., Regev O., Furo I., Marques E.F.* Gemini surfactants as efficient dispersants of multiwalled carbon nanotubes: Interplay of molecular parameters on nanotube dispersibility and debundling // *Journal of colloid and interface science*. 2019. V. 547. P. 69–77.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.03.082>
 30. *Гатауллин А.Р., Богданова С.А., Рахматуллина А.П., Галяметдинов Ю.Г.* Диспергирование углеродных нанотрубок в растворах оксиэтилированных изононилфенолов // *Журнал прикладной химии*. 2017. Т. 90. № 11. С. 1489–1497.
 31. *Гатауллин А.Р., Богданова С.А., Галяметдинов Ю.Г.* Диспергирование фуллерена C₆₀ в организованных средах // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. 2019. Т. 19. № 1. С. 6–13.
 32. *Задьмова Н.М.* Коллоидно-химические аспекты трансдермальной доставки лекарств (обзор) // *Коллоидный журнал*. 2013. Т. 75. № 5. С. 543–556.
<https://doi.org/10.7868/S0023291213050194>
 33. *Sheeba F.R., Giles D., Shivakumar Swamy S.K., Menaka T.* Study on permeation enhancement of Sparfloxacin from certain selected ointment bases // *Der. Pharmacia Letter*. 2012. V. 4. P. 1115–1118.
 34. *Akhtar N., Rehman M.U., Khan H.M.S., Rasool F., Saeed T., Murtaza G.* Penetration enhancing effect of polysorbate 20 and 80 on the in vitro percutaneous absorption of L-ascorbic acid // *Tropical J. Pharm. Res*. 2011. V. 10. № 3. P. 281.
<https://doi.org/10.4314/tjpr.v10i3.1>
 35. *Strati F., Neubert R., Opalka L., Kerth A., Brezesinski G.* Non-ionic surfactants as innovative skin penetration enhancers: Insight in the mechanism of interaction with simple 2D stratum corneum model system // *European Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2021. V. 157. P. 105620.
<https://doi.org/10.1016/j.ejps.2020.105620>
 36. *Deng Z., Yu R., Guo B.* Stimuli-responsive conductive hydrogels: Design, properties, and applications // *Materials Chemistry Frontiers*. 2021. V. 5. № 5. P. 2092–2123.
<https://doi.org/10.1039/d0qm00868k>
 37. *Servant A., Methven L., Williams R.P., Kostarelos K.* Electroresponsive polymer-carbon nanotube hydrogel hybrids for pulsatile drug delivery in vivo // *Advanced Healthcare Materials*. 2013. V. 2. № 6. P. 806–811.
<https://doi.org/10.1002/adhm.201200193>
 38. *Adorinni S., Rozhin P., Marchesan S.* Smart hydrogels meet carbon nanomaterials for new

- frontiers in medicine // Biomedicines. 2021. V. 9. № 5. P. 570.
<https://doi.org/10.3390/biomedicines9050570>
39. Ткачев А.Г., Мищенко С.В., Негров В.Л., Меметов Н.Р., Пасько А.А., Блинов С.В., Турлаков Д.А. Промышленное производство углеродного наноструктурного материала “Таунит” // Наноиндустрия. 2007. № 2. С. 24–27.
 40. Shvartzman-Cohen R., Levi-Kalishman Y., Nativ-Roth E., Yerushalmi-Rozen R. Generic approach for dispersing single-walled carbon nanotubes: The strength of a weak interaction // Langmuir. 2004. V. 20. № 15. P. 6085–6088.
<https://doi.org/10.1021/la049344j>
 41. Bandyopadhyaya R., Nativ-Roth E., Regev O., Yerushalmi-Rozen R. Stabilization of individual carbon nanotubes in aqueous solutions // Nano Letters. 2002. V. 2. № 1. P. 25–28.
<https://doi.org/10.1021/nl010065f>
 42. de Almeida Carisio P., dos Santos Mendonca Y.G., Soares C.F.T., Reales O.A.M., de Moraes Rego Fairbairn E., Filho R.D.T. Dispersion of carbon nanotubes with different types of superplasticizer as a dispersing agent for self-sensing cementitious materials // Appl. Sci. 2021. V. 11. № 18. P. 8452.
<https://doi.org/10.3390/app11188452>
 43. Predtechenskiy M.R., Khasin A.A., Bezrodny A.E., Bobrenok O.F., Dubov D.Y., Muradyan V.E., Saik V.O., Smirnov S.N. New perspectives in SWCNT applications: Tuball SWCNTs. Part 1 Tuball by itself – all you need to know about it // Carbon Trends. 2022. V. 8. P. 100175.
<https://doi.org/10.1016/j.cartre.2022.100175>
 44. Youssry M., Al-Ruwaidhi M., Zakeri M. Physical functionalization of multi-walled carbon nanotubes for enhanced dispersibility in aqueous medium // Emergent Materials. 2020. V. 3. P. 25–32.
<https://doi.org/10.1007/s42247-020-00076-3>
 45. Gataullin A.R., Bogdanova S.A., Galyametdinov Yu.G. Adsorption of ethoxylated isononylphenols on carbon nanotubes from aqueous solutions // ChemChemTech. 2021. V. 64. № 3. P. 46–51.
<https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216403.6192>
 46. Zaman A.C., Kaya F., Kaya C. A study on optimum surfactant to multiwalled carbon nanotube ratio in alcoholic stable suspensions via UV-Vis absorption spectroscopy and zeta potential analysis // Ceramics international. 2020. V. 46. № 18. P. 29120–29129.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.085>
 47. Ткачев А.Г., Мележик А.В., Дьячкова Т.П., Блохин А.Н., Буракова Е.А., Пасько Т.В. Углеродные наноматериалы серии “Таунит”: производство и применение // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. № 4. С. 55–59.
 48. Захарычев Е.А., Кабина М.А., Разов Е.Н., Семеньева Л.Л. Исследование устойчивости водных суспензий функционализированных углеродных нанотрубок // Коллоидный журнал. 2016. Т. 78. № 5. С. 556–561.
<https://doi.org/10.7868/S0023291216050244>
 49. Барань Ш., Картель Н., Месарош Р. Электрокинетический потенциал многослойных углеродных нанотрубок в водных растворах электролитов и ПАВ // Коллоидный журнал. 2014. Т. 76. № 5. С. 555–559.
<https://doi.org/10.7868/S0023291214050024>
 50. Петренко Д.Б. Модифицированный метод Бозма для определения гидроксильных групп в углеродных нанотрубках // Вестник Московского государственного областного университета. 2012. № 1. С. 157–160.
 51. White B., Banerjee S., O'Brien S., Turro N.J., Herman I.P. Zeta-potential measurements of surfactant-wrapped individual single-walled carbon nanotubes // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. № 37. P. 13684–13690.
<https://doi.org/10.1021/jp070853e>
 52. Selivanova N.M., Galeeva A.I., Galyametdinov Yu.G. Chitosan/lactic acid systems: Liquid crystalline behavior, rheological properties, and riboflavin release in vitro // Int. J. Mol. Sci. 2022. V. 23. № 21. P. 13207.
<https://doi.org/10.3390/ijms232113207>
 53. Haider X.S., Park S.-Y., Saeed K., Farmer B.L. Swelling and electroresponsive characteristics of gelatin immobilized onto multi-walled carbon nanotubes // Sensors and Actuators B. 2007. V. 124. № 2. P. 517–528.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.01.024>
 54. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения. СПб.: Профессия, 2007. 560 с.
 55. Лебовка Н.И., Лисунова М.А., Бойко Ю.П., Мележик А.В. Исследование механизма перколяционного поведения электрической проводимости и вязкости в водных суспензиях многослойных углеродных нанотрубок // Коллоидные системы и новейшие технологии. 2007. Т. 5. № 1. С. 165–175.

OBTAINING CARBON NANOTUBES DISPERSIONS IN SOLUTIONS OF ETHOXYLATED FATTY ALCOHOLS FOR MODIFYING GEL SYSTEMS

**© 2024 г. A. R. Gataullin, V. A. Abramov, S. A. Bogdanova, V. V. Salnikov,
Yu. F. Zuev, Yu. G. Galyametdinov**

A systematic study of the effect of nonionic surfactants – ethoxylated higher fatty alcohols with a variable degree of ethoxylation on the process of ultrasonic dispersion of carbon nanotubes in aqueous solutions and on the colloidal-chemical properties of the resulting dispersions during long-term storage – optical density, size and electrokinetic potential of the particles of colloidal systems was carried out. A non-linear dependence of the characteristics of dispersions on the ethoxylation degree associated with structural changes in the molecules of nonionic surfactants was revealed. The most effective ethoxylation degree and the concentration of nonionic surfactants in solution, which have the highest disaggregating and stabilizing effects in the preparation of carbon nanotube (CNT) dispersions, have been determined. The effect ethoxylation degree of ethoxylated higher fatty alcohols on the electrokinetic properties of CNT dispersions has been revealed. The possibility of using carbon nanotube dispersions for modifying the rheological and electrical properties of gel systems based on lightly crosslinked polyacrylic acid is shown. The effect of nonionic surfactants and CNTs on viscosity, shear yield point, consistency index, mechanical stability, relaxation time, and viscous flow activation energy of polymer gels has been studied. It is shown that the introduction of nanotubes leads to an increase in the electrical conductivity of the gels. The ultrastructure of gel samples was studied by transmission electron microscopy.

Keywords: carbon nanotubes, surfactants, ultrasonication, dispersion, polymer gels, rheological properties, electrical conductivity of gels

УДК 544.77+544.72

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЕДИНИЧНЫХ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА, НИКЕЛЯ И ПЛАТИНЫ, НАНЕСЕННЫХ НА ПОВЕРХНОСТЬ КРЕМНИЯ

© 2024 г. А. К. Гатин¹, С. А. Озерин¹, П. К. Игнатьева^{1, 2}, В. А. Харитонов¹,
С. Ю. Сарвадий¹, М. В. Гришин^{1, *}

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
ул. Косыгина, 4, корп. 1, Москва, 119991 Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Московский
физико-технический институт (национальный исследовательский университет)”,
пер. Институтский, 9, Долгопрудный, Московская обл., 141701 Россия

*e-mail: mvgrishin68@yandex.ru

Поступила в редакцию 02.04.2024 г.

После доработки 03.05.2024 г.

Принята к публикации 05.05.2024 г.

Методом пропитки поверхности монокристаллического кремния прекурсорами (водным раствором соответствующей соли) были синтезированы наночастицы золота, никеля и платины. Исследована морфология образовавшихся наноструктурированных покрытий, определены электронное строение и адсорбционные свойства синтезированных наночастиц по отношению к H_2 , O_2 , H_2O . Было установлено, что окисленные наночастицы никеля восстанавливаются молекулярным водородом, а беспримесные наночастицы платины окисляются молекулярным кислородом уже при комнатной температуре, что не наблюдается для частиц, нанесенных аналогичным способом на высокоориентированный пиролитический графит. Также нами было обнаружено, что образование молекул воды на наночастицах золота при взаимодействии с H_2 и O_2 протекает в две стадии в отличие от трехстадийного процесса (последовательная экспозиция в H_2 , O_2 , H_2), характерного для наночастиц, нанесенных на графит. Различия адсорбционных свойств наночастиц одного типа, нанесенных на графит и кремний, связаны с адсорбцией значительного количества тестовых газов на последнем.

Ключевые слова: кремний, наночастицы, золото, никель, платина, водород, кислород, вода, адсорбция

DOI: 10.31857/S0023291224040031 **EDN:** CARQWU

ВВЕДЕНИЕ

Использование наночастиц в качестве катализаторов в химической промышленности становится все более широким. При этом новые каталитические системы на основе наночастиц превосходят традиционные как по реакционной способности, так и по селективности. В то же время каталитические свойства наночастиц зависят от ряда факторов: размера, формы, состава, расстояния между нанесенными частицами, степени окисления и природы подложки (носителя) [1, 2]. Причем именно свойства подложки, на которую нанесены наночастицы, во многом определяют их физико-химические свойства. Несмотря на многолетние исследования, механизм влияния подложки на свойства нанесенных наночастиц остается предметом острых дискуссий. Как правило, выделяют

следующие факторы: перенос заряда между подложкой и наночастицами [3–9], участие дефектов подложки в протекающих в системе химических процессах [10–18], химический состав подложки [16, 18, 19], перестройка структуры наночастиц [20] и покрытия в целом [21–24]. Однако соотношение вкладов этих факторов для конкретных наноструктурированных систем остается все еще не ясным.

Ранее мы изучали взаимодействие единичных наночастиц золота, никеля и платины, нанесенных на поверхность высокоупорядоченного пиролитического графита (ВОПГ), с тестовыми газами — молекулярными водородом и кислородом, монооксидом углерода, закисью азота. В результате исследований определены продукты адсорбции и взаимодействия газообразных реагентов. Например, установлено, что адсорбция H_2 на золотых

наночастицах происходит диссоциативно, начинается на границе золото–ВОПГ и приводит к трансформации их электронного строения от металлического типа к полупроводниковому [25]. Последовательная экспозиция частиц сначала в H_2 , затем в O_2 и, наконец, снова в H_2 приводит к образованию на их поверхности молекул H_2O [26]. Показано, что окисление наночастиц никеля начинается с вершины — области, наиболее удаленной от интерфейса с подложкой — ВОПГ [25]. Установлено, что при $T = 300$ К наночастицы платины слабо подвержены окислению с помощью O_2 , но активно взаимодействуют с N_2O [27]. В то же время восстановление окисленных наночастиц платины с помощью H_2 и CO возможно и при $T = 300$ К. Причем в обоих случаях процесс начинается с вершины наночастицы [28]. Исследовано взаимодействие покрытия из золотых и никелевых наночастиц на графите с H_2 и CO в присутствии электрического поля. Установлено, что с помощью электрического поля можно управлять адсорбцией водорода на золоте и восстановлением окисленной поверхности наночастиц никеля монооксидом углерода [29]. Выявлены эффекты, связанные, по нашему мнению, с влиянием подложки на химическую активность наночастиц: заряджение из-за контактной разности потенциалов, искажение атомной решетки примыкающей к подложке области частиц. Роль этих факторов особенно ярка в процессах окисления наночастиц никеля [25]. Цель настоящей работы состояла в определении морфологии наноструктурированных покрытий из золота, никеля и платины, нанесенных на монокристаллический кремний: формы и размеров, а также электронного строения наночастиц. Кроме того, необходимо было определить адсорбционные свойства наночастиц по отношению к H_2 , O_2 и H_2O .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подробно экспериментальная установка и методы исследования описаны в работе [27]. Эксперименты проведены в сверхвысоковакуумной установке (давление остаточных газов — $2 \cdot 10^{-10}$ торр). Основным инструментом для определения физико-химических свойств единичных наночастиц — сканирующий туннельный микроскоп (СТМ).

Морфология поверхности образцов, форма и размеры единичных наночастиц как в исходном состоянии, так и после взаимодействия с тестовыми газами определены по результатам топографических измерений в СТМ. Для определения электронного строения наночастиц проводились

измерения вольт-амперных зависимостей (ВАХ) наноконтактов СТМ как включавших участок поверхности с наночастицей (ВАХ металла), так и без наночастицы (ВАХ кремния) [27]. При этом изменение химического состава наночастиц приводит к изменению формы кривых ВАХ. На каждой наночастице проводились измерения в десятках различных точек поверхности. Кроме того, полученные на одной наночастице данные сопоставлялись с данными, полученными на других наночастицах образцов из той же серии. В качестве зондов СТМ использовались вольфрамовые острия, подготовленные стандартными методами и очищенные в вакууме от оксида и случайных адсорбатов.

Образцы представляли собой пластины полированного монокристаллического кремния марки КДБ, покрытые тонким слоем оксида естественного происхождения с нанесенными на него наночастицами. Для нанесения наночастиц на кремний использовался метод пропитки. Для этого вначале при комнатных условиях на промытую дистиллированной водой поверхность кремния наносили соответствующий прекурсор: водный раствор $HAuCl_4$ — для синтеза наночастиц золота, водный раствор $Ni(NO_3)_2$ — для синтеза наночастиц никеля, водный раствор H_2PtCl_6 — для синтеза наночастиц платины с концентрацией металла 2–2.5 мг/л. После высыхания прекурсора образцы устанавливались в сверхвысоковакуумную камеру и в течение 28–30 ч отжигались при $T = 500–700$ К. Было изготовлено 3 серии образцов с наночастицами каждого типа.

Контроль газовой среды внутри сверхвысоковакуумной камеры на всех этапах работы проводили посредством масс-спектрометра. Экспозиция образцов в тестовых газах измерялась в Ленгмюрах (Л), $1 \text{ Л} = 1 \cdot 10^{-6}$ торр·с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование морфологии наноструктурированных покрытий в СТМ показало, что на подложках образовались многочисленные скопления наночастиц, занимающих приблизительно 10% поверхности кремния.

Наночастицы золота

Методами СТМ определены характеристики золотого наноструктурированного покрытия на кремнии. На рис. 1 приведено изображение поверхности образца, профиль вдоль выделенной

линии, а также усредненные ВАХ золота и ВАХ кремния. Единичная наночастица золота имела округлую форму с характерным латеральным диаметром 4–5 нм и высотой до 1 нм. ВАХ золота и кремния обладают практически одинаковой

асимметричной формой: правая ветвь кривой растет значительно быстрее левой ветви. Подобная форма характерна для структур типа металл–диэлектрик–полупроводник (МДП-структуры) и отражает распределение носителей заряда в металле

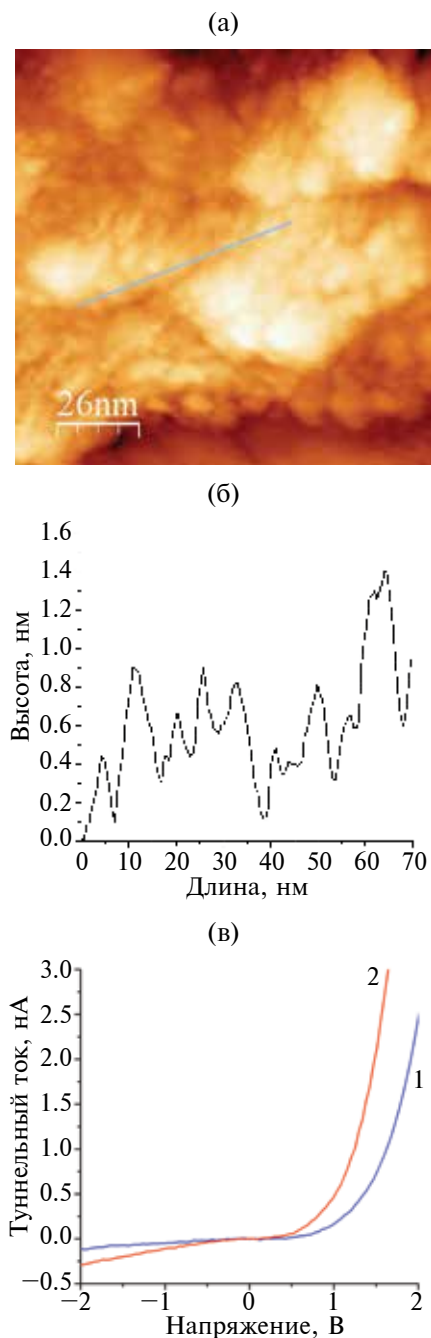


Рис. 1. Наночастицы золота, нанесенные методом пропитки на поверхность окисленного кремния: а – топографическое изображение участка поверхности, б – профиль вдоль линии, указанной на топографическом изображении, в – усредненные ВАХ кремния (кривая 1) и золота (кривая 2).

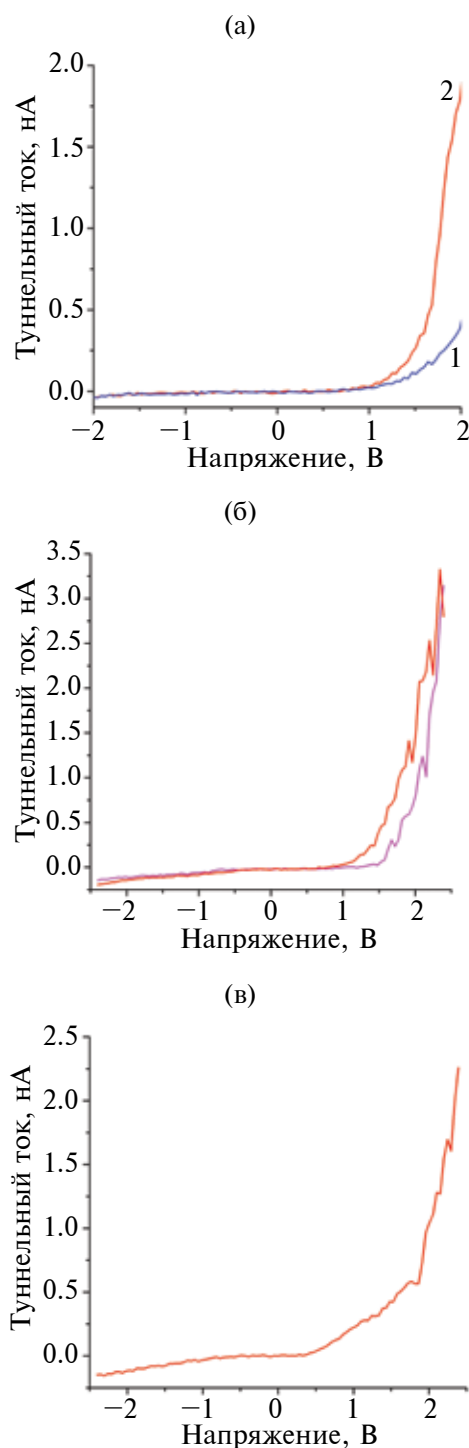


Рис. 2. ВАХ наночастиц золота, измеренные после экспозиции в H_2 (а), O_2 (б) и H_2O (в).

(золоте или вольфраме) и прилегающей к нему области кремния [30]. Наблюдаемая ширина области нулевого тока на ВАХ наночастиц составляет 1 В, а величина этого же параметра для подложки — 2 В. Необходимо также отметить, что, согласно литературным данным, работа выхода электрона из кремния $\phi_{\text{Si}} = 4.6\text{--}4.9$ эВ меньше работы выхода электрона из золота $\phi_{\text{Au}} = 5.3\text{--}5.47$ эВ [31], т.е. наночастицы золота на кремнии заряжены отрицательно.

Результаты спектроскопических измерений в СТМ, выполненных после экспозиции образцов с охарактеризованными выше наночастицами в тестовых газах и демонстрирующие их адсорбционные свойства по отношению к молекулярному водороду и кислороду, а также парам воды, представлены на рис. 2.

После экспозиции в H_2 существенных изменений формы ВАХ наночастиц золота не произошло. Из сравнения кривых на рис. 1в и рис. 2а видно, что ни форма кривых, ни соотношение туннельных токов, измеренных на кремнии (кривая 1) и золотых наночастицах (кривая 2) качественно не изменились. Тем не менее после экспозиции в H_2 ширина области нулевого тока на ВАХ наночастиц увеличилась и составила примерно 2 В. Аналогичные результаты получены при исследовании взаимодействия с H_2 наночастиц золота, нанесенных на ВОПГ [26]. В этой работе показано, что в результате адсорбции атомов Н на поверхности золотых наночастиц происходит локальная перестройка электронного строения наночастиц. При больших экспозициях (порядка 2000 Л) адатомы водорода покрывают всю поверхность наночастицы, вызывая трансформацию ее электронного строения. Таким образом, можно заключить, что наночастицы золота, нанесенные на окисленный кремний, в результате экспозиции в H_2 покрылись слоем адатомов водорода.

После экспозиции в O_2 на некоторых ВАХ наночастиц проявились характерные особенности — локальные максимумы. Пример таких кривых приведен на рис. 2б. Расстояние между локальными максимумами составляет приблизительно 0.44 В, что близко к значению кванта электронно-колебательного возбуждения О—Н связи (0.42 эВ). На кривых ВАХ также присутствуют особенности меньшего масштаба, расстояния между которыми приблизительно равны 0.2 В, что соответствует кванту деформационного колебания молекулы воды (0.2 эВ). Следовательно, на поверхности наночастиц в результате взаимодействия адсорбированных водорода

и кислорода образовались единичные молекулы H_2O . Такой же результат получен ранее при исследовании взаимодействия H_2 и O_2 на золотых наночастицах, нанесенных на ВОПГ [32]. Однако подложка вносит существенный вклад в ход реакции на золотых наночастицах, нанесенных на ВОПГ и окисленный кремний. В первом случае молекулы H_2O образуются в результате трехстадийного процесса (последовательная выдержка в H_2 , затем в O_2 и снова в H_2), а во втором H_2O образуется в ходе описанного выше двухстадийного процесса. По-видимому, это различие обусловлено химической активностью кремния по отношению к использованным тестовым газам. В частности, подложка может стать источником атомарных водорода и кислорода [33–35]. Образование воды на кремнии с последующей миграцией молекул на золотые наночастицы маловероятно, т.к. на кремнии ВАХ с характерными особенностями не зафиксированы. Также следует отметить, что количество ВАХ золота с локальными максимумами невелико, а подавляющее большинство ВАХ золота соответствует кривой 2 на рис. 1в. Это означает, что поверхность золотых наночастиц в основном освободилась от адатомов водорода и на золоте осталось незначительное количество молекул H_2O , которые, по-видимому, связаны с дефектами на поверхности частиц.

Перед следующим экспериментом образец был прогрет в вакууме, в результате чего он вернулся в состояние, которое охарактеризовано на рис. 1в. После экспозиции в парах воды (выдержка — 2000 Л) на ВАХ золота появились те же особенности, что возникли на предыдущем этапе экспериментов после последовательной экспозиции образца в H_2 и O_2 . Таким образом, этот эксперимент подтверждает вывод о возможности нахождения молекул воды, образовавшихся из адсорбированных на поверхности золотых наночастиц атомов Н и О.

Наночастицы никеля

При исследовании поверхности окисленного кремния, содержащей наноструктурированный никель, обнаружены многочисленные наночастицы округлой формы диаметром 3–4 нм и высотой около 1.5 нм (рис. 3). На ВАХ никеля, представленных на рис. 3в, имеется участок нулевого тока шириной 3.2 В. Это указывает на то, что электронное строение наночастиц имеет полупроводниковый тип. Действительно, эксперименты с наноструктурированным никелевым покрытием на ВОПГ показали, что наночастицы никеля покрыты

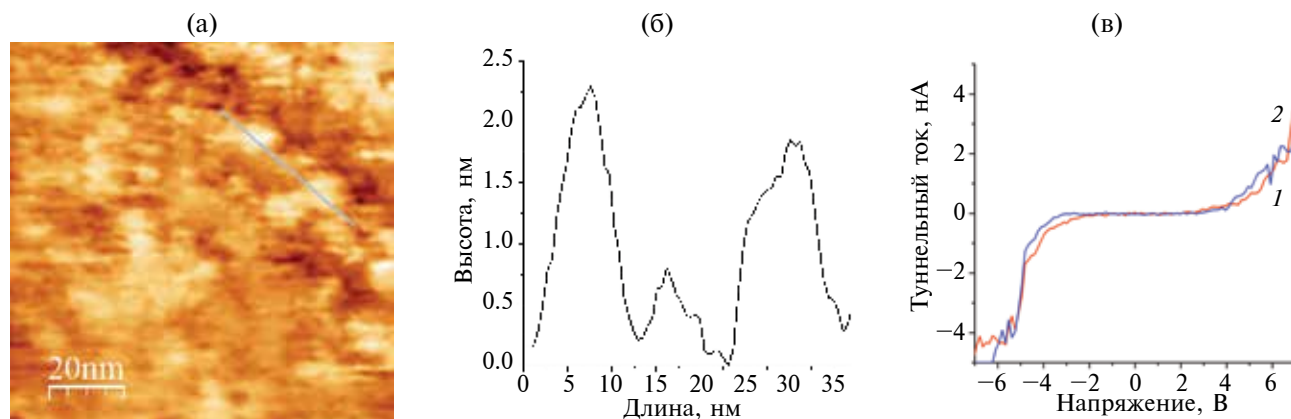


Рис. 3. Окисленный монокристалл кремния с нанесенными наночастицами никеля: а – топографическое изображение участка поверхности, б – профиль вдоль линии, указанной на топографическом изображении, в – ВАХ подложки (кривая 1) и наночастиц (кривая 2).

слоем оксида NiO с шириной запрещенной зоны порядка 3.2 эВ [36]. Ветви кривых ВАХ никеля и кремния практически симметричны относительно $V = 0$ В. В соответствии с данными [31], работы выхода электрона из кремния и никеля ($\phi_{\text{Ni}} = 5\text{--}5.4$ эВ) довольно близки. С учетом того обстоятельства, что значение запрещенной зоны кремния составляет 1.12 эВ [37], зарядение наночастиц никеля практически не происходит.

Экспозиция образца в H_2 (выдержка – 2000 Л) привела к сокращению участка нулевого тока на кривой ВАХ никеля до 2 В (рис. 4а). Согласно литературным данным [38, 39], водород адсорбируется на окисленной поверхности НЧ никеля, нанесенных на кремний, и взаимодействует с атомами кислорода, восстанавливая оксид никеля на поверхности наночастиц. Этот процесс сопровождается уменьшением ширины участка нулевого тока до 2 В, т.е. значения участка нулевого тока на

ВАХ, измеренной на окисленном кремнии. Кроме того, кривые ВАХ никеля приобрели асимметричную форму, что косвенно свидетельствует об образовании контакта типа металл-полупроводник, подобно описанного выше для золотых наночастиц на кремнии. Вероятно, в результате взаимодействия водорода с окисленными наночастицами никеля произошло полное восстановление последних. Необходимо отметить, что в условиях нашего эксперимента при $T = 300$ К подобные наночастицы Ni, нанесенные на поверхность ВОПГ, не восстанавливались [40]. По-видимому, причиной восстановления поверхностного оксида на наночастицах никеля является химическая активность подложки – окисленного кремния.

В результате экспозиции в парах воды (выдержка – 2000 Л) на ВАХ никеля появился участок нулевого тока шириной более 3 В, что соответствует оксиду с запрещенной зоной шириной

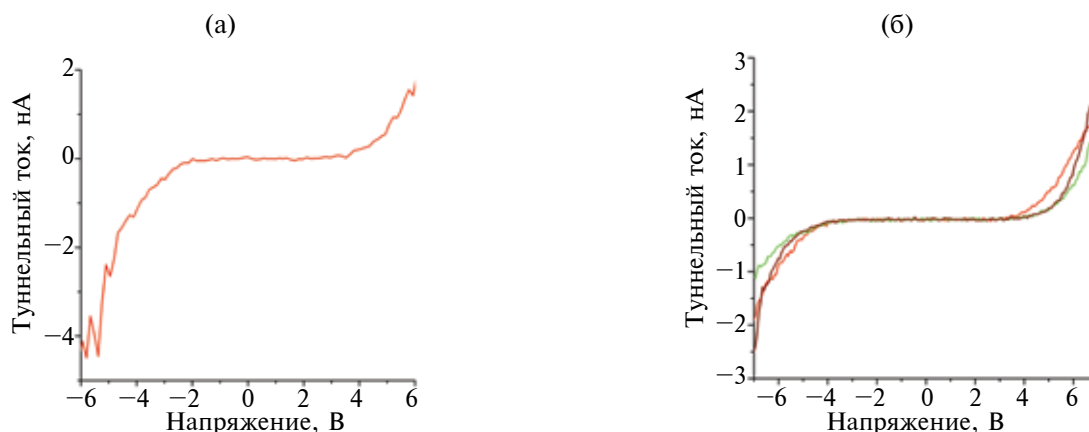


Рис. 4. ВАХ никеля, нанесенных на поверхность окисленного кремния (а) после экспозиции в H_2 и (б) после экспозиции в H_2O .

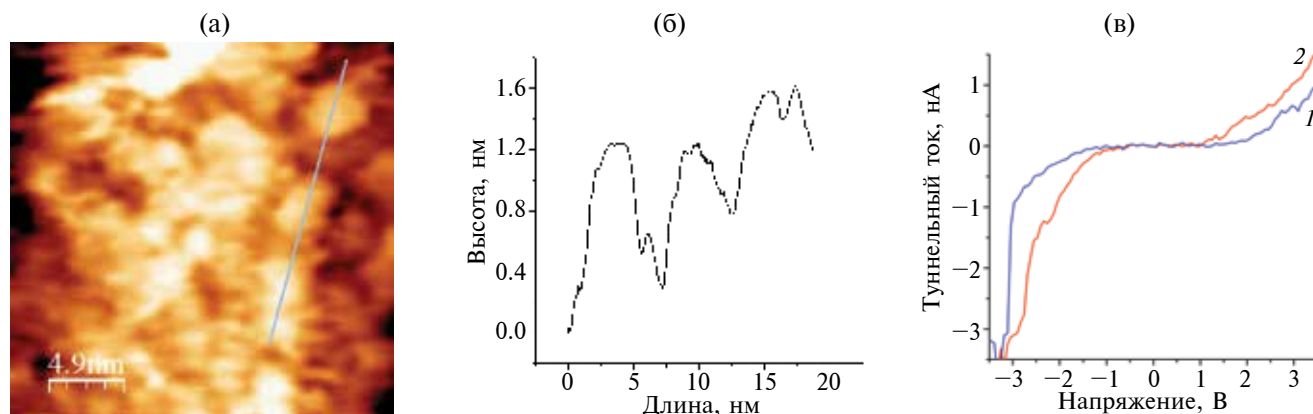


Рис. 5. Окисленный монокристалл кремния с нанесенными наночастицами платины: а – топографическое изображение участка поверхности, б – профиль вдоль линии, указанной на топографическом изображении, в – ВАХ подложки (кривая 1) и наночастиц (кривая 2).

3 эВ (рис. 4б). Кроме того, кривые ВАХ стали опять симметричными относительно начала координат. Эти два обстоятельства свидетельствуют о том, что наночастицы никеля вернулись в окисленное состояние. Действительно, согласно результатам исследования [41], на поверхности никеля происходит диссоциативная адсорбция воды с выделением газообразного молекулярного водорода и химически активного адсорбированного кислорода. Таким образом, в результате взаимодействия с H_2O наночастицы никеля могут покрываться оксидом, возможно, нестехиометрическим.

Наночастицы платины

Исследование в СТМ поверхности образцов с платиной, нанесенной методом пропитки, показало, что на окисленной поверхности монокристаллического кремния образовались многочисленные сферические наночастицы диаметром

около 5 нм и высотой 0.8–1.2 нм (рис. 5а и б). Электронное строение наночастиц определено по результатам спектроскопических измерений и соответствует полупроводнику с шириной запрещенной зоны около 1.8–2.0 эВ: на ВАХ виден участок нулевого тока шириной 1.8–2 В (рис. 5в). В наибольшей степени такому полупроводнику соответствует оксид платины – $\beta\text{-PtO}_2$ [42]. Следует отметить, что в отличие от наночастиц золота и никеля вблизи контакта наночастиц платины с подложкой – монокристаллом кремния – возможно образование силицида платины PtSi [43]. При этом отмечено, что кислород, в том числе в составе оксидной пленки, резко снижает вероятность образования силицида платины.

Исследования взаимодействия наночастиц платины с молекулярным водородом и кислородом показали, что в результате экспозиции в H_2 (выдержка – 2000 Л) происходит уменьшение участка

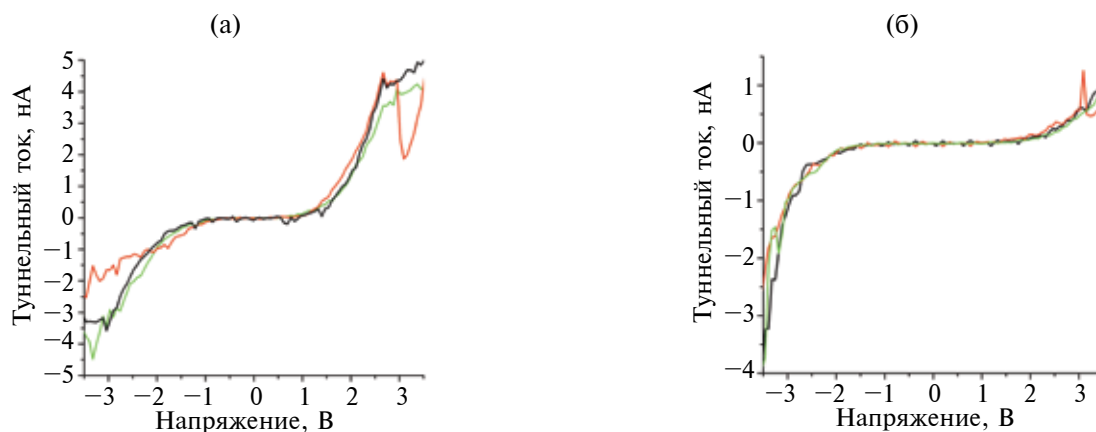


Рис. 6. ВАХ наночастиц платины, нанесенных на поверхность окисленного кремния (а) после экспозиции в H_2 , (б) после экспозиции в O_2 .

нулевого тока до 1.1 В (рис. 6а). На этом рисунке представлены несколько кривых ВАХ платины, измеренные на разных наночастицах. Однако дальнейшая экспозиция образца в водороде не оказывает существенного влияния на форму кривой ВАХ. Вероятно, это означает, что произошло восстановление поверхностного оксида на наночастицах Pt (полное или частичное), а указанная область нулевого тока связана с электронной структурой монокристаллического кремния, ширина запрещенной зоны которого составляет 1.12 эВ [37]. Следовательно, адсорбционные характеристики окисленных НЧ Pt на кремнии по отношению к H_2 аналогичны таковым, нанесенным на ВОПГ.

Возникает закономерный вопрос: почему кривая ВАХ в данном случае имеет симметричный вид и резко отличается от подобных зависимостей, измеренных для наночастиц золота и никеля? Скорее всего это связано с образованием силицида платины на интерфейсе двух материалов [44]. При этом соотношение концентраций атомов Si и Pt на интерфейсе меняется не скачком, а довольно плавно, что и обеспечивает достаточно хорошую проводимость контакта наночастицы и подложки.

Взаимодействие наночастиц Pt с O_2 (экспозиция — 2000 Л) приводит к увеличению ширины участка нулевого тока на ВАХ платины до 2–2.2 В, примеры кривых приведены на рис. 6б. На рисунке представлены кривые ВАХ, измеренные на разных наночастицах платины. Это означает, что на поверхности наночастиц образовался полупроводник с шириной запрещенной зоны 2–2.2 эВ. Полупроводником с такими характеристиками может являться β -PtO₂. Т.е. произошло повторное образование оксида на поверхности наночастиц платины. Их окисление оказалось возможным уже при $T = 300$ К в отличие от окисления наночастиц платины на ВОПГ, которое возможно только при увеличении температуры образца до $T = 700$ К [27]. Как и в случае наночастиц никеля, наиболее вероятной причиной различия адсорбционных и реакционных свойств наночастиц платины, нанесенных на ВОПГ и кремний, стала химически активная подложка — окисленный кремний.

Таким образом, можно заключить, что взаимодействие наночастиц, нанесенных на подложки различной природы, с тестовыми газами происходит по-разному. Например, нанесенные на кремний наночастицы платины окисляются кислородом, а окисленные наночастицы никеля восстанавливаются водородом в сравнительно мягких

условиях (при $T = 300$ К), что не происходит с этими же наночастицами, нанесенными на ВОПГ. Также на поверхности нанесенных на кремний наночастиц золота оказывается возможным синтез воды в результате двухэтапного процесса, в отличие от трехэтапного, протекающего на наночастицах золота на ВОПГ. Наиболее значимым фактором, отличающим графит и кремний, является химическая активность подложки. Поверхность ВОПГ инертна ко всем использованным в работе тестовым газам, а окисленная поверхность кремния способна адсорбировать значительное количество водорода [33, 34]. Избыток атомарного водорода может стать причиной как двухэтапного процесса образования воды на наночастицах золота, так и восстановления окисленной поверхности наночастиц никеля при $T = 300$ К. Эти соображения справедливы и в отношении кислорода [35], что позволяет объяснить “легкое” окисление наночастиц платины при $T = 300$ К. Таким образом, химическая активность подложки — окисленного кремния — оказалась значимым фактором, определяющим адсорбционные свойства нанесенных наночастиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены форма и размеры, а также электронное строение и адсорбционные свойства наночастиц золота, никеля и платины, нанесенных на поверхность окисленного кремния методом пропитки по отношению к H_2 , O_2 , H_2O . Наночастицы всех трех типов имеют округлую форму с характерным диаметром 3–5 нм и высотой 1–2 нм. Наночастицы золота не содержат примесей и адсорбатов на своей поверхности, а наночастицы никеля и платины окислены. Установлено, что молекулярный водород адсорбируется на наночастицах всех трех типов. При этом окисленные наночастицы никеля и платины восстанавливаются до металлического состояния, а электронное строение золотых наночастиц трансформируется от металлического к полупроводниковому. Экспозиция образцов с металлическими наночастицами золота и платины в молекулярном кислороде приводит к образованию на золоте молекул H_2O и оксидного слоя на поверхности платины. Вода может адсорбироваться на металлических наночастицах золота без диссоциации, но в то же время пары воды окисляют металлические наночастицы никеля. Показано, что адсорбционные свойства наночастиц зависят от природы подложки. В частности, нанесенные на кремний окисленные наночастицы никеля восстанавливаются

молекулярным водородом, а беспримесные наночастицы платины окисляются молекулярным кислородом уже при $T = 300$ К, что не наблюдается для частиц, нанесенных аналогичным способом на ВОПГ. Кроме того, образование молекул воды на наночастицах золота при взаимодействии с H_2 и O_2 протекает в две стадии в отличие от трехстадийного процесса (последовательная экспозиция в H_2 , O_2 , и повторно в H_2), характерного для наночастиц, нанесенных на ВОПГ. Наиболее вероятной причиной различия адсорбционных свойств наночастиц одного элементного состава, нанесенных на подложки различной природы (ВОПГ и кремний), является способность подложки адсорбировать тестовые газы в значительном количестве на своей поверхности.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 21-73-20010).

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Roldan Cuenya B. Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects // *Thin Solid Films*. 2010. V. 518. № 12. P. 3127–3150. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.01.018>
2. Joudeh N., Linke D. Nanoparticle classification, physicochemical properties, characterization, and applications: A comprehensive review for biologists // *Journal of Nanobiotechnology*. 2022. V. 20. № 1. P. 262. <https://doi.org/10.1186/s12951-022-01477-8>
3. Hakkinen H., Abbet W., Sanchez A., Heiz U., Landman U. Structural, electronic, and impurity-doping effects in nanoscale chemistry: Supported gold nanoclusters // *Angewandte Chemie International Edition*. 2003. V. 42. № 11. P. 1297–1300. <https://doi.org/10.1002/anie.200390334>
4. Pillay D., Hwang G.S. Growth and structure of small gold particles on rutile TiO_2 (110) // *Phys. Rev. B*. 2005. V. 72. № 20. P. 205422. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.205422>
5. Sanchez A., Abbet S., Heiz U., Schneider W.D., Hakkinen H., Barnett R.N., Landman U. When gold is not noble: nanoscale gold catalysts // *The Journal of Physical Chemistry A*. 1999. V. 103. № 48. P. 9573–9578. <https://doi.org/10.1021/jp9935992>
6. Rodriguez J.A., Liu G., Jirsak T., Hrbek J., Chang Z.P., Dvorak J., Maiti A. Activation of gold on titania: Adsorption and reaction of SO_2 on Au/ TiO_2 (110) // *Journal of the American Chemical Society*. 2002. V. 124. № 18. P. 5242–5250. <https://doi.org/10.1021/ja020115y>
7. Liu P., Nørskov J.K. Ligand and ensemble effects in adsorption on alloy surfaces // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2001. V. 3. № 17. P. 3814–3818. <https://doi.org/10.1039/B103525H>
8. Carlsson A.F., Naschitzki M., Bäumer M., Freund H.-J. The structure and reactivity of Al_2O_3 -supported cobalt–palladium particles: A CO-TPD, STM, and XPS study // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2003. V. 107. № 3. P. 778–785. <https://doi.org/10.1021/jp021966v>
9. Besenbacher F., Chorkendorff I., Clausen B.S., Hammer B., Molenbroek A.M., Nørskov J.K., Stensgaard I. Design of a surface alloy catalyst for steam reforming // *Science*. 1998. V. 279. № 5358. P. 1913–1915. <https://doi.org/10.1126/science.279.5358.1913>
10. Rodriguez J.A., Liu P., Hrbek J., Evans J., Perez M. Water gas shift reaction on Cu and Au nanoparticles supported on CeO_2 (111) and ZnO (000): Intrinsic activity and importance of support interactions // *Angewandte Chemie International Edition*. 2007. V. 46. № 8. P. 1329–1332. <https://doi.org/10.1002/anie.200603931>
11. Yoon B., Hakkinen H., Landman U., Worz A.S., Antonietti J.M., Abbet S., Judai K., Heiz U. Charging effects on bonding and catalyzed oxidation of CO on Au_8 clusters on MgO // *Science*. 2005. V. 307. № 5708. P. 403–407. <https://doi.org/10.1126/science.1104168>
12. Yan Z., Chinta S., Mohamed A.A., Fackler J.P., Goodman D.W. The role of F-centers in catalysis by Au supported on MgO // *Journal of the American Chemical Society*. 2005. V. 127. № 6. P. 1604–1605. <https://doi.org/10.1021/ja043652m>
13. Esch F., Fabris S., Zhou L., Montini T., Africh C., Fornasiero P., Comelli G., Rosei R. Electron localization determines defect formation on ceria substrates // *Science*. 2005. V. 309. № 5735. P. 752–755. <https://doi.org/10.1126/science.1111568>
14. Farfan-Arribas E., Madix R.J. Different binding sites for methanol dehydrogenation and deoxygenation on stoichiometric and defective TiO_2 (110) surfaces // *Surface Science*. 2003. V. 544. № 2–3. P. 241–260. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2003.08.025>
15. Rodriguez J.A., Wang X., Liu P., Wen W., Hanson J.C., Hrbek J., Perez M., Evans J. Gold nanoparticles on ceria: Importance of O vacancies in the activation of gold // *Topics in Catalysis*. 2007. V. 44. № 1–2. P. 73–81. <https://doi.org/10.1007/s11244-007-0280-1>

16. Ono L.K., Sudfeld D., Cuenya B.R. In situ gas-phase catalytic properties of TiC-supported size-selected gold nanoparticles synthesized by diblock copolymer encapsulation // *Surface Science*. 2006. V. 600. № 23. P. 5041–5050.
<https://doi.org/10.1016/j.susc.2006.08.025>
17. Yan W., Chen B., Mahurin S.M., Dai S., Overbury S.H. Brookite-supported highly stable gold catalytic system for CO oxidation // *Chemical Communications*. 2004. V. 17. P. 1918–1919.
<https://doi.org/10.1039/B405434B>
18. Rodriguez J.A., Liu P., Viñes F., Illas F., Takahashi Y., Nakamura K. Dissociation of SO₂ on Au/TiC (001): Effects of Au–C interactions and charge polarization // *Angewandte Chemie*. 2008. V. 120. № 35. P. 6787–6791.
<https://doi.org/10.1002/ange.200801027>
19. Ono L.K., Roldan Cuenya B. Effect of interparticle interaction on the low temperature oxidation of CO over size-selected Au nanocatalysts supported on ultrathin TiC films // *Catalysis Letters*. 2007. V. 113. № 3–4. P. 86–94.
<https://doi.org/10.1007/s10562-007-9027-7>
20. Sanchez S.I., Menard L.D., Bram A., Kang J.H., Small M.W., Nuzzo R.G., Frenkel A.I. The emergence of non-bulk properties in supported metal clusters: Negative thermal expansion and atomic disorder in Pt nanoclusters supported on γ -Al₂O₃ // *Journal of the American Chemical Society*. 2009. V. 131. № 20. P. 7040–7054.
<https://doi.org/10.1021/ja809182v>
21. Croy J.R., Mostafa S., Liu J., Sohn Y., Roldan Cuenya B. Size dependent study of MeOH decomposition over size-selected Pt nanoparticles synthesized via micelle encapsulation // *Catalysis Letters*. 2007. V. 118. № 1–2. P. 1–7.
<https://doi.org/10.1007/s10562-007-9162-1>
22. Shaikhutdinov S.K., Meyer R., Naschitzki M., Baumer M., Freund H.J. Size and support effects for CO adsorption on gold model catalysts // *Catalysis Letters*. 2003. V. 86. № 4. P. 211–219.
<https://doi.org/10.1023/A:1022616102162>
23. Ferreira P.J., Ia O' G.J., Shao-Horn Y., Morgan D., Makharia R., Kocha S., Gasteiger H.A. Instability of Pt/C electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cells: A mechanistic investigation // *Journal of The Electrochemical Society*. 2005. V. 152. № 11. P. A2256.
<https://doi.org/10.1149/1.2050347>
24. Mostafa S., Croy J.R., Heinrich H., Roldan Cuenya B. Catalytic decomposition of alcohols over size-selected Pt nanoparticles supported on ZrO₂: A study of activity, selectivity, and stability // *Applied Catalysis A: General*. 2009. V. 366. № 2. P. 353–362.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.07.028>
25. Gatin A.K., Sarvadii S.Y., Dokhlikova N.V., Ozerin S.A., Kharitonov V.A., Baimukhambetova D., Grishin M.V. Less and less noble: Local adsorption properties of supported Au, Ni, and Pt nanoparticles // *Nanomaterials*. 2023. V. 13. № 8. P. 1365.
<https://doi.org/10.3390/nano13081365>
26. Гатин А.К., Гришин М.В., Гуревич С.А., Дохликова Н.В., Кирсанкин А.А., Кожевин В.М., Колченко Н.Н., Ростовщикова Т.Н., Харитонов В.А., Шуб Б.Р., Явсин Д.А. Взаимодействие водорода и кислорода на поверхности единичных наночастиц золота // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2014. № 8. С. 1696–1702.
27. Баймухамбетова Д., Гатин А.К., Озерин С.А., Гришин М.В. Взаимодействие синтезированных на графите наночастиц платины с закисью азота // *Коллоидный журнал*. 2023. Т. 85. № 4. С. 403–409.
<https://doi.org/10.31857/S0023291223600219>
28. Гатин А.К., Дохликова Н.В., Мухутдинова Р.Г., Озерин С.А., Гришин М.В. Особенности взаимодействия окисленных наночастиц платины с молекулярным водородом и монооксидом углерода // *Коллоидный журнал*. 2022. Т. 84. № 6. С. 705–714.
<https://doi.org/10.31857/S0023291222600110>
29. Гришин М.В., Гатин А.К., Голубев Е.К., Дохликова Н.В., Озерин С.А., Сарвадий С.Ю., Степанов И.Г., Слуцкий В.Г., Харитонов В.А., Шуб Б.Р. Взаимодействие наночастиц золота и никеля с молекулярным водородом и монооксидом углерода в присутствии электрического поля // *Коллоидный журнал*. 2023. Т. 85. № 1. С. 19–27.
<https://doi.org/10.31857/S0023291222600407>
30. Смирнов В.И. Физика полупроводниковых приборов: учебное пособие. Ульяновск: УлГТУ, 2022.
31. Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др.; под ред. Григорьева И.С. и Мейлихова Е.З. Физические величины: Справочник. Москва: Энергоатомиздат, 1991.
32. Гришин М.В., Гатин А.К., Дохликова Н.В., Кирсанкин А.А., Харитонов В.А., Шуб Б.Р. Адсорбционные свойства наночастиц // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2013. № 7. С. 1525–1532.
33. Hilf M., Brenig W. Hydrogen adsorption and desorption on silicon revisited // *The Journal of Chemical Physics*. 2000. V. 112. № 7. P. 3113–3116.
<https://doi.org/10.1063/1.480895>
34. Давыдов С.Ю. Адсорбция атомов водорода на кремнии // *Журнал технической физики*. 2005. Т. 75. № 1. С. 141–142.
35. Tsuda Ya., Yoshigoe A., Ogawa Sh., Sakamoto T., Takakuwa Yu. Observation of chemisorbed O₂ molecule at SiO₂/Si(001) interface during Si dry oxidation // *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*. 2023. V. 21. № 1. P. 30–39.
<https://doi.org/10.1380/ejsnt.2023-005>
36. Davar F., Fereshteh Z., Salavati-Niasari M. Nanoparticles Ni and NiO: Synthesis, characterization and magnetic properties // *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. V. 476. № 1–2. P. 797–801.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.09.121>
37. Зи С.М. Физика полупроводниковых приборов: В 2 книгах. Кн. 1. Пер. с англ. Москва: Мир, 1984.
38. Слинкин А.А., Кучеров А.В., Рубинштейн А.М. О кинетике адсорбции и природе необратимой хемосорбции водорода на нанесенных микрокристаллах

- никеля // Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. № 2. С. 520–523.
39. Li J.; Li P.; Li J.; Tian Z.; Yu F. Highly-dispersed Ni-NiO nanoparticles anchored on an SiO₂ support for an enhanced CO methanation performance // *Catalysts*. 2019. V. 9. № 6. P. 506.
<https://doi.org/10.3390/catal9060506>
40. Гатин А.К., Гришин М.В., Гуревич С.А., Дохликова Н.В., Кирсанкин А.А., Кожевин В.М., Локтева Е.С., Ростовщикова Т.Н., Сарвадий С.Ю., Шуб Б.Р., Явсин Д.А. Адсорбция водорода на наночастицах никеля с различной кристалличностью // Российские нанотехнологии. 2015. Т. 10. № 11–12. С. 45–49.
41. Renouprez A.J., Fouilloux P., Candy J.P., Tomkinson J. Chemisorption of water on nickel surfaces // *Surface Science*. 1979. V. 83. № 1. P. 285–295.
[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(79\)90493-x](https://doi.org/10.1016/0039-6028(79)90493-x)
42. Zhensheng J., Chanjuan X., Qingmei Z., Feng Y., Jiazhen Zh., Jinzhen X. Catalytic behavior of nanoparticle α -PtO₂ for ethanol oxidation // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2003. V. 191. № 1. P. 61–66.
[https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(02\)00029-8](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(02)00029-8)
43. Pant A.K., Muraka S.P., Shepard C., Lanford W. Kinetics of platinum silicide formation during rapid thermal processing // *Journal of Applied Physics*. 1992. V. 72. № 5. P. 1833–1836.
<https://doi.org/10.1063/1.351654>
44. Zhu J., Somorjai G.A. Formation of platinum silicide on a platinum nanoparticle array model catalyst deposited on silica during chemical reaction // *Nano Letters*. 2001. V. 1. № 1. P. 8–13.
<https://doi.org/10.1021/nl005512q>

ADSORPTION PROPERTIES OF SINGLE GOLD, NICKEL AND PLATINUM NANOPARTICLES DEPOSITED ON THE SILICON SURFACE

© 2024 г. А. К. Гатин, С. А. Озерин, Р. К. Игнатьева, В. А. Харитонов, С. Ю. Сарвадий, М. В. Гришин

Gold, nickel and platinum nanoparticles were synthesized by impregnating the monocrystalline silicon surface with precursors (an aqueous solution of the corresponding salt). The morphology of formed nanostructured coatings has been studied, the electronic structure and adsorption properties of synthesized nanoparticles with respect to H₂, O₂, and H₂O have been determined. It was found that oxidized nickel nanoparticles are reduced by molecular hydrogen, and unalloyed platinum nanoparticles are oxidized by molecular oxygen already at room temperature, which is not observed for particles deposited in a similar way on highly oriented pyrolytic graphite. We also found that the formation of water molecules on gold nanoparticles in interaction with H₂ and O₂ proceeds in two stages, unlike the three-stage process (sequential exposure in H₂, O₂, H₂) which is characteristic of nanoparticles deposited on graphite. Differences in the adsorption properties of nanoparticles of the same type deposited on graphite and silicon are associated with the adsorption of a significant amount of test gases on the latter.

Keywords: silicon, nanoparticles, gold, nickel, platinum, hydrogen, oxygen, water, adsorption

УДК 544.77.022

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ НЕИОНОГЕННОГО БЛОКСОПОЛИМЕРА PLURONIC P123 ПРИ ВАРЬИРОВАНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ

© 2024 г. А. С. Завалюева*, С. И. Карпов, А. Н. Дубовицкая, М. Г. Холявка, В. Ф. Селеменев

Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж, 394018 Россия

*e-mail: a-kh-01@yandex.ru

Поступила в редакцию 16.02.2024 г.

После доработки 29.03.2024 г.

Принята к публикации 30.03.2024 г.

Методом динамического рассеяния света исследованы водные растворы Pluronic P123 при варьировании температуры, растворителя и добавок кверцетина. Выявлены существенные изменения среднего размера частиц и индекса полидисперсности в зависимости от условий. Изучено влияние температуры на мицеллообразование блоксополимера в водном растворе в интервале $T = 15\text{--}45^\circ\text{C}$, наиболее часто рассматриваемом при использовании P123 в золь-гель синтезе кремнезёмов. Наиболее существенное влияние температуры на мицеллообразование рассматриваемого ПАВ отмечено при $T = 15\text{--}20^\circ\text{C}$. При этом распределение интенсивности рассеяния по размерам полимодально, что указывает на присутствие в системе макромолекул, мицелл и их агрегатов. Дальнейший рост температуры до 45°C не приводит к значительному изменению размера частиц. В водных растворах в интервалах температур $21\text{--}25$ и $35\text{--}40^\circ\text{C}$ формируются мицеллы с узким распределением по размерам (минимальным индексом полидисперсности). Отмечено значительное влияние добавок алканолов и полифенольных веществ как солюбилизаторов, способных влиять на структуру мицелл как в их объёме, так и на поверхности полярных частей ПАВ. Показано, что в присутствии бутанола-1 наблюдается стабилизация мицелл при температурах $15\text{--}20^\circ\text{C}$. При $T > 30^\circ\text{C}$ происходят перестройки структуры мицелл. По мере увеличения доли бутанола-1 в растворе его влияние проявляется при меньших температурах. Отмечено, что этанол оказывает деструктивное действие на мицеллы. Добавки кверцетина проявляют противоположный стабилизирующий мицеллы эффект, приводящий к формированию однородной структуры ПАВ. Показано, что, варьируя состав растворителя, можно контролировать связывание флавоноида с мицеллой за счет изменения сольватации. Наибольшее влияние кверцетина на структурообразование P123 отмечено при составе растворителя, отвечающего мольному соотношению этанола и блоксополимера $n(\text{EtOH}) : n(\text{P123}) = 80 : 1$.

Ключевые слова: неионогенный ПАВ, Pluronic P123, динамическое рассеяние света, сорастворитель, кверцетин

DOI: 10.31857/S0023291224040042 EDN: CAPCYH

ВВЕДЕНИЕ

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) широко используются в создании систем доставки лекарств [1–4] и в синтезе упорядоченных кремнезёмов [5–9]. Среди неионогенных ПАВ выделяют блоксополимеры (полиэтиленоксид-полипропиленоксид-полиэтиленоксид), например, Pluronic P123 [10]. Их особенностью является возможность формировать стабильные гексагональные, кубические и ламеллярные мезофазы. Одним из направлений использования таких ПАВ является темплатный синтез кремнезёмов различной степени

упорядоченности, в котором структура твердофазного материала может варьироваться в зависимости от типа перечисленных выше мезофаз [11–16]. Изучение структурообразования шаблонов позволяет управлять функциональными свойствами растворов блоксополимеров (снижать расход реактивов, время процесса и др.), в том числе в темплатном синтезе новых материалов. Однако перед выбором условий синтеза новых кремнезёмов необходимо проверить применимость такого подхода.

Способность к мицеллообразованию определяется свойствами самого ПАВ (количество звеньев

в цепи, соотношение длины и последовательность блоков [10] и такими факторами, как температура, природа и состав растворителя, присутствие других веществ [17]. Влияние температуры при изучении структурообразования неионогенных ПАВ является одним из наиболее существенных [10, 18, 19]. Очевидно, при варьировании температуры можно ожидать изменения взаимодействий ПАВ—растворитель, ПАВ—добавка—растворитель [20], что требует детального рассмотрения. Одним из методов, который дает информацию о размере надмолекулярных образований, в том числе в условиях формирования наночастиц ПАВ, является динамическое рассеяние света [21–23].

Надмолекулярная структура ПАВ, способность формировать различные мезофазы могут изменяться в присутствии добавок компонентов раствора [1, 3, 24, 25]. Вещества, обладающие значительной гидрофобностью, способны к солюбилизации с встраиванием в различные участки мицелл [19, 26]. В литературе рассмотрено взаимодействие блоксополимеров Pluronic с различными органическими добавками [4, 26, 27]. Одной из таких групп веществ являются полифенольные вещества [28]. Их способность к взаимодействию с блоксополимерами приводит к изменению сольватации молекул [2, 25, 29, 30]. Присутствие добавок полифенолов также может влиять на структуру формирующихся мицелл в растворах ПАВ [24]. Это направление исследований недостаточно полно обсуждается в работах по синтезу кремнезёмов [31, 32]. Авторами [30] показано, что солюбилизация кверцетина мицеллами Pluronic P123 определяется преимущественно взаимодействиями с блоком полипропиленоксида. Представляет интерес исследование системы в условиях ниже критической температуры мицеллообразования. Стоит отметить, что в системах доставки лекарств [17] и при синтезе упорядоченных мезопористых кремнезёмов с использованием блоксополимеров [12] в растворах присутствует этанол. В связи с этим важно рассмотрение взаимодействий блоксополимера с кверцетином в водно-этанольных растворах.

Целью данной работы является изучение структурообразования блоксополимера Pluronic P123, используемого в темплатном синтезе упорядоченных кремнезёмов. Среди задач работы, решаемых методом динамического рассеяния света, можно выделить следующие:

1) рассмотрение закономерностей изменения размера мицелл блоксополимера Pluronic P123 и их дисперсности при варьировании температуры;

2) изучение влияния состава раствора на структуру неионогенного блоксополимера Pluronic P123:
— роль добавок спиртов (этанола и бутанола-1);
— роль добавок полифенольных веществ (на примере кверцетина).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования и приготовление растворов

В качестве объекта исследования выбран триблоксополимер полиэтиленоксид-полипропиленоксид-полиэтиленоксида (EO)₂₀(PO)₇₀(EO)₂₀ Pluronic P123 (Sigma-Aldrich). Исследование структурообразования неионогенного ПАВ проводили при его концентрации 2.6 мас. % в 1.6 М растворах соляной кислоты.

При изучении влияния добавок веществ, обладающих способностью растворять блоксополимер P123, вносили заданные объёмы этанола, бутанола-1 и/или этанольного раствора кверцетина (ООО “Катроса”, Россия), получая растворы с мольным соотношением компонентов, приведенные в табл. 1.

Таблица 1. Соотношение компонентов в исследуемых растворах

Вещество	Соотношение $n(\text{добавка}):n(\text{P123})=x:1$
Бутанол-1 (BuOH)	40, 60, 80, 160
Этанол (EtOH)	80, 160, 250, 370
Кверцетин (Quer)	0.024, 0.072, 0.144

Динамическое рассеяние света

Размеры частиц в растворах Pluronic P123 определяли на анализаторе Nano Zetasizer ZS instrument (Malvern Instruments, Великобритания) в интервале температур 15–45°C. В качестве источника излучения выступал He/Ne лазер мощностью 4 мВт и длиной волны 633 нм. Угол рассеяния составлял 173°. Перед измерениями пропускали анализируемые растворы через мембранный фильтр Spritzen-/Syringe-Filter 0.45 мкм для удаления пыли и других посторонних частиц.

Распределения частиц по размерам в единицах интенсивности получены из анализа автокорреляционных функций с использованием алгоритма General purpose программного обеспечения анализатора. Распределение по размерам в единицах объема и числа частиц проводилось согласно

теории Ми. Средний размер частиц в системе определяли методом кумулянтов. Гидродинамический диаметр частиц рассчитывали по уравнению Стокса—Эйнштейна:

$$d_h = \frac{k_B T}{3\pi\eta D_o},$$

где d_h — гидродинамический диаметр частиц, нм; k_B — постоянная Больцмана, $1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; T — температура, К; η — вязкость растворителя, Па·с; D_o — коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$.

Индекс полидисперсности PDI рассчитывали по формуле:

$$PDI = \frac{\sigma^2}{d_h^2},$$

где σ — стандартное отклонение гидродинамического диаметра, нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние температуры

Известно [10], что ПАВ способны образовывать в водных растворах мицеллы различных типов в зависимости от концентрации, температуры и других условий. Температурная зависимость размера мицелл и дисперсности в интервале 25–45°C

обсуждалась в предыдущей работе [12]. Указанный диапазон температур обеспечивает формирование упорядоченных гексагональных мицеллярных структур, необходимых при использовании ПАВ в качестве шаблона для синтеза упорядоченных кремнезёмов типа SBA-15 [12]. В то же время важно рассмотрение более широкого интервала температур для выявления особенностей образования и трансформации структур мицелл неионного поверхностно-активного вещества в растворах. В настоящей работе изучаемый температурный интервал расширен, начиная с 15°C.

Полученная зависимость среднего гидродинамического диаметра частиц в растворе P123 от температуры имеет немонотонный характер (рис. 1). Наибольшие изменения отмечены при температурах 15–20°C. В этих условиях распределение интенсивностей по размерам полимодально, что указывает на присутствие в системе макромолекул (в том числе моно- и диблоков, присутствующих в Pluronic в виде примесей [33]) и их агрегатов при температурах ниже 21°C (рис. 1, табл. 2). Величины d_h частиц в водном растворе ПАВ при дальнейшем повышении температуры до 45°C указывают на формирование мицелл [34]. Наибольший вклад в интенсивность рассеянного света вносят частицы большего размера [35], поэтому для анализа полидисперсных систем необходимо построение

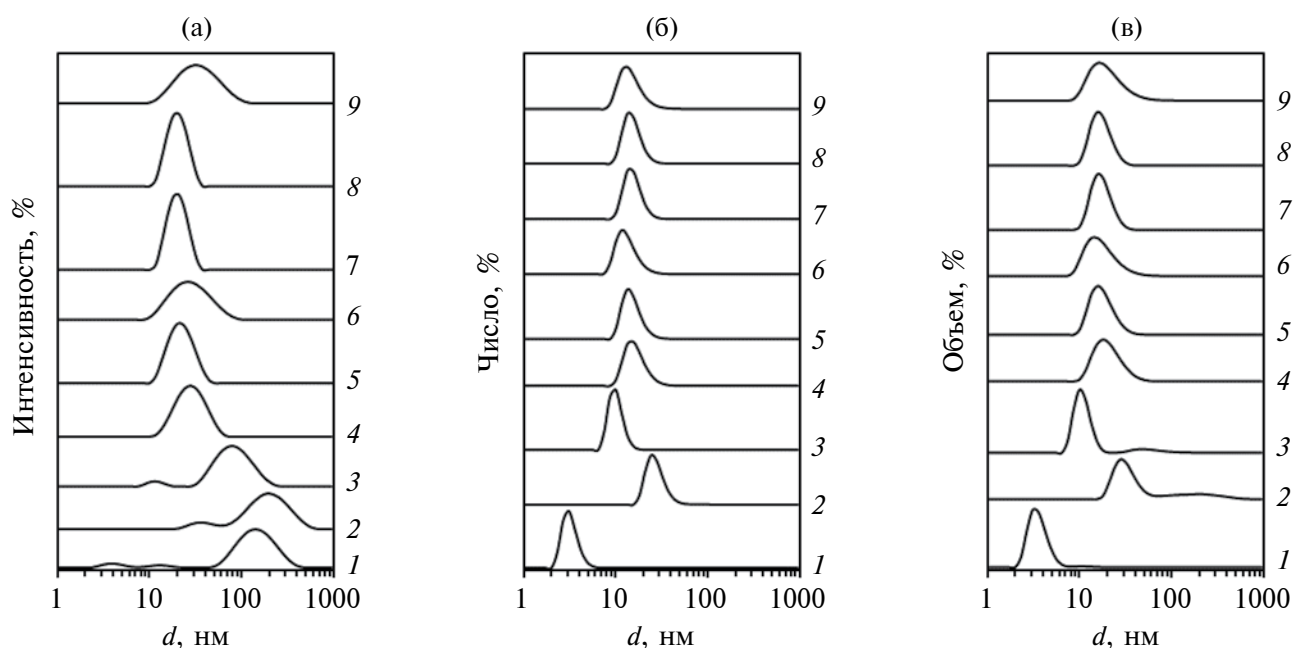


Рис. 1. Распределение по размерам в растворе P123 при варьировании температуры (1 – 15°C, 2 – 17°C, 3 – 20°C, 4 – 21°C, 5 – 25°C, 6 – 30°C, 7 – 35°C, 8 – 40°C, 9 – 45°C): а) по интенсивности рассеяния; б) по числу частиц; в) по объему.

кривых распределения по размерам, по объему и по числу частиц. Как видно на рис. 1, при $T = 15^\circ\text{C}$ (кривая 1), в координатах число (объем) – гидродинамический диаметр, остается единственный пик с $d_h < 10$ нм. Это согласуется с работой [10], в которой показано, что при $T < 20^\circ\text{C}$ в водных растворах Pluronic P123 мицеллы не образуются. На кривых 2 и 3 ($T = 17$ и 20°C) в случае распределения по объему и числу остается значительный вклад частиц с размером, превышающим 10 нм. Вероятно, в этих условиях преобладают недиффузионные процессы, что является ограничением для получения достоверных данных методом динамического рассеяния света и требует привлечения других методов [35]. Для блоксополимеров причинами появления дополнительных пиков на кривых распределения могут быть композиционная неоднородность [36] и межцепная динамика [37].

Таблица 2. Средний гидродинамический диаметр $d_{h, \text{cp}}$ и индекс полидисперсности (PDI) частиц в водных растворах Pluronic P123 при варьировании температуры

$T, ^\circ\text{C}$	$d_{h, \text{cp}}, \text{нм}$	PDI
15	94 ± 6	0.52 ± 0.01
20	24.5 ± 0.2	0.23 ± 0.01
25	21.0 ± 0.2	0.09 ± 0.01
30	25.2 ± 1.2	0.19 ± 0.01
35	20.5 ± 0.2	0.05 ± 0.01
40	20.6 ± 0.2	0.03 ± 0.01
45	30.2 ± 0.2	0.18 ± 0.01

Влияние добавок бутанола-1

Способность к мицеллообразованию ПАВ может изменяться в присутствии различных веществ в растворе. Влияние добавок определяется их концентрацией, природой, в особенности поверхностной активностью и гидрофобностью. Например, в зависимости от длины и разветвленности углеводородной цепи спиртов изменяется их роль в структурообразовании [17, 38]. С одной стороны, они способны к сольватации (в качестве соразтворителя), с другой – к встраиванию в мицеллы с изменением их морфологии [39]. В смешанных растворителях действие короткоцепочечных спиртов проявляется в повышении критической концентрации мицеллообразования (ККМ) и критической температуры мицеллообразования (КТМ) [40]. Это обусловлено тем, что метанол и этанол являются хорошими растворителями как для блоков полиэтиленоксида, так и полиэтиленоксида. Пропанол-1 не оказывает

значительного влияния. Начиная с бутанола-1, ККМ и КТМ, напротив, снижаются.

Растворы рассматриваемых ПАВ характеризуются последовательной сменой типа мезофаз с ростом концентрации. На фазовой диаграмме Pluronic P123, предложенной Wanka с соавт. [10], присутствуют области существования кубической (20–40 мас. %) и гексагональной (выше 40 мас. %) фаз. Для снижения концентрационного диапазона существования упорядоченных мезофаз в раствор могут быть введены различные добавки (изменяющие сольватацию ПАВ, межмолекулярные взаимодействия, структурообразование): соли, спирты и др. [17]. Влияние спиртов на мицеллообразование блоксополимеров широко изучено в литературе. Отмечается [1], что высшие спирты, начиная с бутанола-1, сорбируются на поверхности мицелл, увеличивая их размер. Авторами [27] на примере другого блоксополимера Pluronic F127 (с близкими к Pluronic P123 свойствами) показано, что упорядоченная кубическая мезофаза формируется уже при 15 мас. % блоксополимера. Бутанол-1 снижает концентрацию существования кубических наноструктур до 9 мас. %, а температуру до комнатной. Предполагается, что бутанол-1 вытесняет воду из ядра мицелл, вызывая их переход от сфер к стержням [25].

Для рассмотрения структурообразования неионогенного ПАВ методом динамического рассеяния света в настоящей работе определены размеры и дисперсность мицелл Pluronic P123 в присутствии бутанола-1. Основанием для выбора соотношения компонентов раствора (ПАВ–вода–бутанол-1) можно считать составы растворов Pluronic P123 в условиях темплатного синтеза кремнезёмов. Авторами [6] отмечено, что при варьировании соотношения $n(\text{BuOH}) : n(\text{P123})$ образуются материалы с гексагональной (типа SBA-15), кубической (типа KIT-6) или неупорядоченной структурами.

На рис. 2 приведены зависимости среднего гидродинамического диаметра d_h от температуры растворов Pluronic P123 в воде и с добавками бутанола-1. Присутствие указанного алканол-1 стабилизирует мицеллы при температурах ниже 20°C . При соотношении $n(\text{BuOH}) : n(\text{P123}) = 40 : 1$ стабилизация наблюдается и выше $T = 40^\circ\text{C}$. Начиная с $T = 35^\circ\text{C}$, наблюдается рост d_h для составов $n(\text{BuOH}) : n(\text{P123}) = 80 : 1$ и $60 : 1$. Как отмечено в работе [25], увеличение размера частиц может указывать на перестройку структуры мицелл из сферической формы в стержнеобразную

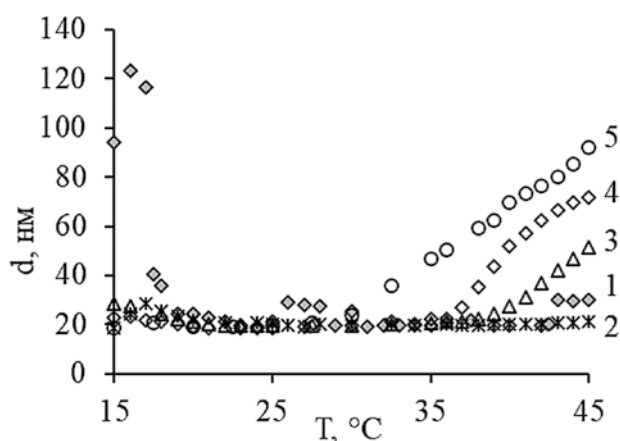


Рис. 2. Зависимость среднего гидродинамического диаметра от температуры при варьировании соотношения $n(\text{BuOH}) : n(\text{P123})$: 1 – 0; 2 – 40 : 1; 3 – 60 : 1; 4 – 80 : 1; 5 – 160 : 1.

(цилиндрическую) или характеризовать их агрегацию. Поскольку известно, что при синтезе мезопористых кремнезёмов в этих условиях формируются материалы с кубической симметрией [6], можно связать рост размера частиц с трансформациями структуры. При соотношении $n(\text{BuOH}) : n(\text{P123}) = 160 : 1$ (рис. 2) перегиб на кривой смещается в сторону низких температур, что может указывать на агрегацию или перестройку структур другого типа. Выявленные закономерности согласуются с литературными данными по синтезу упорядоченных кремнезёмов, аналогов SBA-15 и KIT-6. Yuoo с соавт. [6] отмечено, что при соотношениях бутанола-1 и сополимера меньше 60 : 1 образуются

кремнезёмы с двумерной гексагональной структурой, как и в отсутствие бутанола-1. В этом случае не отмечено изменение размера частиц с ростом температуры (рис. 2, кривая 2). Соотношения, превышающие 130 : 1, препятствуют формированию упорядоченных кремнезёмов. На кривой зависимости d_h от T , соответствующей составу $n(\text{BuOH}) : n(\text{P123}) = 160 : 1$, отмечено резкое возрастание размера частиц, которое можно связать с агрегацией частиц и разупорядочиванием наночастиц P123. Важно учитывать, что средний гидродинамический диаметр, полученный кумулятивным методом, близок к взвешенной по интенсивности величине размера частиц только для мономодальных распределений, поэтому позволяет оценить только первичные качественные изменения в системе [35].

Наиболее заметное влияние бутанола-1 на размер и дисперсность мицелл P123 наблюдается при 30 и 40–45 °C (рис. 3). При $T = 30$ °C распределение характеризуется меньшей дисперсией ($PDI = 0.03$) и средним размером $d_h = 20$ нм (кривая 3). Аналогичный вид зависимости получен при 40 °C без добавок алканолa (кривая 2). Средний размер составляет $d_h = 21$ нм, а индекс полидисперсности $PDI = 0.03$. В связи с этим предполагается формирование упорядоченных систем неионогенного P123 при температурах, близких к комнатной ($T = 25$ –30 °C). Начиная с 35 °C при соотношении $n(\text{BuOH}) : n(\text{P123}) = 80 : 1$ рост размера частиц сопровождается появлением выраженной асимметричности пиков на кривых распределения частиц по размеру (кривая 4). Аналогичное бимодальное распределение интенсивности и увеличение размера мицелл Pluronic F127 в присутствии бутанола-1 при

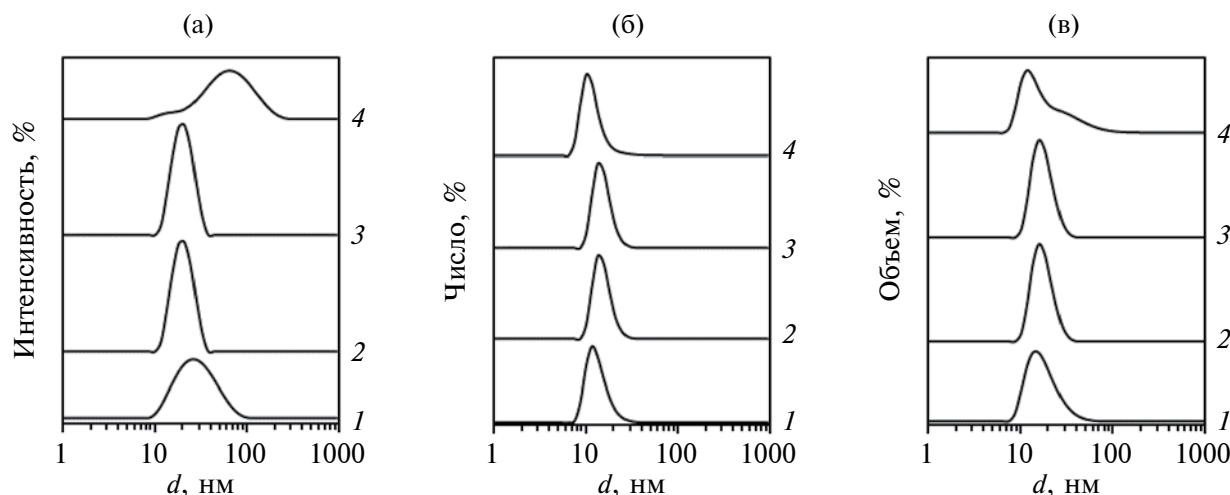


Рис. 3. Распределение по размерам частиц Pluronic P123: 1, 2 — в водном растворе, 3, 4 — в присутствии бутанола-1 ($n(\text{BuOH}) : n(\text{P123}) = 80 : 1$): а) по интенсивности рассеяния; б) по числу частиц; в) по объёму. $T = 30$ °C (1, 3) и 40 °C (2, 4).

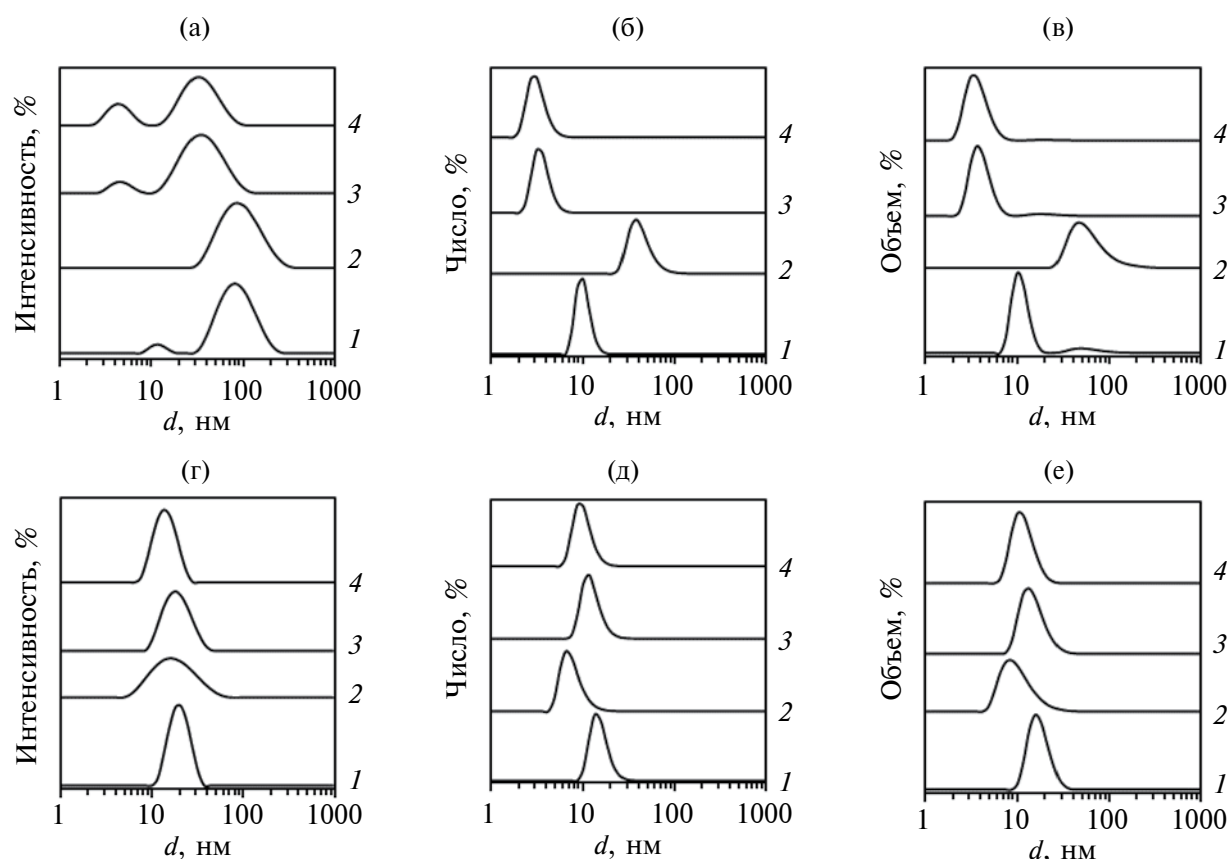


Рис. 4. Распределение по размерам частиц Pluronic P123 при варьировании состава водно-этанольного растворителя: 1 – без добавок этанола; 2 – $n(\text{EtOH}) : n(\text{P123}) = 80 : 1$; 3 – $n(\text{EtOH}) : n(\text{P123}) = 160 : 1$; 4 – $n(\text{EtOH}) : n(\text{P123}) = 370 : 1$; а, г) по интенсивности рассеяния; б, д) по числу частиц; в, е) по объему. $T = 20^\circ\text{C}$ (а–в) и 40°C (г–е).

40°C отмечены в работе [25]. Необходимо принимать во внимание, что в системах с несферическими частицами на корреляционной кривой возникает быстрое и медленное затухание, которые преобразуются в отдельные пики на кривой распределения [35].

В целом по мере увеличения доли бутанола-1 в растворе его влияние в большей степени проявляется при температурах ниже 30°C . Это согласуется с температурными закономерностями гидратации мицелл блоксополимера. При $T > 30^\circ\text{C}$ происходит заметная дегидратация мицелл [12], сопровождающаяся уменьшением их размера. В присутствии бутанола-1, обладающего одновременно свойствами растворителя и поверхностно-активного вещества, дегидратация может сопровождаться замещением молекул воды на алканол. В свою очередь, изменение структуры сольватной оболочки будет вызывать изменения морфологии наночастиц.

Таким образом, выявленные закономерности структурообразования блоксополимера Pluronic P123 в водном растворе при варьировании

температуры указывают на важность учета особенностей формирования и трансформации мицелл в присутствии бутанола-1, в том числе в условиях синтеза кремнезема и получения материалов с воспроизводимыми свойствами.

Влияние этанола

Короткоцепочечные спирты, являясь хорошим растворителем как для блоков полиэтиленоксида, так и для полиэтиленоксида [41] за счет их сольватации, повышают критическую концентрацию мицеллообразования блоксополимеров. На рис. 4 приведены кривые распределения частиц Pluronic P123 по размерам. Наблюдается два пика в диапазоне 3–10 нм и 10–200 нм соответственно (рис. 4а). Пик 1 можно интерпретировать как наличие в растворе отдельных макромолекул, а пик 2 – их агрегатов. Значительная интенсивность пика 1 указывает на повышение доли индивидуальных молекул блоксополимера в растворе при 20°C . Стоит отметить, что при более высоких температурах ($T > 25^\circ\text{C}$) распределение становится мономодальным. На рис. 4г–е

приведены зависимости, полученные при 40°C. Можно отметить с ростом температуры смещение распределения частиц в сторону больших размеров d_h относительно соответствующего распределения для водного раствора. В случае $n(\text{EtOH}) : n(\text{P123}) = 80 : 1$ отмеченный эффект сопровождается уширением пика. Бимодальное распределение в присутствии этанола при низких температурах и аналогичная характеристика кривых распределения частиц по размерам ранее отмечались также авторами [42] для водных растворов Pluronic F127.

Можно полагать, что эффект влияния спиртов на структуру блоксополимеров определяется длиной углеводородного радикала алканол, а интервал температур для трансформации морфологии мицелл в значительной мере зависит от размера гидрофобной и гидрофильной частей ПАВ (в том числе с учетом сольватации).

Влияние кверцетина

Участвовать в перестройках структуры мицелл способны не только компоненты растворителя, обладающие поверхностной активностью, но и вещества, встраивающиеся в структуру мицелл за счет гидрофобных и других типов взаимодействий [24]. Изучение структурообразования Pluronic P123 в растворах в присутствии добавок проводили на примере полифенольного вещества кверцетина.

Поскольку, как отмечено выше, наиболее однородная мицеллярная структура Pluronic P123

формируется при 40°C, влияние кверцетина рассматривали сначала при этой температуре. В водной среде средний диаметр мицелл неионогенного ПАВ составляет 20 нм и сохраняется при сольюбилизации кверцетина при соотношении $n(\text{Quer}) : n(\text{P123}) = 0.24 : 1$. В ряде работ [3, 4, 24] показано, что включение гидрофобных молекул в ядро мицелл приводит к увеличению размера частиц. Однако Тара с соавт. [42] отмечают, что не было значимых различий в размерах частиц Pluronic F127 в присутствии куркумина и без него. Аналогичный результат получен Волковой с соавт. [41] для системы Pluronic F127- умифеновир.

В литературе [19, 26] отмечено, что малорастворимые биологически активные молекулы в зависимости от полярности и размера могут включаться в различные участки мицелл. Как показано в [19], кверцетин локализуется в ядре мицелл Pluronic P104. Вероятно, такое расположение будет характерно и в случае Pluronic P123. Авторами [43] отмечено, что распределение добавок между фазами раствора и мицеллярных образований, локализация в мицеллах могут отличаться в водных и водно-органических растворителях. Например, при переходе от водного к водно-этанольному растворителю снижается прочность связывания рутина, относящегося к группе флавоноидов, с мицеллами неионогенного ПАВ Triton X-114 [29]. Можно полагать, что добавка этанола позволит изменить распределение молекул кверцетина между мицеллами и растворителем, что может быть использовано для получения сорбентов с высокой селективностью.

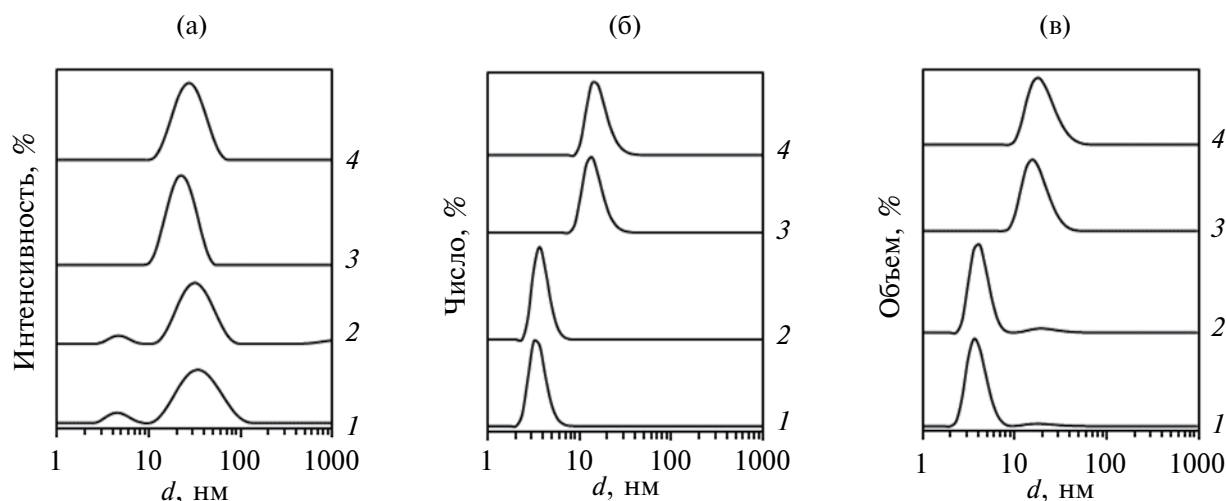


Рис. 5. Распределение по размерам частиц Pluronic P123 при варьировании соотношения $n(\text{Quer}) : n(\text{P123})$: 1 – 0; 2 – 0.024; 3 – 0.072; 4 – 0.144: а) по интенсивности рассеяния; б) по числу частиц; в) по объему. $T = 20^\circ\text{C}$, $n(\text{EtOH}) : n(\text{P123}) = 160 : 1$.

Влияние этанола и кверцетина на структурообразование триблоскополимера изучено при варьировании температуры и мольных соотношений $n(\text{P123}) : n(\text{EtOH}) : n(\text{Quer}) = 1 : x : y$, где $x = 0, 80, 160, 250, 370$, $y = 0, 0.24, 0.72, 0.144$. Наибольший интерес представляют температуры 20 и 40°C. В первом случае наблюдается наиболее заметное влияние добавок на структурообразование блоксополимера. Повышение температуры до 40°C способствует формированию наночастиц с минимальной дисперсностью.

Как уже отмечалось выше, добавка этанола приводит к частичному разрушению мицелл. Однако в присутствии гидрофобных биологически активных веществ их солюбилизация в смешанном растворителе может повышаться, поскольку сольватация всех блоков сополимера приводит к возрастанию межфазной площади поверхности [41]. При 20°C можно проследить, что флавоноид снижает критическую температуру мицеллообразования триблоскополимера в водно-этанольной среде. На рис. 5 приведены кривые распределения интенсивности по размерам в присутствии флавоноида. По мере возрастания концентрации кверцетина в водно-этанольном растворе ПАВ снижается площадь пика, соответствующего свободным макромолекулам (с размером менее 10 нм). Очевидно, что содержание спирта и полифенола являются двумя факторами, оказывающими влияние на структуру и полимодальность мицелл ПАВ. Эффект этих

добавок является разнонаправленным: этанол приводит к частичному разрушению мицелл, в то время как кверцетин проявляет структурирующее действие по отношению к блоксополимеру. Способность гидрофобных веществ к снижению температуры и концентрации мицеллообразования неионогенных ПАВ отмечалась в [29, 42]. Авторы [44] объясняют это образованием комплексов флавоноида со свободными молекулами ПАВ, которые впоследствии организуются в мицеллы. В работе [42] отмечено, что присутствие куркумина в водно-этанольном растворе Pluronic F127 способствует увеличению доли мицелл. Можно полагать, что указанный эффект полифенола на структурообразование ПАВ закономерен и для других гидрофобных веществ и блоксополимеров.

При более высоких температурах в зависимости от содержания соразтворителя и полифенола в растворе можно проследить изменение их роли в структурообразовании неионогенного ПАВ. Модальность распределения при 40°C позволяет использовать для характеристики системы средний гидродинамический диаметр (d_h). Как показано выше, влияние этанола при $T = 40^\circ\text{C}$ состоит в увеличении размера от $d_h = 20$ нм до 23 нм (при соотношении $n(\text{EtOH}) : n(\text{P123}) = 80 : 1$) и уменьшении до 14–18 нм при остальных составах раствора (от $n(\text{EtOH}) : n(\text{P123}) = 160 : 1$ до $n(\text{EtOH}) : n(\text{P123}) = 370 : 1$). В присутствии кверцетина изменение размера d_h и полидисперсности PDI мицелл

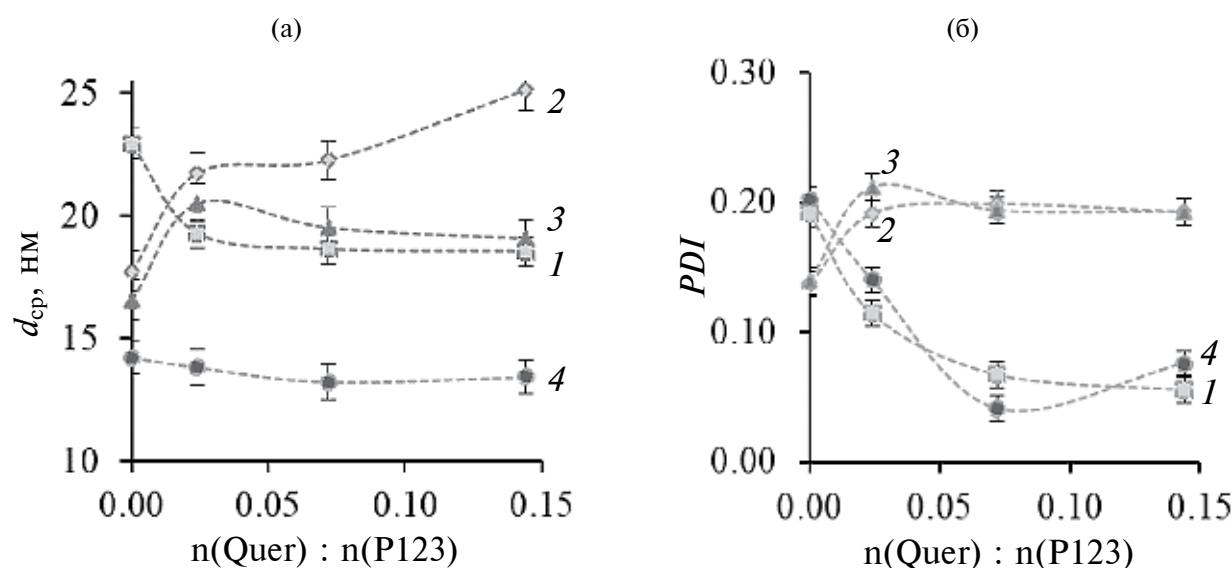


Рис. 6. Зависимость среднего гидродинамического диаметра (а) и индекса полидисперсности (б) от мольного соотношения $n(\text{Quer}) : n(\text{P123})$ при варьировании состава водно-этанольного растворителя: 1 – $n(\text{EtOH}) : n(\text{P123}) = 80 : 1$; 2 – $n(\text{EtOH}) : n(\text{P123}) = 160 : 1$; 3 – $n(\text{EtOH}) : n(\text{P123}) = 250 : 1$; 4 – $n(\text{EtOH}) : n(\text{P123}) = 370 : 1$. Температура измерений 40°C.

блоксополимера немонотонно при варьировании состава растворителя (рис. 6).

Величина среднего гидродинамического диаметра может быть использована только для первичной оценки качественных изменений в исследуемой системе. Дополнительный вклад в ошибку определения возникает при анализе многокомпонентных растворов в смешанных растворителях [35]. Для определения истинного размера мицелл в исследуемой системе необходимо привлечение других методов, что не входило в задачи работы. Однако анализ величин $d_{h, \text{cp}}$ позволяет выявить состав растворителя, при котором проявляется наиболее заметное влияние флавоноида на свойства наночастиц полимерного ПАВ.

Солюбилизация кверцетина в водном растворе ПАВ не приводит к росту размера мицелл последних, а увеличение размера наночастиц может быть вызвано особенностями сольватации молекул флавоноида, что подтверждается в работе [24]. При минимальном из указанных содержаний этанола в растворе ($n(\text{EtOH}) : n(\text{P123}) = 80 : 1$) его заметное влияние нивелируется присутствием кверцетина, поскольку d_h снижается от 23 до 19 нм независимо от концентрации полифенола. В присутствии кверцетина с ростом содержания этанола проявляется их синергизм. При добавлении флавоноида к водно-этанольному раствору ПАВ (соотношения $n(\text{EtOH}) : n(\text{P123}) = 160 : 1$ и $250 : 1$) наблюдается увеличение размера мицелл. При дальнейшем увеличении соотношения $n(\text{EtOH}) : n(\text{P123})$ до $370 : 1$ влияние кверцетина нивелируется. Размер частиц ПАВ при этом составляет 14 нм независимо от концентрации флавоноида. Данный факт указывает на первостепенное влияние этанола как растворителя на структуру мицелл, их размер и полидисперсность. Также это может быть связано с повышением растворимости кверцетина в фазе раствора за счет снижения полярности растворителя [44].

Можно полагать, что наиболее благоприятным, в том числе для формирования молекулярных отпечатков при синтезе кремнеземов темплатным методом, является состав растворителя, при котором наблюдается наиболее заметное влияние кверцетина. Он отвечает мольному соотношению этанола и блоксополимера $n(\text{EtOH}) : n(\text{P123}) = 80 : 1$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом динамического рассеяния света изучено мицеллообразование неионогенного ПАВ

Pluronic P123 при варьировании условий. Показано существенное влияние температуры, состава растворителя и добавок малорастворимого полифенольного вещества. Отмечено, при температурах ниже 20°C в растворе присутствуют частицы ПАВ нескольких типов. В водных растворах мицеллы с узким распределением по размерам (минимальным индексом полидисперсности) формируются в интервалах температур $21\text{--}25$ и $35\text{--}40^\circ\text{C}$.

Показано, что бутанол-1 приводит к стабилизации мицелл блоксополимера при температурах $15\text{--}20^\circ\text{C}$. В рассмотренном интервале содержаний алканол ($n(\text{BuOH}) : n(\text{P123})$) от $60 : 1$ до $160 : 1$ при $T > 30^\circ\text{C}$ происходит перестройка структуры или агрегация частиц Pluronic P123. С ростом содержания бутанола-1 его разупорядочивающее влияние на структуру мицелл проявляется при более низких температурах ($27\text{--}40^\circ\text{C}$).

Отмечено, что при $T = 20^\circ\text{C}$ присутствие этанола в водном растворе P123 приводит к частичному разрушению его мицелл. Добавки кверцетина оказывают, напротив, эффект стабилизации структуры Pluronic P123. Варьируя состав растворителя, за счет изменения сольватации, можно контролировать связывание флавоноида с мицеллой и его положение в объеме или на поверхности мицелл P123. При $T = 40^\circ\text{C}$ отмечается синергизм влияния кверцетина и этанола на размер и дисперсность мицелл блоксополимера.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания вузам в сфере научной деятельности на 2023–2025 годы, проект FZGU-2023-0009.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Patidar P., Bahadur A. Modulating effect of different biomolecules and other additives on cloud point

- and aggregation of amphiphilic linear and starblock copolymer // *Journal of Molecular Liquids*. 2018. V. 249. P. 219–226.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.11.019>
2. Patidar P., Pillai S.A., Bahadur P., Bahadur A. Tuning the self-assembly of EO-PO block copolymers and quercetin solubilization in the presence of some common pharmaceutical excipients: A comparative study on a linear triblock and a starblock copolymer // *Journal of Molecular Liquids*. 2017. V. 241. P. 511–519.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.06.035>
 3. Wei D., Ge L., Guo R. Microstructure transition of hydrophilic modified ibuprofen and Pluronic copolymer F127 complexes // *Colloid and Polymer Science*. 2013. V. 291. P. 1255–1265.
<https://doi.org/10.1007/s00396-012-2859-8>
 4. Basak R., Bandyopadhyay R. Encapsulation of hydrophobic drugs in Pluronic F127 micelles: Effects of drug hydrophobicity, solution temperature, and pH // *Langmuir*. 2013. V. 29. № 13. P. 4350–4356.
<https://doi.org/10.1021/la304836e>
 5. Zhao D., Feng J., Huo Q. et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores // *Science*. 1998. V. 279. № 5350. P. 548–552. <https://doi.org/10.1126/science.279.5350.548>
 6. Kim T. W., Kleitz F., Paul B., Ryoo R. MCM-48-like large mesoporous silicas with tailored pore structure: Facile synthesis domain in a ternary triblock copolymer-butanol-water system // *Journal of the American Chemical Society*. 2005. V. 127. № 20. P. 7601–7610.
<https://doi.org/10.1021/ja042601m>
 7. Roik N.V., Belyakova L.A., Dziażko M.O., Oranska O.I. Influence of azo dye additives on structural ordering of mesoporous silicas // *Applied Nanoscience*. 2020. V. 10. № 8. P. 2547–2556.
<https://doi.org/10.1007/s13204-019-01013-5>
 8. Деметьева О.В., Наумова К.А., Шишмакова Е.М. и др. Синтез бифункциональных частиц-контейнеров из кремнезема на мицеллах антисептика с солюбилизованным куркумином и оценка их биологической активности // *Коллоид. журн.* 2021. Т. 83. № 6. С. 623–633.
<https://doi.org/10.31857/s0023291221060021>
 9. Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J. et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates // *Journal of the American Chemical Society*. 1992. V. 114. № 27. P. 10834–10843.
<https://doi.org/10.1021/JA00053A020>
 10. Wanka G., Hoffmann H., Ulbricht W. Phase diagrams and aggregation behavior of poly(oxyethylene)-poly(oxypropylene)-poly(oxyethylene) triblock copolymers in aqueous solutions // *Macromolecules*. 1994. V. 27. № 15. P. 4145–4159.
<https://doi.org/10.1021/ma00093a016>
 11. Letaief N., Lucas-Girot A., Oudadesse H. et al. Effect of aging temperature on the structure, pore morphology and bioactivity of new sol-gel synthesized bioglass // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2014. V. 402. P. 194–199.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.06.005>
 12. Хлуднева А.С., Карнов С.И., Реснер Ф., Селемев В.Ф. Структура и сорбционные свойства мезопористых кремнезёмов, синтезированных при варьировании температуры и кремниевой основы // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2021. Т. 21. № 5. С. 669–680.
<https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3773>
 13. Dan H., Chen L., Xian Q. et al. Tailored synthesis of SBA-15 rods using different types of acids and its application in adsorption of uranium // *Separation and Purification Technology*. 2019. V. 210. P. 491–496.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.08.039>
 14. Costa F.O., Misael C.G.A., Silva A.M., Sousa B.V. Textural analysis of SBA-15 molecular sieve using ethanol as co-solvent // *Adsorption*. 2015. V. 21. P. 671–676.
<https://doi.org/10.1007/s10450-015-9717-1>
 15. Semeykina V., Zharov I. Medium controlled aggregative growth as a key step in mesoporous silica nanoparticle formation // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2022. V. 615. P. 236–247.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.01.166>
 16. Oliveira M.R., Deon M., Benvenutti E.V. et al. Effect of microwave irradiation on the structural, chemical, and hydrophilicity characteristics of ordered mesoporous silica SBA-15 // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2020. V. 94. P. 708–718.
<https://doi.org/10.1007/s10971-020-05219-w>
 17. Li Y., Tian Y., Jia X. et al. Effect of pharmaceutical excipients on micellization of Pluronic and the application as drug carrier to reverse MDR // *Journal of Molecular Liquids*. 2023. V. 383. P. 122182.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122182>
 18. Khimani M., Rao U., Bahadur P., Bahadur P. Calorimetric and scattering studies on micellization of Pluronics in aqueous solutions: Effect of the size of hydrophilic PEO end blocks, temperature, and added salt // *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2014. V. 35. № 11. P. 1599–1610.
<https://doi.org/10.1080/01932691.2013.858349>
 19. Parmar A., Singh K., Bahadur A. et al. Interaction and solubilization of some phenolic antioxidants in Pluronic® micelles // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2011. V. 86. № 2. P. 319–326.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.04.015>
 20. Chaghi R., Ménorval L.C.de, Charnay C., Zajac J. Competitive interactions between components in surfactant-cosurfactant-additive systems // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2010. V. 344. № 2. P. 402–409.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.12.064>
 21. Ерин К.В. Об изменении распределения частиц и агрегатов по размерам при разбавлении магнитных жидкостей // *Коллоид. журн.* 2017. Т. 79. № 1. С. 32–37.
<https://doi.org/10.7868/s0023291217010037>
 22. Молодкина Л.М., Голикова Е.В., Бареева П.С. и др. Кинетика агрегации гидрозоля ОХ50 в растворах

- NaCl, исследованная методом динамического светорассеяния // Коллоид. журн. 2016. Т. 78. № 5. С. 578–587.
<https://doi.org/10.7868/s0023291216050104>
23. *Branca C., D'Angelo G.* Aggregation behavior of Pluronic F127 solutions in presence of chitosan/clay nanocomposites examined by dynamic light scattering // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2019. V. 542. P. 289–295.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.02.031>
 24. *Luo H., Jiang K., Liang X. et al.* Insights into morphological transition of Pluronic P123 micelles as a function of gallate // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2019. V. 572. P. 221–229.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.04.005>
 25. *Dey J., Kumar S., Nath S. et al.* Additive induced core and corona specific dehydration and ensuing growth and interaction of Pluronic F127 micelles // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2014. V. 415. P. 95–102.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.10.019>
 26. *Nguyen-Kim V., Prévost S., Seidel K. et al.* Solubilization of active ingredients of different polarity in Pluronic® micellar solutions – Correlations between solubilize polarity and solubilization site // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2016. V. 477. P. 94–102.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.05.017>
 27. *Parekh P., Dey J., Kumar S. et al.* Butanol solubilization in aqueous F127 solution: Investigating the enhanced micellar solvation and consequent improvement in gelation characteristics // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2014. V. 114. P. 386–391.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.10.030>
 28. *Maheswari U., Sridevi Sangeetha K.S., Umamaheswari S. et al.* Flavonoids: Therapeutic potential of natural pharmacological agents // *International journal of pharmaceutical sciences and research*. 2016. V. 7. № 10. P. 3924–3930.
[https://doi.org/10.13040/IJPSR.0975-8232.7\(10\).3924-30](https://doi.org/10.13040/IJPSR.0975-8232.7(10).3924-30)
 29. *Taraba A., Szymczyk K., Tyszczyk-Roiko K.* Surfactant-rutin-alcohol interactions: A multi-techniques analysis // *Journal of Molecular Liquids*. 2021. V. 328. P. 115447.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115447>
 30. *Tiwari S., Ma J., Rathod S., Bahadur P.* Solubilization of quercetin in P123 micelles: Scattering and NMR studies // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2021. V. 621. P. 126555.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126555>
 31. *Roik N.V., Belyakova L.A., Dziażko M.O.* Solubilization of azo dyes by cetyltrimethylammonium bromide micelles as structure control factor at synthesis of ordered mesoporous silicas // *Journal of Molecular Liquids*. 2021. V. 328. P. 115451.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115451>
 32. *Наумова К.А., Дементьева О.В., Зайцева А.В., Рудой В.М.* Солюбилизация как способ создания гибридных мицеллярных темплатов для синтеза многофункциональных мезопористых частиц-контейнеров // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. № 4. С. 478–486.
<https://doi.org/10.1134/s0023291219040098>
 33. *H.J., Ryu C.Y.* Scalable PEO-PPO-PEO triblock copolymer purification from Pluronics through competitive adsorption // *Polymer*. 2012. V. 53. № 22. P. 5052–5059.
<http://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.09.009>
 34. *Ganguly R., Kumar S., Soumya M. et al.* Structural and therapeutic properties of salicylic acid-solubilized Pluronic solutions and hydrogels // *Soft Matter*. Royal Society of Chemistry. 2024. V. 20. № 9. P. 2075–2086.
<https://doi.org/10.1039/d4sm00079j>
 35. *Filippov S.K., Khusnutdinov R., Murmiliuk A. et al.* Dynamic light scattering and transmission electron microscopy in drug delivery: A roadmap for correct characterization of nanoparticles and interpretation of results // *Materials Horizons*. Royal Society of Chemistry. 2023. V. 10. № 12. P. 5354–5370.
<https://doi.org/10.1039/d3mh00717k>
 36. *Jian T., Anastasiadis S.H., Semenov A.N. et al.* Dynamics of composition fluctuations in diblock copolymer solutions far from and near to the ordering transition // *Macromolecules*. 1994. V. 27. № 17. P. 4762–4773.
<https://doi.org/10.1021/ma00095a017>
 37. *Stepanek P., Lodge T.P.* Dynamic Light Scattering from Block Copolymer Melts near the Order-Disorder Transition. 1996. V. 29. № 4. P. 1244–1251.
<https://doi.org/10.1021/ma9509772>
 38. *Ricardo N.M.P.S., Ricardo N.M.P.S., Costa F. de M.L.L. et al.* The effect of n-, s- and t-butanol on the micellization and gelation of Pluronic P123 in aqueous solution // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2011. V. 353. № 2. P. 482–489.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.09.061>
 39. *Dahanayake R., Dormidontova E.E.* Molecular structure and co-solvent distribution in PPO-PEO and Pluronic micelles // *Macromolecules*. 2022. V. 55. № 23. P. 10439–10449.
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.2c01206>
 40. *Hsu Y.H., Tsui H.W., Lee C.F. et al.* Effect of alcohols on the heat of micellization of Pluronic F88 aqueous solutions // *Colloid and Polymer Science*. 2015. V. 293. P. 3403–3415.
<https://doi.org/10.1007/s00396-015-3662-0>
 41. *Volkova T., Simonova O., Perlovich G.* Revisiting the solubility–permeability relationship with hydrophobic drug umifenovir in Pluronic solutions: Impact of pH and co-solvent // *Pharmaceutics*. 2023. V. 15. № 2. P. 422.
<https://doi.org/10.3390/pharmaceutics15020422>
 42. *Thapa R.K., Cazzador F., Grønlien K.G., Tønnesen H.H.* Effect of curcumin and cosolvents on the micellization of Pluronic F127 in aqueous solution // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2020. V. 195. P. 111250.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2020.111250>
 43. *Chaghi R., Ménorval L.C., Charnay C., Zajac J.* Competitive interactions between components in

surfactant-cosurfactant-additive systems // Journal of Colloid and Interface Science. 2010. V. 344. № 2. P. 402–409.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.12.064>

44. Taraba A., Szymczyk K. Spectroscopic studies of the quercetin/rutin-nonionic surfactant interactions // Journal of Molecular Liquids. 2022. V. 360. P. 119483
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119483>

STRUCTURE FORMATION OF NON-IONOGENIC BLOCK COPOLYMER PLURONIC P123 UNDER VARYING TEMPERATURES

© 2024 г. A. S. Zavalyueva, S. I. Karpov, A. N. Dubovitskaya, M. G. Holyavka, V. F. Selemenev

The dynamic light scattering method was used to investigate the aqueous solutions of Pluronic P123 under different temperature, solvent, and quercetin additives. Significant changes in the average particle size and polydispersity index were revealed depending on the conditions. The effect of temperature on micelle formation of block copolymer in aqueous solution in the range $T=15\text{--}45^\circ\text{C}$, the most commonly considered in the use of P123 in sol-gel synthesis of silica, was studied. The formation of micelles of the studied surfactant was greatly influenced by temperature, especially at $T=15\text{--}20^\circ\text{C}$. In this temperature range, the size distribution of the scattering intensity has a polymodal character, which indicates the presence of macromolecules, micelles and their aggregates in the system. Further increase in temperature up to 45°C does not result in a significant change in particle size. In aqueous solutions, micelles with a narrow size distribution (minimum polydispersity index) are formed in the temperature ranges $21\text{--}25$ and $35\text{--}40^\circ\text{C}$. Significant influence of alkanols and polyphenolic substances additives as solubilizers and able to influence the structure of micelles both in their volume and on the surface of polar parts of surfactants was noted. It is shown that in the presence of butanol-1 the stabilization of micelles at temperatures $15\text{--}20^\circ\text{C}$ is observed. At $T>30^\circ\text{C}$ rearrangements of the mesophase structure occur. As the proportion of butanol-1 in the solution increases, its influence is manifested at lower temperatures. It was noted that ethanol has a destructive effect on micelles. Quercetin additives exhibit the opposite micelle stabilizing effect, leading to the formation of a homogeneous surfactant structure. It is shown that by varying the solvent composition, it is possible to control the binding of flavonoid to micelle by changing the solvation. The greatest influence of quercetin on the structure formation of P123 was observed at the solvent composition corresponding to the molar ratio of ethanol and block copolymer $n(\text{EtOH}):n(\text{P123})=80:1$.

Keywords: nonionic surfactant, Pluronic P123, dynamic light scattering, cosolvent, quercetin

УДК 544.77.03

МАГНИТНАЯ ЖИДКОСТЬ, СТАБИЛИЗИРОВАННАЯ ДВОЙНЫМ СЛОЕМ ПАВ В ВОДЕ, ОТВЕРГАЕТ ИЗВЕСТНЫЕ МОДЕЛИ РЕОЛОГИИ И ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

© 2024 г. А. В. Лебедев

*Институт механики сплошных сред УрО РАН,
ул. Академика Королева, 1, Пермь, 614018 Россия
e-mail: lav@icmm.ru*

Поступила в редакцию 25.03.2024

После доработки 29.04.2024

Принята к публикации 29.04.2024

Синтезировано три образца магнитной жидкости на основе частиц магнетита, стабилизированных двойным слоем ПАВ в воде. Для стабилизации образцов использовались лауриновая, олеиновая кислоты и их соли в трех различных сочетаниях. У синтезированных образцов была измерена вязкость в зависимости от концентрации, температуры и скорости сдвига. С ростом температуры вязкость образца жидкости, стабилизированного двойным слоем лауриновой кислоты, не убывает относительно вязкости воды, как это наблюдалось ранее для классических магнитных жидкостей, а растет. У образца, стабилизированного двумя слоями лауриновой и олеиновой кислот, температурная зависимость относительной вязкости имеет немонотонный вид. Относительная вязкость образца, стабилизированного двойным слоем олеиновой кислоты, практически не зависит от температуры. Для определения концентрации образцов выполнялись измерения кривых намагничивания с последующим их гранулометрическим анализом. Установлено, что дисперсный состав образцов при их разведении остается неизменным. Обнаружено, что с увеличением концентрации магнитной жидкости ее начальная магнитная восприимчивость растет медленнее, чем это предсказывает модель модифицированного эффективного поля. В отличие от модели МЭП (и не только ее), коэффициент при квадратичном члене в разложении начальной восприимчивости в ряд по восприимчивости Ланжевена оказался существенно меньше $1/3$. Таким образом, для описания свойств магнитных жидкостей, стабилизированных с помощью двойного слоя ПАВ, требуется построение новых теорий диполь-дипольного взаимодействия частиц.

Ключевые слова: магнитная жидкость, двойной слой ПАВ, вязкость, магнитная восприимчивость, межчастичное взаимодействие

DOI: 10.31857/S0023291224040054 EDN: CAERHO

ВВЕДЕНИЕ

С началом космических полетов конструкторы столкнулись с проблемой управления большими объемами жидкости в невесомости. В 60-х годах прошлого столетия была предложена идея диспергировать для этого в обычной жидкости частицы магнетиков и воздействовать на жидкость магнитным полем [1]. Таким образом, возник новый объект для работы исследователей на стыке гидродинамики и магнетизма — магнитные жидкости [2]. Постепенно расширялся круг магнетиков, диспергируемых в различных средах, варьировались способы стабилизации частиц и постепенно улучшались параметры магнитной жидкости. На сегодняшний день классической магнитной жидкостью

обычно называют дисперсию частиц магнетита в керосине, стабилизированных олеиновой кислотой. Магнитные и реологические свойства подобных магнитных жидкостей изучались многими исследователями и надежно установлены.

Наряду с магнитными жидкостями на базе углеводов были синтезированы и магнитные жидкости на основе воды [3]. Стабилизация этих жидкостей достигалась путем покрытия частиц двойным слоем ПАВ. При этом карбоксильные группы внутреннего слоя молекул ПАВ закреплены на поверхности частиц, а гидрофильные концы внешнего слоя ПАВ контактируют с окружающей водой. Обращенные к друг другу гидрофобные хвосты молекул ПАВ определяют объем

стабилизирующей оболочки. С точки зрения практических приложений магнитные жидкости со стабилизацией частиц двойным слоем ПАВ в воде имеют неоспоримые преимущества перед классическими жидкостями как биологически совместимые магнитные среды и, соответственно, более экологически безопасные.

В работе [4] при исследовании свойств частиц феррита кобальта, стабилизированных двойным слоем лауриновой кислоты в воде, было обнаружено, что вязкость жидкости по отношению к вязкости базовой среды (воды) с ростом температуры не убывает (как это было характерно для классических магнитных жидкостей), а растет. Для разрешения обнаруженного противоречия было решено выполнить дополнительные исследования реологии водных магнитных жидкостей со стабилизацией двойным слоем ПАВ. В предлагаемой работе описываются результаты измерения реологических и магнитных свойств магнитной жидкости, стабилизированной в воде лауриновой и олеиновой кислотами в трех различных сочетаниях.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Технология синтеза магнитных жидкостей на базе воды, стабилизированных двойным слоем жирных кислот, известна достаточно давно [3, 5]. В наших экспериментах в описанную процедуру синтеза были внесены некоторые изменения. Синтез начинается с получения мелкодисперсного порошка магнетита. В нашем случае мы использовали магнетит как материал, частицы которого могут быть получены с наименьшими затратами. Способ синтеза мелкодисперсных частиц магнетита, ставший уже классическим, был предложен в работе [6]. Частицы магнетита образуются и выпадают в осадок при добавлении избытка щелочи к раствору двух- и трехвалентных солей железа. Обычно используют хлорное железо FeCl_3 и сульфат железа FeSO_4 . Получившаяся взвесь частиц затем несколько раз промывается водой с промежуточным отстаиванием и сливанием верхней части воды. В отличие от [5], при синтезе магнитной жидкости со стабилизацией лауриновой кислотой ПАВ наносился на частицы в два этапа. Для получения на частицах первого слоя ПАВ его количество берется с некоторым избытком из расчета 0.35 моля ПАВ на моль магнетита. Используемые нами лауриновая и олеиновая кислоты не растворяются в воде. Поэтому для облегчения хода реакции в раствор добавлялось некоторое количество гидроксида аммония (водного раствора

аммиака). При этом молекулы ПАВ образовывали мицеллы, из которых ПАВ переходил на поверхность частиц. В результате из взвеси частиц образуется густая черная масса, которая собирается в комок на дне сосуда.

Следующая операция состоит в создании второго слоя ПАВ на поверхности частиц. В отличие от [5], для этого мы использовали готовую соль лауриновой кислоты — додецилсульфат натрия (ДДС). При добавлении его в раствор образуется второй слой ПАВ на поверхности частиц из смеси остатка лауриновой кислоты и ДДС. Стабилизация частиц с использованием во втором слое только одного ДДС невозможна по причине взаимного отталкивания сильно поляризованных гидрофильных окончаний ДДС. При нагреве плотный осадок частиц пептизируется в воде, образуя магнитную жидкость.

Последняя операция состоит в очищении жидкости от недиспергируемого осадка частиц и избытка лауриновой кислоты. Для этого жидкость в разбавленном виде сначала центрифугируется в течение 10–15 мин с ускорением около 1000 g, а затем фильтруется через бумажный фильтр. Поскольку температура плавления лауриновой кислоты равна 40°C, то ее остатки присутствуют в жидкости в виде кристаллов в форме пластинок и задерживаются фильтром. После очистки легко скорректировать концентрацию жидкости путем выпаривания излишка воды.

Приготовление двух других образцов магнитной жидкости, стабилизированных с использованием олеиновой кислоты, имеет некоторые отличия. Для жидкости, стабилизированной разнородными слоями олеиновой кислоты и додецилсульфата натрия, процедура синтеза в целом повторяется за исключением удаления остатков олеиновой кислоты. Олеиновая кислота имеет низкую температуру плавления. Поэтому ее остатки не кристаллизуются и не могут быть удалены фильтрованием. С этим фактором пришлось на первых порах примириться.

При синтезе магнитной жидкости, стабилизированной двойным слоем олеиновой кислоты, после осаждения частиц магнетита добавлялось количество кислоты, достаточное для получения двойной оболочки ПАВ. Выпавшая на дно масса частиц, покрытых первым слоем олеиновой кислоты, содержала также и ее избыток. Затем в раствор добавлялось нужное количество щелочи

Таблица 1. Основные параметры магнитных жидкостей

Тип ПАВ	$l+\delta$, нм	$\langle m \rangle$, 10^{-19} Ам ²	α	x_0 , нм
Лауриновая кислота + ДДС	3.5	1.93	2.07	2.29
Олеиновая кислота + ДДС	4.15	2.14	2.49	2.15
Олеиновая кислота + Олеат натрия	4.8	1.73	2.46	2.01

(гидроксида натрия). При этом оставшийся избыток олеиновой кислоты образует олеат натрия (омыливается) и покрывает частицы вторым слоем ПАВ. В данном случае также остается некоторое избыточное количество олеата натрия в растворе.

В табл. 1 представлены основные параметры синтезированных жидкостей: тип стабилизатора, толщина оболочки ПАВ с учетом немагнитного слоя на частицах, средний магнитный момент, параметры функции Г-распределения частиц по размерам.

Толщина стабилизирующих оболочек находилась из предположения, что длина молекулы олеиновой кислоты равна 2.0 нм, лауриновой кислоты и ДДС – 1.35 нм, и толщина немагнитного слоя на поверхности частиц равна периоду кристаллической решетки – 0.8 нм. Приведенные величины среднего магнитного момента и параметров распределения частиц по размерам получены усреднением результатов гранулометрического анализа нескольких образцов различных концентраций. Методика гранулометрического анализа и определения по его результатам параметров распределения приведены в разделе, посвященном магнитным свойствам жидкостей.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБРАЗЦОВ МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Измерение вязкости синтезированных образцов производилось с помощью ротационного вискозиметра Brookfield DV-II+Pro. Использовалась измерительная система коаксиальных цилиндров. Температура измерительной системы регулировалась с помощью струйного термостата КРИО-ВТ-12-1 в диапазоне температур от 3 до 80°C.

Все три исходных концентрированных образца магнитных жидкостей проявляли неньютоновские свойства – их вязкость зависела от скорости сдвига. Поэтому в дальнейшем для концентрированных образцов величина вязкости определялась

путем экстраполяции зависимости вязкости от обратной скорости сдвига до пересечения с осью ординат. Обычно было достаточно аппроксимации параболой. При разбавлении исходных образцов жидкостей в полтора-два раза их вязкость уже не зависела от скорости сдвига.

К сожалению, связать полученные результаты с какой-либо реологической моделью не представилось возможным. В качестве примера на рис. 1 представлены результаты измерения вязкости первого образца, стабилизированного лауриновой кислотой и ДДС натрия, при температуре 4°C в зависимости от обратной скорости сдвига.

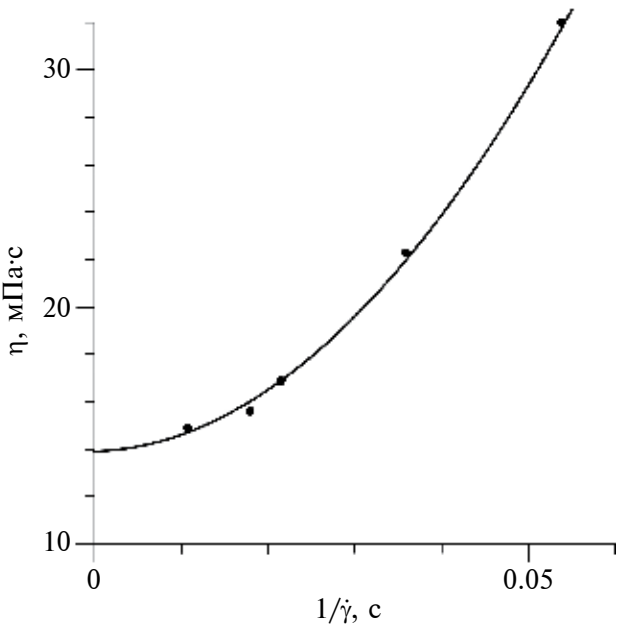


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости исходного образца первой жидкости от обратной скорости сдвига. Сплошная линия – аппроксимация параболой.

В нашем случае вискозиметр измеряет так называемую среднюю вязкость, то есть отношение напряжения сдвига к скорости сдвига. Для

модельной жидкости с начальным напряжением сдвига это можно записать в следующем виде:

$$\sigma = \sigma_0 + \eta \dot{\gamma} \quad \text{или} \quad \eta_{\text{exp}} = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} = \frac{\sigma_0}{\dot{\gamma}} + \eta.$$

То есть в системе координат для обратной скорости сдвига измеряемая вязкость отображается прямой, отсекающей на оси ординат величину динамической вязкости. Наклон прямой определяет величину начального напряжения сдвига. Однако экспериментальные точки на рис. 1 не укладываются на прямую линию, как это должно быть для жидкости с начальным напряжением сдвига.

Полученные результаты не могут быть описаны также и в рамках модели вязко-пластичной жидкости. Согласно этой модели, скорость и напряжение сдвига связаны следующим образом: $\sigma = \eta \dot{\gamma}^n$. В логарифмических координатах эта зависимость представляет собой прямую линию, положение и наклон которой определяются величинами вязкости и показателя пластичности. Представленная на рис. 2 в логарифмическом масштабе зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига также не может быть аппроксимирована прямой линией.

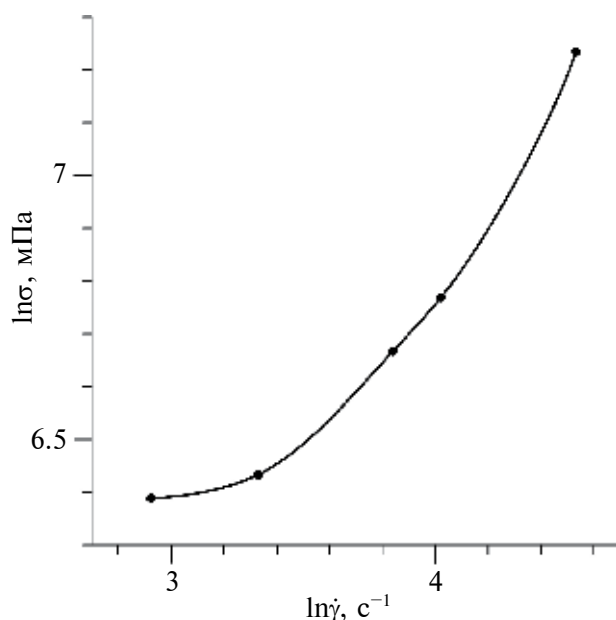


Рис. 2. Зависимость напряжения сдвига исходного образца первой жидкости от скорости сдвига в логарифмическом масштабе.

Существенным является то, что неньютоновские свойства исходного концентрированного образца жидкости не исчезают при повышении

температуры. Очевидно, что в данном случае зависимость вязкости от скорости сдвига не может быть объяснена разрушением агрегатов, образовавшихся за счет магнитного взаимодействия частиц. По-видимому, здесь нужно вести речь о разрушении сдвиговым течением некоей объемной структуры, созданной иными, не зависящими от температуры, силами взаимодействий. Природа этих взаимодействий требует проведения значительно более глубоких исследований. Поэтому на первом этапе эксперимента было решено ограничиться определением динамической вязкости как предела от скорости сдвига.

Образец, стабилизированный лауриновой кислотой и ДДС

На рис. 3 представлена температурная зависимость относительной вязкости первого образца жидкости при различных концентрациях.

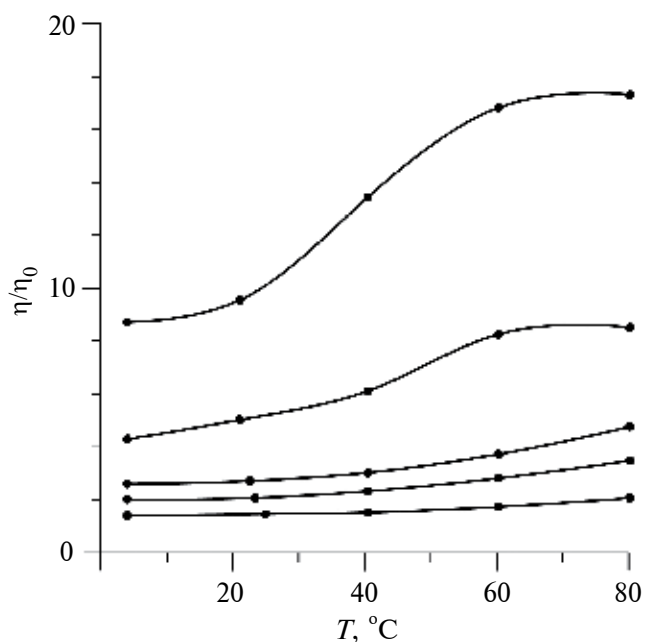


Рис. 3. Температурная зависимость относительной вязкости первой жидкости при объемной доле частиц 0.274, 0.219, 0.151, 0.112 и 0.057. Концентрация образцов нарастает снизу вверх.

Первое, на что хочется обратить внимание — это то, что отношение вязкости магнитной жидкости к вязкости воды зависит от температуры. Согласно известным реологическим моделям [7–9], относительная вязкость классической суспензии есть некая универсальная функция объемной концентрации частиц, не зависящая явно от температуры.

В магнитных жидкостях, в отличие от обычных суспензий, взаимодействия частиц дополняются магнитным диполь-дипольным взаимодействием. Магнитные силы при определенных условиях вызывают агрегирование частиц и, соответственно, рост вязкости магнитной жидкости. Равновесие между образованием и разрушением агрегатов определяется температурой жидкости. Поэтому относительная вязкость магнитной жидкости в принципе не может не зависеть от температуры. Естественно ожидать ее уменьшение с ростом температуры по причине смещения равновесия в сторону разрушения агрегатов.

Однако в наших экспериментах наблюдается рост относительной вязкости с температурой. Наблюдаемый эффект противоречит как теоретическим моделям, так и полученным ранее экспериментальным результатам. Согласно [10, 11], относительная вязкость коллоидных растворов магнетита в керосине, стабилизированных олеиновой кислотой, убывает с ростом температуры. Понижение вязкости таких жидкостей удалось объяснить уменьшением эффективной толщины стабилизирующих оболочек ПАВ без привлечения гипотезы об агрегировании частиц. Казалось бы, по аналогии с классическими магнитными жидкостями рост относительной вязкости жидкости, стабилизированной двойным слоем ПАВ, в таком случае можно объяснить увеличением толщины оболочки стабилизатора на частицах.

Однако это предположение опровергается при рассмотрении семейства концентрационных зависимостей вязкости при различных температурах. На рис. 4 представлена концентрационная зависимость относительной вязкости магнитной жидкости со стабилизацией частиц двойным слоем лауриновой кислоты и ДДС.

Зависимости относительной вязкости при различных температурах ведут себя подобным образом и могут быть совмещены сдвигом вдоль оси ординат. Указанное подобие концентрационных зависимостей вязкости говорит о том, что реальная вязкость базовой среды отличается от использованной в расчетах вязкости воды. При этом существенное различие кривых начинается с третьего шага по температуре – с 40°C, что коррелирует с температурой плавления чистой лауриновой кислоты.

Наблюдаемый рост вязкости с температурой можно, вероятно, объяснить разрушением

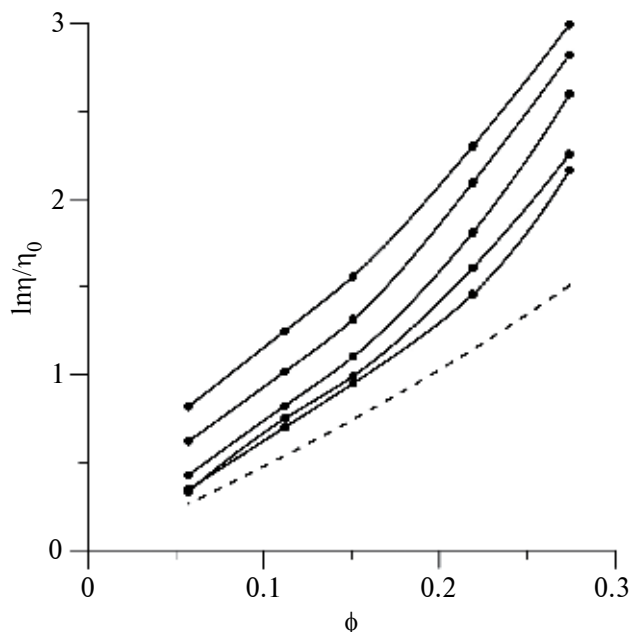


Рис. 4. Концентрационная зависимость относительной вязкости первой жидкости. Температура измерений равна 4, 23, 40.6, 60.3, 80.2°C и растет снизу вверх. Пунктирная линия — расчет по модифицированной формуле Чонга [10].

внешних слоев додецилсульфата натрия и образованием агрегатов из частиц, покрытых монослоем лауриновой кислоты. При этом происходит увеличение гидродинамической концентрации дисперсной фазы и, соответственно, вязкости. Очевидно, что объем, занимаемый агрегатом, существенно превышает суммарный объем частиц.

Ранее в работах [10, 11] было показано, что относительная вязкость классических магнитных жидкостей в широком диапазоне концентраций может быть описана с помощью модифицированной формулы Чонга [7]:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \left(1 + 2.25 \frac{\phi}{1 - \phi / \phi_p} \right)^2,$$

где η и η_0 — вязкости магнитной жидкости и базовой среды соответственно, ϕ — объемная доля частиц с учетом стабилизирующих оболочек, $\phi_p = 0.605$ — концентрация предельно плотной упаковки частиц. Результаты расчетов представлены на рис. 4 пунктирной линией. В данном случае можно говорить только лишь о качественном согласии результатов (и только при низких температурах).

Концентрация образцов жидкости определялась путем анализа их кривых намагничивания.

Кривые намагничивания измерялись для всех образцов различного состава и концентрации. Это было сделано потому что, во-первых, определение концентрации по кривой намагничивания является более надежным по сравнению с другими методами и, во-вторых, позволяет контролировать неизменность дисперсного состава образцов при разбавлении. Методика анализа кривых намагничивания и определение по его результатам объемной концентрации частиц неоднократно описаны в наших работах [10–12]. В разделе, посвященном результатам измерений магнитных свойств образцов, основные положения гранулометрического анализа будут кратко рассмотрены.

*Жидкость, стабилизированная
олеиновой кислотой и ДДС*

Реологические свойства жидкости, стабилизированной слоями олеиновой кислоты и додецилсульфата натрия, заметно отличаются от предыдущего образца. С увеличением температуры относительная вязкость второго образца магнитной жидкости меняется немонотонно – имеется максимум в середине температурного диапазона. На рис. 5 в логарифмическом масштабе представлено семейство зависимостей относительной вязкости от температуры для различных концентраций.

Обращает на себя внимание, что так же, как и для первого образца жидкости, реологические аномалии начинаются с температуры 40°C. Очевидно, что здесь также имеется корреляция с температурой плавления лауриновой кислоты.

Концентрационные зависимости относительной вязкости первого и второго образцов тоже качественно отличаются. На рис. 6 представлено семейство концентрационных зависимостей относительной вязкости при различных температурах.

Здесь мы видим, по крайней мере, уже качественное согласие с известными реологическими моделями. Все кривые стремятся к нулю с уменьшением концентрации частиц. Хотя в данном случае кривые не могут быть совмещены сдвигом или изменением масштаба.

*Жидкость, стабилизированная двойным
слоем олеиновой кислоты*

Третий образец магнитной жидкости, стабилизированный в воде слоями олеиновой кислоты

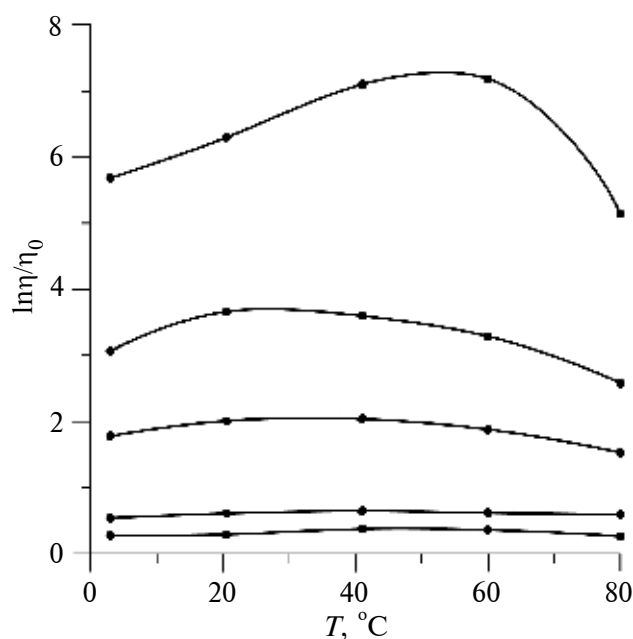


Рис. 5. Температурная зависимость относительной вязкости второй жидкости при объемной доле частиц 0.233, 0.179, 0.138, 0.093, 0.059. Концентрация образцов нарастает снизу вверх.

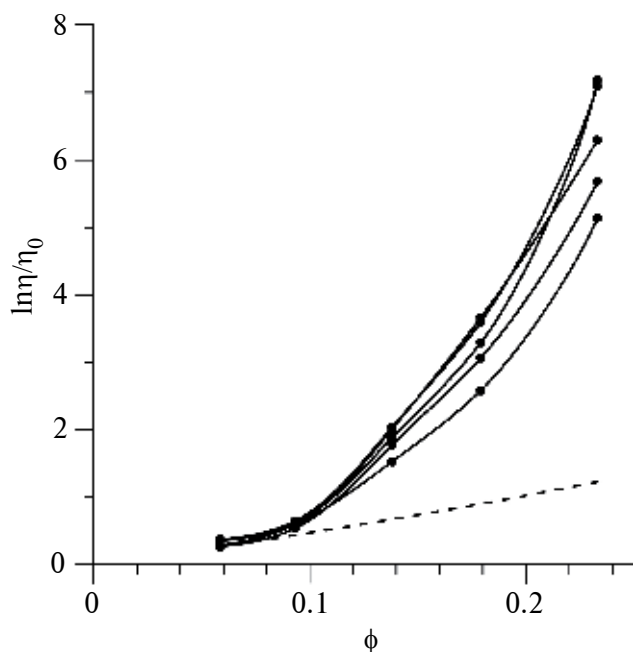


Рис. 6. Концентрационная зависимость относительной вязкости второй жидкости. Кривым соответствуют температуры (снизу вверх) 80, 3, 22, 41 и 60°C. Пунктирная кривая – расчет по модифицированной формуле Чонга [10].

и олеата натрия, проявил в опытах реологические свойства, наиболее близкие к теоретическим моделям. Несмотря на присутствие в жидкости плохо отделимого избытка олеата натрия, ее относительная вязкость практически не зависит от температуры. Представленные на рис. 7 зависимости относительной вязкости от температуры выглядят как совокупность горизонтальных параллельных прямых.

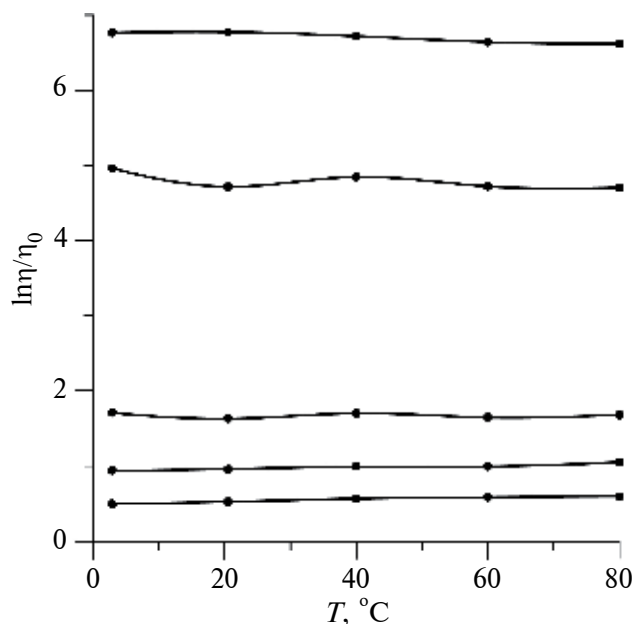


Рис. 7. Температурная зависимость относительной вязкости третьей жидкости при объемной доле частиц 0.443, 0.324, 0.202, 0.149, 0.083. Концентрация образцов нарастает снизу вверх.

Поэтому концентрационные зависимости относительной вязкости при различных температурах практически сливаются в одну кривую. На рис. 8 эти зависимости представлены сплошными линиями. Пунктирная линия на рис. 8 соответствует модифицированной формуле Чонга [10].

Хорошо видно, что удовлетворительное согласие наблюдается только при низких концентрациях жидкости. Причина существенного расхождения результатов измерений с расчетами при высоких концентрациях пока остается неясной.

АНАЛИЗ КРИВЫХ НАМАГНИЧИВАНИЯ ОБРАЗЦОВ ЖИДКОСТЕЙ

Как уже было сказано выше, концентрация всех образцов жидкостей определялась путем

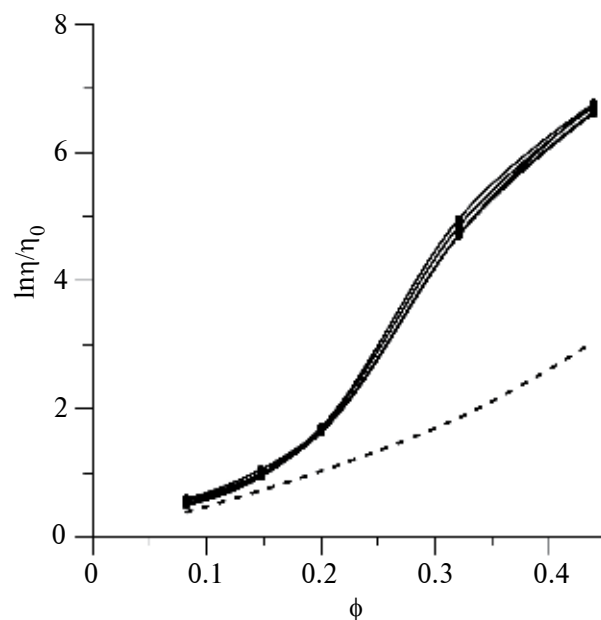


Рис. 8. Концентрационная зависимость относительной вязкости третьей жидкости. Температура измерений 3, 21, 41, 60, 80°C. Пунктирная линия – расчет по модифицированной формуле Чонга [10].

анализа их кривых намагничивания. Причиной этого шага явилось обнаруженное расхождение между степенью разведения исходного концентрированного образца и уменьшением его магнитной восприимчивости. Оказалось, что связь между восприимчивостью и концентрацией частиц у всех трех типов жидкости отличается от модели эффективного поля [13]. Поэтому наиболее надежным и точным способом определения объемной концентрации частиц является магнитогранулометрический анализ кривой намагничивания каждого образца.

Основная идея определения состава мелкодисперсных ферромагнетиков состоит в сопоставлении реальной кривой намагничивания с модельной кривой [14]. В качестве модельной кривой намагничивания выбирается совокупность кривых Ланжевена – либо дискретная, либо описываемая непрерывной функцией распределения частиц по размерам [15]. Затем подбором параметров функции распределения добиваются совпадения результатов расчетов и измерений. В данном случае определяется размер магнитного ядра частиц. Для нахождения же объемной доли частиц необходимо также учитывать наличие на поверхности частиц немагнитного слоя [16] и толщину оболочки стабилизатора.

Использование при описании распределения частиц аналитической функции позволяет найти также аналитически и прочие параметры жидкости. В отличие от [15], в наших работах мы обычно используем Г-распределение:

$$f(x) = \frac{x^\alpha \exp(x / x_0)}{x_0^{\alpha+1} \Gamma(\alpha + 1)}.$$

Здесь α — безразмерный параметр, определяющий относительную ширину распределения $\Delta = (\alpha + 1)^{-1/2}$, x_0 — размерный параметр. Г-распределение является двухпараметрической функцией и имеет форму несимметричного колокола с максимумом при $x = \alpha x_0$ и экспоненциальным затуханием асимптотик. Обычно расчет α и x_0 производится по известным величинам среднего магнитного момента $\langle m \rangle$ и среднего квадрата магнитного момента $\langle m^2 \rangle$ частиц. Последний, третий параметр, полностью замыкающий описание дисперсного состава магнитной жидкости — числовая концентрация частиц n .

Что касается $\langle m \rangle$ и n , то они находятся из асимптотики намагниченности в сильных полях [17], и на их значение межчастичные взаимодействия существенного влияния не оказывают. Совсем по-другому обстоит дело с определением $\langle m^2 \rangle$. Его значение рассчитывается по начальной восприимчивости жидкости, которая в силу межчастичных диполь-дипольных взаимодействий существенно превышает ланжевеновскую:

$$\chi_L = \frac{\mu_0 n \langle m^2 \rangle}{3kT}.$$

Для описания межчастичных диполь-дипольных взаимодействий в работе [12] была предложена модель эффективного поля, которая в дальнейшем была обоснована теоретически [13] и неоднократно подтверждена экспериментально [18]. Согласно МЭП, измеряемая в эксперименте восприимчивость магнитной жидкости связана с восприимчивостью Ланжевена в первом приближении следующим соотношением:

$$\chi = \chi_L + \frac{1}{3} \chi_L^2 + \dots$$

Константа 1/3 при квадратичном слагаемом ряда фигурирует также и во многих других теориях, описывающих диполь-дипольные взаимодействия: Онзагера, Лоренца, средне-сферической модели и т.д. Естественно возникает мысль об ее универсальности и применимости также и в нашем случае стабилизации частиц двойным слоем ПАВ в воде. К сожалению, полученные результаты

никоим образом не укладываются в рамки модели эффективного поля.

На рис. 9 представлены результаты измерения начальной восприимчивости жидкости первого типа в зависимости от ее намагниченности насыщения.

В данном случае расчет восприимчивости Ланжевена, согласно модели эффективного поля, с константой 1/3 дает заниженные результаты, непропорциональные намагниченности насыщения жидкости. Очевидно, это противоречит определению восприимчивости Ланжевена, линейно зависящей от концентрации частиц.

Добиться выполнения строгой пропорциональности между рассчитанной восприимчивостью и намагниченностью насыщения становится возможным, если в расчетах использовать меньшее значение коэффициента (0.1504). В результате мы получаем меньший разброс параметров частиц, в частности $\langle m^2 \rangle$, и, соответственно, лучшее воспроизведение параметров функции распределения при различных концентрациях жидкости.

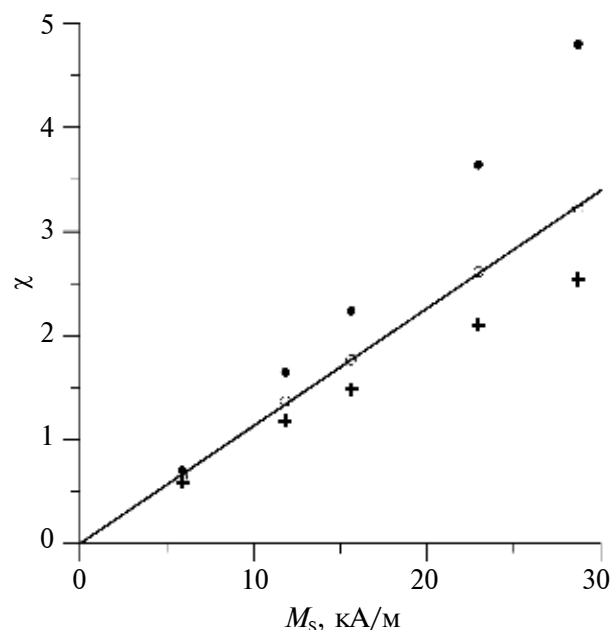


Рис. 9. Зависимость начальной восприимчивости первой жидкости от ее намагниченности насыщения. Точки — результаты измерений, круги — расчет восприимчивости Ланжевена с использованием коэффициента при квадратичном слагаемом ряда 0.1504, кресты — расчет восприимчивости Ланжевена согласно теории модифицированного эффективного поля.

В табл. 2 приведены для сравнения результаты гранулометрического анализа, выполненного с использованием двух различных значений коэффициента. В таблице представлены намагниченность насыщения M_s , начальная восприимчивость χ , средний магнитный момент $\langle m \rangle$, средний квадрат магнитного момента $\langle m^2 \rangle$ при разных значениях коэффициента при квадратичном слагаемом, а также параметры функции распределения.

Из таблицы хорошо видно, что учет взаимодействия частиц с коэффициентом, равным теоретическому значению $1/3$, дает существенно больший разброс значений $\langle m^2 \rangle$ и, соответственно, значений параметров распределения.

Совершенно аналогичным образом выглядит ситуация и с результатами магнитных измерений для двух других типов жидкостей. Зависимость восприимчивости Ланжевена от концентрации становится линейной при использовании константы взаимодействия меньшей, чем теоретическое значение $1/3$. Самым парадоксальным является то, что магнитные свойства каждого типа жидкости требуют для описания своего индивидуального значения коэффициента. Как уже было сказано выше, свойства жидкости со стабилизацией лауриновой кислотой и додецилсульфатом натрия описываются при коэффициенте 0.1504 . Жидкость, стабилизированная олеиновой кислотой и додецилсульфатом натрия, уже требует константу со значением 0.1393 . Для третьей жидкости наилучшее описание результатов достигается при величине коэффициента 0.2181 .

Таким образом, влияние межчастичных взаимодействий на магнитные свойства жидкостей, стабилизированных двойным слоем ПАВ в воде, не может быть описано с помощью одной универсальной константы. Причина подобного противоречия пока остается до конца не выясненной.

Одной из возможных причин расхождения результатов экспериментов с теорией эффективного поля может служить наличие в жидкости большого количества агрегатов. При этом магнитные моменты частиц взаимодействуют в основном со своими соседями внутри агрегатов. Магнитное же взаимодействие агрегатов между собой будет существенно слабее. Используемое при измерениях восприимчивости слабое зондирующее поле (порядка 200 А/м) никак не влияет ни на форму агрегатов, ни на их распределение в жидкости.

Если предположить, что при разбавлении жидкости агрегаты остаются неизменными, то в итоге мы и получим более слабую зависимость магнитной восприимчивости от концентрации. Тогда становится понятным и различие в найденных величинах коэффициентов для разных жидкостей. Это различие определяется степенью агрегирования частиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезировано три образца магнитных жидкостей на основе частиц магнетита, стабилизированных двойным слоем ПАВ в воде. Для стабилизации частиц были использованы следующие пары веществ: лауриновая кислота — додецилсульфат натрия; олеиновая кислота — додецилсульфат натрия; олеиновая кислота — олеат натрия.

У синтезированных жидкостей была измерена вязкость в зависимости от температуры и концентрации. Полученные семейства кривых имеют качественно разный вид. Вязкость жидкости № 1 растет с температурой по отношению к вязкости воды. Относительная вязкость жидкости № 3 не зависит от температуры. Для жидкости № 2 температурная зависимость относительной вязкости имеет максимум.

Таблица 2. Сравнение результатов гранулометрического анализа образцов жидкости, стабилизированной лауриновой кислотой и додецилсульфатом натрия при разных значениях константы при квадратичном члене ряда

$M_s, \text{ кА/м}$	χ	$\langle m \rangle, 10^{-19} \text{ Ам}^2$	$\langle m^2 \rangle, 10^{-37} \text{ А}^2 \text{ м}^4$		α		$x_0, \text{ нм}$	
			0.1504	1/3	0.1504	1/3	0.1504	1/3
28.70	4.799	1.96	2.06	1.62	2.12	2.98	2.28	1.87
22.95	3.640	1.95	2.08	1.67	2.08	2.82	2.30	1.94
15.62	2.238	1.87	1.98	1.66	1.97	2.53	2.33	2.04
11.84	1.650	1.99	2.15	1.85	2.08	2.58	2.31	2.05
5.896	0.7014	1.88	1.91	1.75	2.10	2.38	2.26	2.11

Концентрация всех образцов определялась путем гранулометрического анализа их кривых намагничивания. При этом было обнаружено противоречие между концентрационной зависимостью начальной восприимчивости и общепризнанной моделью эффективного поля. Согласие между результатами измерений и расчетов можно достигнуть, если вместо $1/3$ использовать существенно меньшую величину коэффициента при квадратичном слагаемом в разложении восприимчивости в ряд по восприимчивости Ланжевена. При этом для трех типов жидкостей были получены три разных значения константы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Института механики сплошных сред УрО РАН в рамках госбюджетной темы № АААА-А20-120020690030-5.

Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор данной работы заявляет, что у него нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шлюмис М.И. Магнитные жидкости // УФН. 1974. Т. 112. № 3. С. 435–458.
2. Rosensweig R.E. Ferrohydrodynamics, Cambridge University press, Cambridge, 1985.
3. Shimoiizaka J. Method of preparing a water-base magnetic fluid. Pat. 4094804, 1978.
4. Лебедев А.В. Аномалии вязкости магнитной жидкости, стабилизированной двойным слоем ПАВ в воде // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13. № 4. С. 88–97.
<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-3-88-97>
5. Khalafalla S.E., Reimers G.W., Rholl S.A. Dilution stable water based magnetic fluids. Pat. 4208294, 1979.
6. Elmore W.C. On preparation of the magnetite high dispersed // Phys. Rev. 1938. V. 54. № 4. P. 309–310.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.54.309>
7. Chong J.S., Christiansen E.B., Baer A.D. Rheological properties of concentration suspensions // J. Appl. Polym. Sci. 1971. V. 15. № 8. P. 2007–2021.
<https://doi.org/10.1002/app.1971.070150818>
8. Vand V. Viscosity of solutions and suspensions. I. Theory // J. Phys. Colloid Chem. 1948. V. 52. № 2. P. 277–299.
<https://doi.org/10.1021/j150458a001>
9. Chow T.S. Viscoelasticity of concentrated dispersions // Phys. Rev. E. 1994. V. 50. № 2. P. 1274–1286.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.50.1274>
10. Пшеничников А.Ф., Гилев В.Г. Реология и намагниченность концентрированных магнетитовых коллоидов // Коллоид. журн. 1997. Т. 59. № 3. С. 372–379.
11. Лебедев А.В. Вязкость концентрированных коллоидных растворов магнетита // Коллоид. журн. 2009. Т. 71. № 1. С. 78–83.
12. Pshenichnikov A.F., Mekhonoshin V.V., Lebedev A.V. Magneto-granulometric analisis of concentrated ferrocolloids // J. Magn. Magn. Mater. 1996. V. 161. P. 94–102.
[https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(96\)00067-4](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(96)00067-4)
13. Ivanov A.O., Kuznetsova O.B. Magnetic properties of dense ferrofluids: An influence of interparticle correlations // Phys. Rev. E. 2001. V. 64. P. 041405.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.64.041405>
14. Bean C.P., Jacobs I.S. Magnetic granulometry and super-paramagnetism // J. Appl. Phys. 1956. V. 27. № 12. P. 1448–1452.
<https://doi.org/10.1063/1.1722287>
15. Chantrell R.W., Popplewell J., Charles S.R. Measurements of particle size distribution parameters in ferrofluids // IEEE Transactions on Magnetism. 1978. V. 14. № 5. P. 975–977.
<https://doi.org/10.1109/TMAG.1978.1059918>
16. Kaiser R., Mishkolczy G. Magnetic properties of stable dispersions of subdomain magnetite particles // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. № 3. P. 1064–1072.
<https://doi.org/10.1063/1.1658812>
17. Пшеничников А.Ф., Лебедев А.В., Радионов А.В., Ефремов Д.В. Магнитная жидкость для работы в сильных градиентных полях // Коллоид. журн. 2015. Т. 77. № 2. С. 207–212.
<https://doi.org/10.7868/S0023291215020159>
18. Лебедев А.В. Дипольное взаимодействие частиц в магнитных жидкостях // Коллоид. журн. 2014. Т. 76. № 3. С. 363–370.
<https://doi.org/10.7868/S0023291214030100>

A MAGNETIC FLUID STABILIZED BY A DOUBLE LAYER OF SURFACTANT IN WATER REJECTS KNOWN MODELS OF RHEOLOGY AND DIPOLE-DIPOLE INTERACTION

© 2024 г. A. V. Lebedev

Three samples of magnetic fluid based on magnetite particles stabilized by a double layer of surfactant in water were synthesized. To stabilize the samples, lauric, oleic acids and their salts were used in three different combinations. The viscosity of the synthesized samples was measured as a function of concentration, temperature, and shear rate. With increasing temperature, the viscosity of a liquid sample stabilized by a double layer of lauric acid does not decrease relative to the viscosity of water, as was previously observed for classical magnetic fluids, but increases. For a sample stabilized by two layers of lauric and oleic acids, the temperature dependence of relative viscosity is non-monotonic. The relative viscosity of a sample stabilized with a double layer of oleic acid is practically independent of temperature.

To determine the concentration of the samples, measurements of magnetization curves were carried out, followed by their granulometric analysis. It has been established that the dispersed composition of the samples remains unchanged when diluted. The initial susceptibility of liquid samples was found to increase more slowly with increasing concentration than predicted by the modified effective field model. In contrast to the MEP model (and not only it), the coefficient of the quadratic term in the expansion of the initial susceptibility in the Langevin susceptibility series turned out to be significantly less than $1/3$. Thus, to describe the properties of magnetic fluids stabilized with a double layer of surfactants, the construction of new theories of dipole-dipole interaction of particles is required.

Keywords: magnetic fluid, double layer of surfactant, viscosity, magnetic susceptibility, interparticle interaction

УДК 546.05:546.06

МИКРОФЛЮИДНЫЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА И ЕГО СРАВНЕНИЕ С СИНТЕЗОМ В ОБЪЕМНОМ РЕАКТОРЕ

©2024 г. А. И. Никифоров^{1, 2}, Е. О. Лазарева^{1, 2}, Е. В. Едемская^{1, 2},
В. Г. Семенов⁴, К. Г. Гареев^{1, 2}, Д. В. Королев^{1, 3, *}

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение “Национальный медицинский исследовательский центр им. В. А. Алмазова” Минздрава России, пр. Пархоменко, д. 15, лит. Б, Санкт-Петербург, 194156 Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ” им. В.И. Ульянова (Ленина)”, ул. Профессора Попова, д. 5, лит. Ф, Санкт-Петербург, 197022 Россия

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Первый Санкт-Петербургский государственный медицинский университет им. И.П. Павлова” Минздрава России, ул. Льва Толстого, д. 6-8, Санкт-Петербург, 197022 Россия

⁴Институт химии, Санкт-Петербургский государственный Университет, Университетский пр., д. 26, Петергоф, Санкт-Петербург, 198504 Россия

*e-mail: dimon@cardioprotect.spb.ru

Поступила в редакцию 28.04.2024 г.

После доработки 28.05.2024 г.

Принята к публикации 28.05.2024 г.

В работе рассматривается синтез наночастиц магнетита микрофлюидным способом. Были исследованы основные характеристики полученных наночастиц, включая химический состав, распределение по размеру, удельный магнитный момент насыщения и коэрцитивную силу. Для оценки возможности использования наночастиц в медико-биологических целях была рассчитана гемолитическая активность суспензии наночастиц магнетита.

Ключевые слова: оксиды железа, магнетит, маггемит, наночастицы, микрофлюидный синтез

DOI: 10.31857/S0023291224040062 **EDN:** BZYRZF

ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы (НЧ) могут выступать в качестве носителей для адресной доставки лекарств [1]. При этом доставлять можно как терапевтические, так и диагностические агенты [2]. Наноразмерные носители для доставки лекарств улучшают терапевтическую эффективность и минимизируют побочные эффекты, позволяют разрабатывать новые классы терапевтических средств, которые ранее считались недоступными в практической реализации [3]. В последние два десятилетия в качестве перспективной технологии для производства наноматериалов с точно контролируемыми свойствами в большом масштабе рассматривается непрерывный (поточный) синтез с использованием вместо объемных реакторов (ОР) микрореакторов на основе микрофлюидных чипов (МФЧ) [4, 5]. Подходы микрофлюидики используются в биологическом анализе, химическом синтезе, тканевой инженерии, создании коллоидов и инкапсуляции

клеток [6]. К отдельному классу МФЧ, которые в сочетании с нанотехнологиями могут в будущем заменить традиционные подходы к синтезу наноматериалов, относятся “лаборатории-на-чипе” (ЛНЧ) [7]. ЛНЧ позволяет реализовать в рамках единой платформы и синтез, и анализ получаемых НЧ в непрерывном режиме [8]. НЧ, полученные с применением микрофлюидного синтеза, нашли применение в таких областях, как медицина [9], электроника [10], косметология [11], солнечная энергетика [12] и другие.

Для промышленного производства МФЧ традиционно используются кремний, кварц и стекло из-за их термостабильности и совместимости с агрессивными растворителями. Для изготовления МФЧ широко используются методы “мягкой” и фотолитографии [13]. Одним из часто используемых в лабораторных исследованиях материалов является полидиметилсилоксан (ПДМС). ПДМС представляет собой эластомер с физиологической

инертностью, хорошей стойкостью к биodeградации, биосовместимостью, химической стабильностью, хорошими механическими свойствами, оптической прозрачностью и простотой изготовления путем формования реплик [14–18]. Благодаря этим характеристикам ПДМС нашел широкое применение в микронасосах [19], обработке поверхностей катетеров [20], повязках и бинтах [21], микроклапанах [22], оптических системах [23], в лабораторных исследованиях *in vitro* [8]. Более того, технология “мягкой” литографии привела к использованию ПДМС в приложениях микро-электромеханических систем и в микрожидкостных компонентах [24, 25].

Синтез НЧ микрофлюидным способом в настоящее время по-прежнему относят к сравнительно новым и перспективным [26]. Данный способ синтеза предполагает улучшенный контроль формы и размеров частиц. По своим характеристикам НЧ, полученные таким способом, могут превосходить характеристики частиц, получаемых в ОР [27], в силу ряда преимуществ:

- легкость в использовании и масштабировании, что позволяет быстро переходить от лабораторных исследований к промышленному производству, значительно сокращая время и затраты;

- высокая степень автоматизации микрофлюидных систем, что позволяет точно контролировать все аспекты процесса и ведет к повышению качества продукции и уменьшению человеческого фактора;

- реакторы обеспечивают идеальное смешивание реагентов и эффективный теплообмен, что критически важно для многих химических процессов. Это обеспечивает равномерность реакций и предотвращает образование нежелательных побочных продуктов.

Целью работы являлись микрофлюидный синтез магнитных наночастиц (МНЧ) для биомедицинского применения и сравнение их характеристик с МНЧ, получаемыми с использованием ОР.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалы

При синтезе МНЧ использовали железо сернокислое (II) 7-водное ЧДА, железо сернокислое (III) 9-водное ЧДА, аммоний щавелевокислый

1-водный ХЧ, аммиак водный ЧДА (Ленреактив, РФ).

Для заливки МФЧ использовался Sylgard 184 Silicone Elastomer Kit (Dow Europe GmbH C/O Dow Silicones, Германия).

Синтез МНЧ в объемном реакторе

В основе способа синтеза МНЧ лежит метод осаждения из сульфатных электролитов железа II и III разбавленным раствором аммиака в присутствии оксалата аммония [28].

Синтез МНЧ отработывался традиционным методом в химическом стакане объемом 250 мл при постоянном перемешивании магнитной мешалкой. К раствору, содержащему смесь сульфатов железа (II), железа (III) и оксалата аммония в мольном соотношении 2 : 1 : 0.1 и объемом 100 мл, при постоянном перемешивании со скоростью 200 мин⁻¹, подавали раствор аммиака с водой в соотношении 1 : 1 со скоростью 1.5 мл/мин. Предварительно и на протяжении всего синтеза раствор барботировался сухим азотом для вытеснения растворенного кислорода. Синтез проводили до фиксации насыщенно черной окраски и установления значения pH = 8–8.5. Затем продукт промывали пятикратно дистиллированной водой с магнитной сепарацией.

Изготовление микрофлюидных чипов

МФЧ на основе ПДМС изготавливались при помощи методов мягкой литографии. Для этого сначала смешивалась база ПДМС с отвердителем в массовом соотношении 10 : 1 и заливалась в мастер-форму, изготовленную из кремния методом фотолитографии, с макромасштабным рисунком. Для удаления пузырьков воздуха использовалось устройство дегазации на основе вакуумного наноса и эксикатора. Дегазированный ПДМС помещали в печь для отверждения на 4 ч при 60°C. Отвержденная реплика из ПДМС удалялась с подложки при помощи острого лезвия. Герметизацию реплики из ПДМС со стеклянной пластиной проводили в плазме воздействием токов высокой частоты [29]. После этого МФЧ был готов к работе. В данном виде он достаточно давно используется в микрофлюидных исследованиях и хорошо отработан [30, 31–33].

Мастер-форма для данной топологии была изготовлена в СПб АУ РАН.

Исследование физико-химических свойств полученных магнитных наночастиц

Морфология МНЧ изучалась методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) при помощи прибора HT7800 (Hitachi, Япония). Были использованы подложки Nickel Grids Formvar Support Films 200 Mesh (Zongjingkei Technology, Китай).

Содержание кристаллических фаз в образцах исследовалось на автоматическом порошковом дифрактометре D2Phaser (Bruker, США), излучение рентгеновской трубки — $\text{CuK}_{\alpha 1+2}$, режим работы трубки 30 кВ/10 мА, позиционно-чувствительный детектор, геометрия на отражение, схема фокусировки Брегг–Брентано, $T = 25^\circ\text{C}$, атмосфера — воздух.

Идентификация фаз проводилась в программном комплексе PDXL-2 (Rigaku, Япония) с использованием базы порошковых дифракционных данных Powder Diffraction File (PDF-2, International Center for Diffraction Data, 2011).

Количественное содержание фаз в образцах исследовалось методом спектроскопии ядерного гамма-резонанса (ЯГР, или мессбауэровская спектроскопия). Измерения были проведены на мессбауэровском спектрометре фирмы WISSEL (Германия), работающем в режиме постоянных ускорений при комнатной температуре. В качестве источника был использован изотоп ^{57}Co в матрице родия.

Статические магнитные свойства МНЧ изучались с помощью вибрационного магнитометра Lake Shore 7410 (Lake Shore Cryotronics Inc., США) в воздушной среде при стандартной температуре.

Распределение частиц по размерам изучали в водной среде при помощи метода динамического рассеяния света (ДРС) с помощью прибора Zetasizer Ultra (Malvern Instruments, Великобритания). Использовали следующие параметры прибора: время накопления корреляционной функции составляло — 120 с, распределение по размерам измерялось с тройной повторностью, температура образца составляла 25°C , метод анализа — General Purpose. Дополнительные настройки были выставлены по умолчанию. Обеспыливание коллоидного раствора не проводилось. За средний гидродинамический размер принималось значение Z-average, которое рассчитывалось по первичным данным Size Distribution Intensity.

Исследование гемолитической активности полученных суспензий наночастиц

Гемолитическая активность суспензии МНЧ, полученных микрофлюидным способом, изучалась в цельной крови двух здоровых доноров (кровь донора № 1; кровь донора № 2). Исследовались концентрации МНЧ $C = 2; 1; 0.5; 0.25$ мг/мл. По 0.5 мл каждого из четырех тестируемых образцов МНЧ инкубировали по отдельности с равным объемом крови от каждого из доноров в течение 1, 2, 4 и 24 ч в биологическом термостате при 37°C . Готовили холостые образцы; добавляли дистиллированную воду в качестве положительного контроля (ПК) и физиологический раствор в качестве отрицательного контроля (НК). После инкубации образцы центрифугировали в течение 20 мин при скорости вращения ротора 2000 мин^{-1} .

Гемолитическую активность оценивали по коэффициенту гемолиза, который определяли спектрофотометрически на приборе Unico 2802 (Unico Sys, США) по оптической плотности образцов на длине волны 415 нм, соответствующей полосе поглощения оксигемоглобина. Для измерения оптической плотности 200 мкл пробы доводили до 6 мл физиологическим раствором.

Гемолитическая активность рассчитывалась по следующей формуле:

$$\text{КГ} = \frac{\text{О} - \text{НК}}{\text{ПК} - \text{НК}} \times 100\%,$$

где О — измеренная оптическая плотность образца, НК — отрицательный контроль (0% гемолиза холостого образца), а ПК — положительный контроль (100% гемолиз холостого образца).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ*Микрофлюидный синтез наночастиц*

За основу была взята химическая реакция осаждения магнетита из сульфатов железа (II) и (III) гидроксидом аммония (рис. 1а). Экспериментально установлено, что при достижении значения $\text{pH} = 8\text{--}9$ происходит образование кристаллитов размером 15–20 нм. Для увеличения буферной емкости используется аммоний шавелевокислый. Это связано с величиной произведения растворимости оксидов железа (II) и (III). Выбор реактивов был продиктован простотой отмывки от сульфат-ионов и аммиака. Установка, использованная для микрофлюидного

синтеза, работала на принципе вытеснения реагентов из пробирок Эппендорфа под действием повышенного регулируемого давления. Для этого были предусмотрены прецизионные регуляторы давления ITV0010-2ML (3–6, SMC Corporation, Япония), которые управлялись микроконтроллером Arduino Nano (12, Arduino, Италия) в зависимости от сигналов датчиков давления MPX5050GP (7–10, Freescale Semiconductor, США). Исходным источником давления служил безмасляный компрессор (1), давление которого контролировалось входным датчиком давления MPX5700 (2, Freescale Semiconductor, США). Реагенты подавались в МФЧ (11). Протекание реакции контролировали при помощи микроскопа со встроенной видеокамерой (13). Видеокамера и микроконтроллер управлялись персональным компьютером (14).

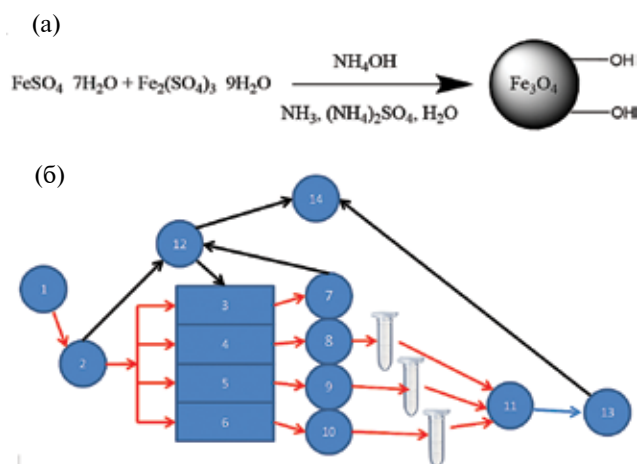


Рис. 1. Микрофлюидный синтез МНЧ. Схема синтеза МНЧ (а) и экспериментальная установка (б): безмасляный компрессор (1), входной датчик давления (2), регуляторы давления в каналах дозатора (3–6); выходные датчики давления в каналах (7–10), микрофлюидный чип (11); микроконтроллер (12); микроскоп (13); персональный компьютер (14).

Применение способа регулирования скорости подачи реагентов методом вытеснения под давлением обусловлено масштабируемостью процесса. В отличие от шприцевых дозаторов, обеспечивающих периодическую подачу, метод вытеснения давления может обеспечить непрерывность процесса.

Топологии, обычно используемые в капельной микрофлюидике, представляют собой разветвляющиеся каналы с несколькими перекрестиями.

В работе использовалась топология, показанная на рис. 2в. Топология представляла собой два контура с двумя перекрестиями, тремя портами подачи

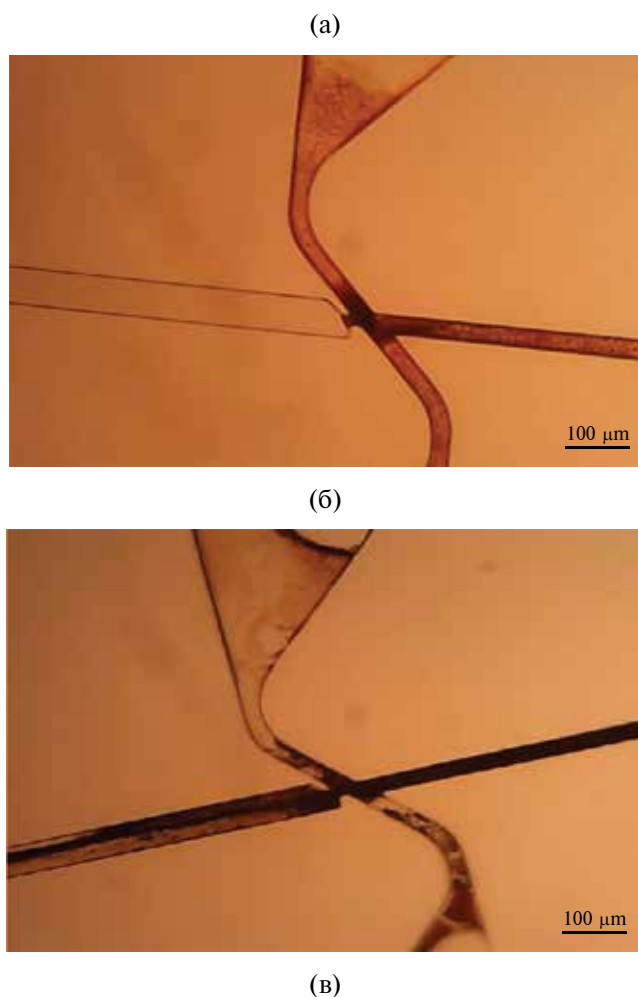


Рис. 2. МФЧ с Т-образной топологией при синтезе МНЧ: первоначальное загрязнение (а), полное заполнение (б), рабочая топология (в).

реагентов и одним портом удаления продуктов реакции. Ширина и высота каналов в зоне смешения составляла 50 мкм. Сначала с помощью устройства дозирования раствор сульфатов железа (II), железа (III) и оксалата аммония в заданной концентрации непрерывно подавался в порт 3. Одновременно с этим в порт 1 подавался раствор гидрата аммиака. Дополнительный порт 2 использовался при необходимости подачи поверхностно-активных веществ (ПАВ). Первоначально продукты реакции удалялись из порта 5.

Было установлено, что МНЧ в ходе проведения химической реакции оседают на стенках канала, создавая агрегаты, что в узком проходе апертуры приводит к закупориванию канала и сильно затрудняет протекание потоков (рис. 2а). Увеличивая давление, преодолеть закупоривание канала возможно, но в конечном итоге вся его поверхность загрязняется, и проведение синтеза становится невозможным (рис. 2б). Не решает проблему и добавление различных ПАВ (были исследованы добавки Tween 80, ПЭГ 400 и Ecosurf SA-9 в различных количествах). Поэтому было принято решение доработать топологию МФЧ, чтобы устранить проблему закупоривания. Сделано это было путем смещения порта удаления продуктов реакции таким образом, чтобы они удалялись непосредственно из перекрестия, в котором проходила химическая реакция (рис. 2в, порт 4).

Экспериментально установлено, что синтез идет при давлении подачи смеси сульфатов железа (II), (III), оксалат аммония 12 кПа и гидроксида аммония 10 кПа.

Исследование физико-химических свойств полученных магнитных наночастиц

Изучение морфологии образцов ПЭМ (рис. 3а) для МНЧ, полученных при помощи МФЧ и в ОР, позволило сделать вывод о приблизительно одинаковых результатах. Образцы состоят из сферических НЧ с размером кристаллитов 15–20 нм и более мелких игольчатых кристаллов, которые, согласно данным рентгенофазового анализа (РФА, рис. 3в–г), состоят из магнетита (маггемита) и гетита соответственно.

Анализ распределения частиц по размерам методом ДРС показал, что оба образца в водных растворах образуют агрегаты (рис. 3б). При проведении синтеза в ОР образуются частицы двух фракций со средними размерами 135 и 420 нм с

индексом полидисперсности 0.356. Микрофлюидный способ синтеза обеспечивает получение МНЧ с одномодальным распределением по размеру и со средним размером агрегатов 190 нм. Индекс полидисперсности составил 0.255.

Для определения фазового состава дополнительно к методу РФА был применен метод спектроскопии ЯГР.

РФА показал в обоих образцах наличие магнетита (маггемита) и гетита. Причем в образце, полученном с использованием ОР, присутствует наибольшее количество различных рефлексов гетита (рис. 3в). В образце, полученном в МФЧ, напротив, присутствует наибольшее количество рефлексов магнетита и/или маггемита (рис. 3г). Согласно базе данных Powder Diffraction File, появление гало в малоугловой области образца ОР связано с образованием соединения $\text{Fe}_2\text{O}(\text{OH})_3(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$. По-видимому, это связано со значительно более длительным процессом синтеза по сравнению с МФЧ (порядка 10 мин) и тем фактом, что железо является катализатором окисления аммиака до оксидов азота. Различить между собой фазы этих оксидов железа, имеющих кристаллическую решетку типа шпинели, только по данным РФА без дополнительных методов анализа не всегда возможно [34]. Для количественного определения этих фаз был проведен анализ образцов методом спектроскопии ЯГР (мессбауэровской спектроскопии).

С помощью мессбауэровской спектроскопии на поглощение было изучено образование железосодержащих фаз в синтезированных частицах. Для частиц размерами порядка нескольких нанометров, как правило, невозможно использовать метод РФА из-за сильного уширения дифракционных линий, при этом мессбауэровская спектроскопия на изотопе ^{57}Fe является одним из наиболее информативных методов. В табл. 1 приведены результаты обработки экспериментальных спектров измеренных образцов (рис. 4), а также для сравнения параметров кристаллического магнетита, спектр которого приведен на рис. 4а.

Из анализа спектров синтезированных образцов можно сделать вывод, что в спектрах присутствует парамагнитная компонента (в таблице выделена серым фоном). По параметрам изомерного химического сдвига и величине квадрупольного расщепления можно уверенно сказать, что эта компонента соответствует атомам железа в фазе $\beta\text{-FeOOH}$. Разница только в том, что доля

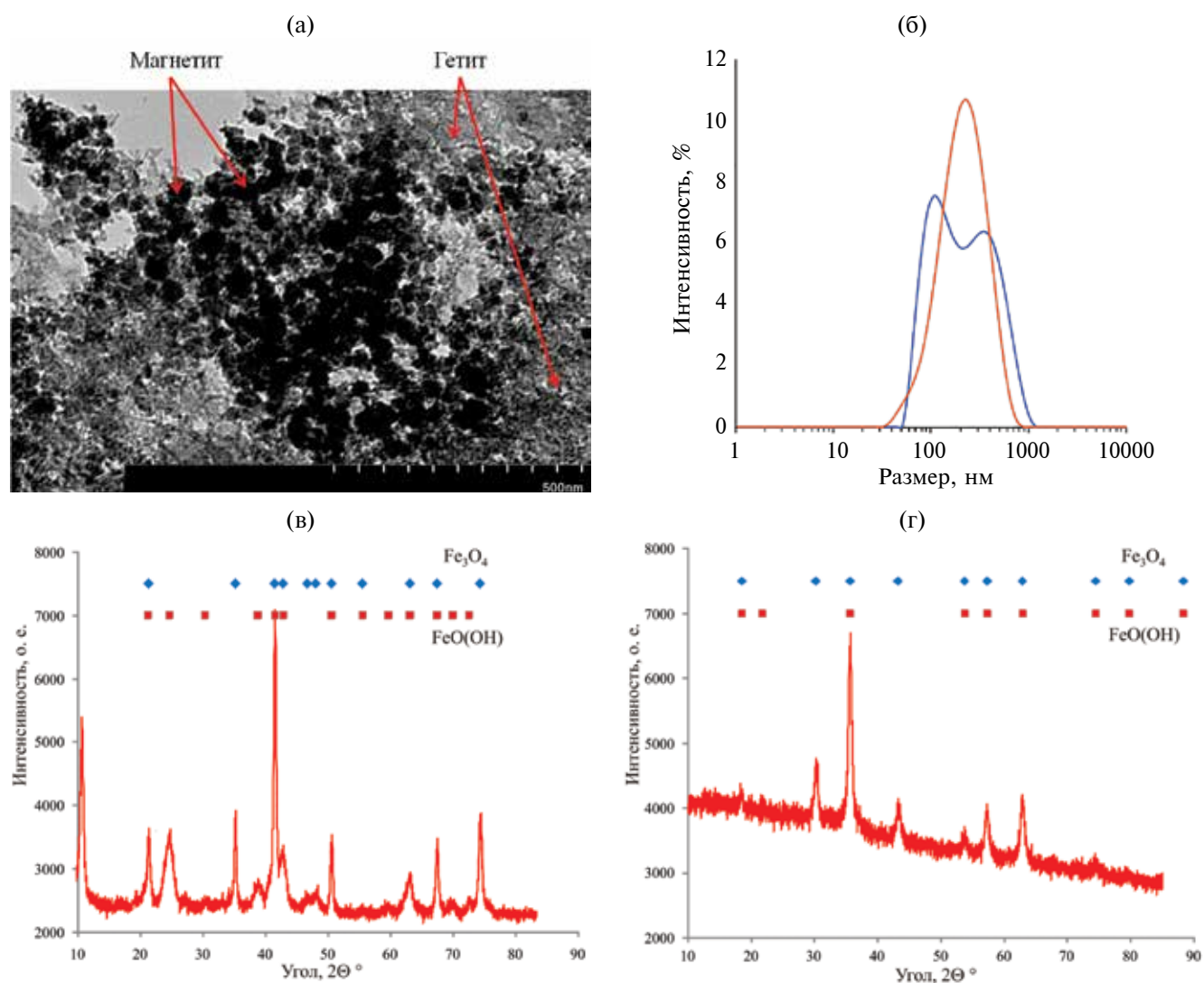


Рис. 3. Морфология и состав МНЧ: ПЭМ-изображения образца МНЧ (а), распределение МНЧ по размерам (б), рентгеновские дифрактограммы образцов МНЧ (в, г), полученные в ОР (в), полученные в МФЧ (г).

этой фазы в образце, полученном в ОР, больше чем в два раза по сравнению с образцом, полученным в МФЧ. Важно отметить, что эта парамагнитная фаза никак не влияет на магнитные свойства синтезированных частиц. Что касается железосодержащих фаз, находящихся в магнитоупорядоченном состоянии, то их доля в образце МФЧ, по-видимому, намного больше. Наличие магнитных подспектров свидетельствует о существовании двух магнитных подрешеток, характерных для магнетита, при этом величины эффективного магнитного поля сверхтонкого взаимодействия H_{eff} несколько занижены. Такое уменьшение поля характерно для наночастиц магнетита. Увеличенные ширины линий

магнитных подспектров для всех образцов свидетельствуют о больших вариациях в локальных окружениях атомов железа и характерны для наноразмерных объектов, а также свидетельствуют о возможном наличии суперпарамагнитной релаксации. Для выяснения причин такого поведения, были проведены дополнительные измерения этих образцов в присутствии постоянного внешнего продольного магнитного поля, создающего индукцию $B = 0.17$ Тл. Однородность магнитного поля в области образца определялась конструкцией магнита и не превышала 5%. Такое магнитное поле должно привести не только к стабилизации магнитного момента частиц, но и исключить влияние суперпарамагнетизма.

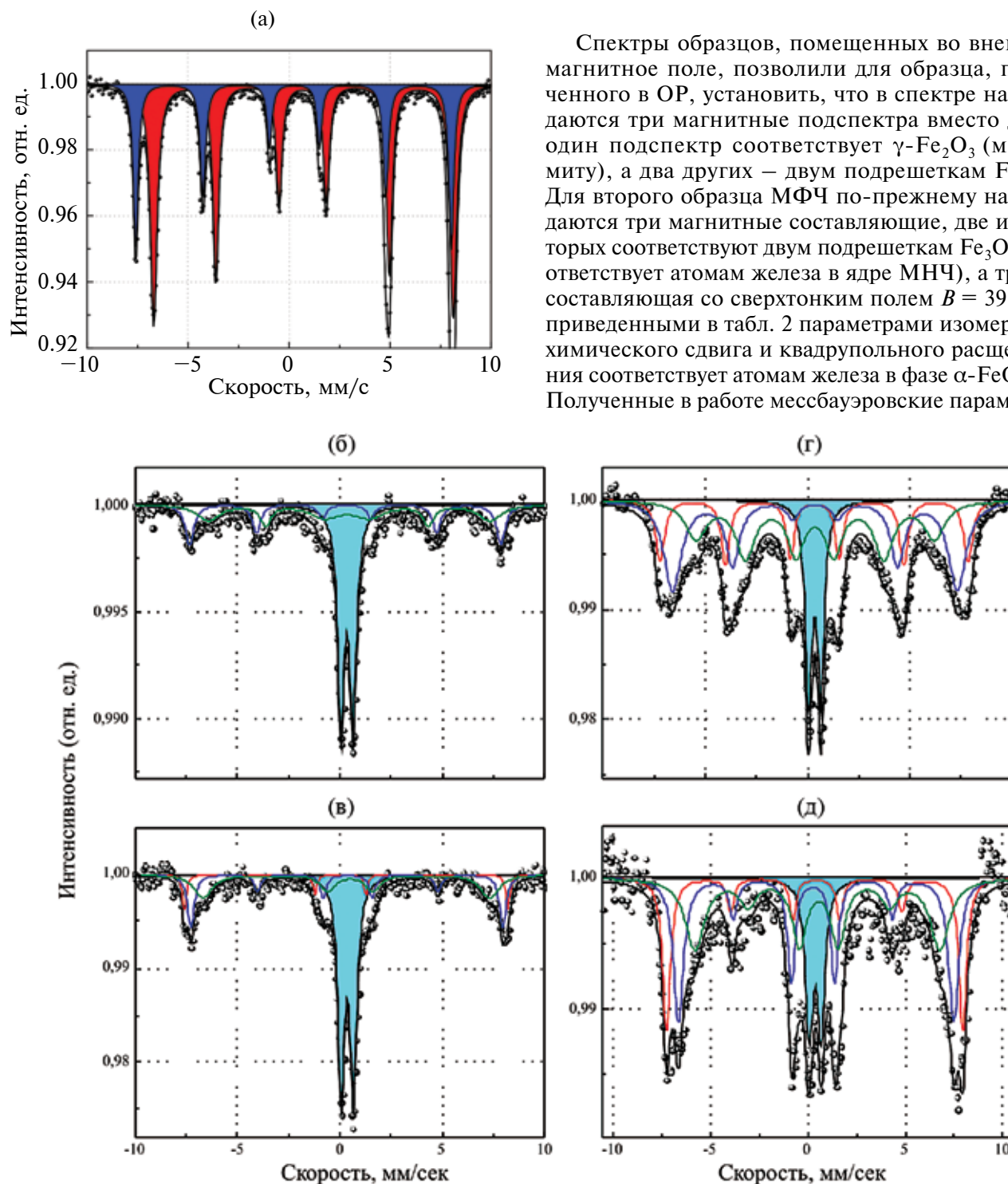


Рис. 4. Спектры ЯГР: кристаллический магнетит (а), МНЧ, полученные в ОР (б, в), МНЧ, полученные в МФЧ (г, д), измерения в магнитном поле (в, д), парамагнитная составляющая (■).

Уменьшение величин второй и пятой линий в магнитных подспектрах за счет внешнего магнитного поля характеризует возникновение наведенной магнитокристаллической анизотропии частиц.

Спектры образцов, помещенных во внешнее магнитное поле, позволили для образца, полученного в ОР, установить, что в спектре наблюдаются три магнитные подспектра вместо двух: один подспектр соответствует $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (маггемиту), а два других — двум подрешеткам Fe_3O_4 . Для второго образца МФЧ по-прежнему наблюдаются три магнитные составляющие, две из которых соответствуют двум подрешеткам Fe_3O_4 (соответствует атомам железа в ядре МНЧ), а третья составляющая со сверхтонким полем $B = 39$ Тл и приведенными в табл. 2 параметрами изомерного химического сдвига и квадрупольного расщепления соответствует атомам железа в фазе $\alpha\text{-FeOOH}$. Полученные в работе мессбауэровские параметры

железосодержащих фаз хорошо согласуются с литературными данными [35]. Причины заниженных значений химического сдвига для октаэдрических позиций железа в наноразмерных частицах магнетита были подробно рассмотрены в работе

Таблица 1. Результаты обработки экспериментальных спектров образцов

Образец	№ подспектра	IS ± 0.02 (мм/сек)	QS ± 0.03 (мм/сек)	H_{eff} ± 0.2 (Тл)	A ± 0.1 (%)
ОР	I (β -FeOOH)	0.35	0.61	—	49.3
	II (Fe_3O_4 -А)	0.27	0.03	47.2	19.7
	III (Fe_3O_4 -В)	0.40	−0.10	43.2	31.0
МФЧ	I (β -FeOOH)	0.35	0.56	—	15.4
	II (Fe_3O_4 -А)	0.33	0.03	46.7	18.9
	III (Fe_3O_4 -В)	0.37	0.01	43.2	32.7
	IV (α -FeOOH)	0.36	−0.02	36.2	33.0
Fe_3O_4	I (Fe_3O_4 -А)	0.24	0.04	48.5	33.9
	II (Fe_3O_4 -В)	0.69	−0.04	46.1	66.1

Таблица 2. Результаты обработки экспериментальных спектров образцов в присутствии постоянного внешнего продольного магнитного поля индукцией $B = 0.17$ Тл

Образец	№ подспектра	IS ± 0.02 (мм/сек)	QS ± 0.03 (мм/сек)	H_{eff} ± 0.2 (Тл)	A ± 0.1 (%)
ОР+ магнитное поле	I (β -FeOOH)	0.37	0.60	—	47.4
	II (γ - Fe_2O_3)	0.16	−0.28	49.1	7.8
	III (Fe_3O_4 -А)	0.36	0.04	47.3	20.9
	IV (Fe_3O_4 -В)	0.41	0.18	43.5	23.9
МФЧ +магнитное поле	I (β -FeOOH)	0.39	0.61	—	13.8
	II (Fe_3O_4 -А)	0.40	0.08	47.2	21.0
	III (Fe_3O_4 -В)	0.35	−0.16	43.9	31.8
	IV (α -FeOOH)	0.53	0.07	39.0	33.4

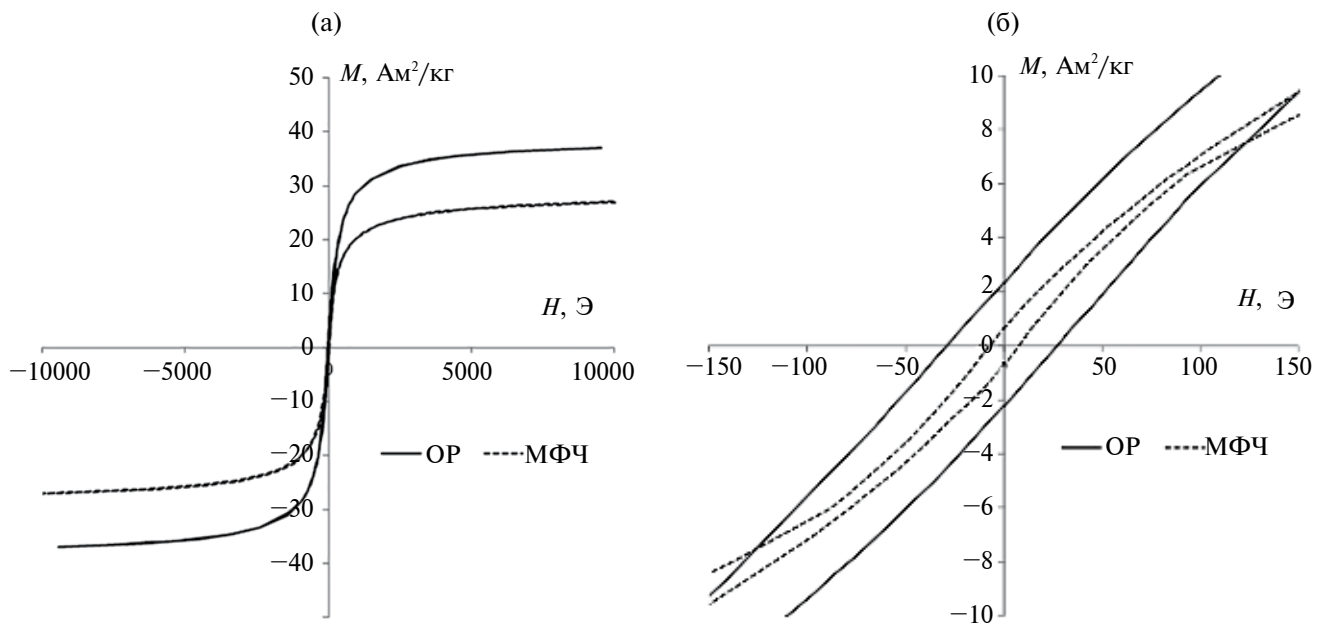


Рис. 5. Статическая кривая перемангничивания МНЧ: зависимость удельного магнитного момента (M) от величины поля (H); общий вид (а) и в области слабых полей (б)

[36], где автор объясняет это уменьшением доли Fe^{2+} в этой позиции.

Результаты исследования образцов методом вибрационной магнитометрии приведены на рис. 5. Сравнение МНЧ двух типов показало, что при синтезе в МФЧ удельный магнитный момент насыщения ниже ($27 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$), чем при синтезе в ОР ($37 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$). Возможно, это связано с тем, что частицы, полученные микрофлюидным способом, состоят в основном из смеси магнетита и маггемита, тогда как МНЧ, полученные с использованием ОР, содержат преимущественно стехиометричный магнетит, удельный магнитный момент насыщения которого составляет $92\text{--}94 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$, что на $12\text{--}20 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ выше, чем у маггемита [37]. В обоих случаях значение удельного магнитного момента насыщения достаточно для реализации магнитоуправляемой доставки. Так, например, намагниченность насыщения магнитных жидкостей лежит в диапазоне $10\text{--}12 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ [38]. Коэрцитивная сила образцов составила $\sim 10 \text{ Э}$ в случае синтеза в МФЧ и $\sim 30 \text{ Э}$ в случае синтеза в ОР, что выше характерных значений для МНЧ на основе оксидов железа при таких размерах кристаллитов [28]. Одним из возможных вариантов объяснения этих результатов, если опираться на более ранние работы авторов по МНЧ $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{--SiO}_2$ [34, 39], может быть влияние магнитостатического взаимодействия между отдельными МНЧ внутри агрегатов. Это предположение согласуется с данными о формировании агрегатов, полученными методом ДРС, и не противоречит наличию МНЧ в парамагнитном (или суперпарамагнитном) состоянии согласно данным спектроскопии ЯГР. Иным возможным объяснением более высоких значений

коэрцитивной силы могло бы быть влияние фазы с малым магнитным моментом насыщения, но существенной коэрцитивностью (например, гематита), но согласно данным РФА и спектроскопии ЯГР, а также исходя из ранее полученных авторами результатов (см., например, [34, 39]) и литературных данных [37], такие фазы в составе МНЧ отсутствуют.

Сравнение результатов синтеза в микрофлюидном чипе и в объемном реакторе

Сравнение результатов синтеза МНЧ в МФЧ и в ОР [28] показало, что размер получаемых кристаллитов приблизительно одинаков (табл. 3). При этом исследование среднего гидродинамического диаметра (рис. 3б) показало, что при микрофлюидном синтезе получают отдельные МНЧ, состоящие из нескольких кристаллитов. При синтезе в ОР формируются агрегаты, средний размер которых может быть различен, а распределение по размеру мультимодально. По данным РФА (рис. 3в, 3г), состав получился идентичным: кристаллические фазы представлены магнетитом (и/или маггемитом) и FeOON (в форме гетита и/или акагенита). Дифрактограмма для МНЧ, полученных в МФЧ, характеризуется более высоким уровнем фонового сигнала, что может быть обусловлено большей долей аморфной фазы в составе частиц [39]. Исследования методом спектроскопии ЯГР (рис. 4) показали близкий состав МНЧ, полученных разными способами. Доля магнетита в обоих случаях близка к 50%, остальная фаза — парамагнитная (гетит и/или акагенит). То, что удельный магнитный момент насыщения существенно больше у МНЧ, полученных в ОР, при меньшей доле ферримагнитной фазы (магнетита)

Таблица 3. Сравнительная характеристика МНЧ, полученных разными способами

Характеристика	МФЧ	ОР
Размер кристаллитов, нм	15 ± 5	15 ± 5
Средний гидродинамический диаметр, нм	190	135/420
Состав по РФА	Магнетит (маггемит) и FeOON (гетит и/или акагенит)	Магнетит (маггемит) и FeOON (гетит и/или акагенит)
Состав по спектроскопии ЯГР	Парамагнитная составляющая — 48.4% Fe_3O_4 — 51.6%	Парамагнитная составляющая — 49.3% Fe_3O_4 — 50.7%
Удельный магнитный момент насыщения, $\text{А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$	27.0	37.0
Коэрцитивная сила, Э	10.0	30.0

в составе частиц, не противоречит данным спектроскопии ЯГР, так как парамагнитный дублет может свидетельствовать и о МНЧ в суперпарамагнитном состоянии, как было ранее показано в наших экспериментах [34]. Предположение о вкладе частиц в суперпарамагнитном состоянии также не противоречит наличию меньшей по размеру фракции МНЧ согласно данным ДРС для частиц, полученных в ОР.

Из этого можно сделать вывод, что получаемые микрофлюидным способом МНЧ более однородны по размеру и химическому составу.

Исследование гемолитической активности полученных суспензий наночастиц

Поскольку согласно ранее полученным результатам МНЧ, синтезированные с использованием

ОР, гемолитической активностью не обладают [28], исследовалась гемолитическая активность МНЧ, синтезированных в МФЧ. Результаты измерения и расчета гемолитической активности приведены в табл. 4. Как и МНЧ, синтезированные с использованием ОР, частицы, полученные в МФЧ, не обладают выраженной гемолитической активностью, то есть являются гемосовместимыми и могут применяться в биомедицине для доставки лекарств, гипертермии опухолей и других задач.

В некоторых случаях были получены отрицательные значения коэффициента гемолиза. Это можно объяснить тем, что в отрицательном контроле, как и в крови, содержится некоторое количество свободного гемоглобина, а синтезированные МНЧ способны его адсорбировать. Этот факт может быть использован на практике.

Таблица 4. Интенсивность поглощения образцами разных концентраций

Время, ч	Объем крови, мл	Объем раствора, мл	Концентрация МНЧ, мг/мл	Интенсивность поглощения на длине волны 415 нм		Коэффициент гемолиза, %	
				Донор 1	Донор 2	Донор 1	Донор 2
1	0.5	0.5	0.25	0.0637	0.0171	−0.62	−1.53
	0.5	0.5	0.5	0.0326	0.0833	−1.33	−0.03
	0.5	0.5	1	0.0368	0.0592	−1.23	−0.58
	0.5	0.5	2	0.0693	0.0924	−0.50	0.17
	0.5	0.5	0 (ФР)	0.0912	0.0848	0	0
	0.5	0.5	0 (вода)	4.4966	4.496	100	100
2	0.5	0.5	0.25	0.0441	0.0553	−1.46	−0.08
	0.5	0.5	0.5	0.0491	0.0994	−1.35	0.91
	0.5	0.5	1	0.0878	0.0643	−0.47	0.12
	0.5	0.5	2	0.0773	0.1082	−0.71	1.11
	0.5	0.5	0 (ФР)	0.1083	0.059	0	0
	0.5	0.5	0 (вода)	4.496	4.496	100	100
4	0.5	0.5	0.25	0.0887	0.0504	−0.49	−0.53
	0.5	0.5	0.5	0.0728	0.0707	−0.85	−0.07
	0.5	0.5	1	0.1020	0.0369	−0.18	−0.84
	0.5	0.5	2	0.0756	0.0523	−0.78	−0.49
	0.5	0.5	0 (ФР)	0.1100	0.0739	0	0
	0.5	0.5	0 (вода)	4.4974	4.4974	100	100
24	0.5	0.5	0.25	0.0662	0.0770	−0.77	−0.02
	0.5	0.5	0.5	0.0453	0.0583	−1.25	−0.44
	0.5	0.5	1	0.0625	0.0544	−0.86	−0.53
	0.5	0.5	2	0.1037	0.0969	0.08	0.43
	0.5	0.5	0 (ФР)	0.1001	0.0778	0	0
	0.5	0.5	0 (вода)	4.4956	4.4956	100	100

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнение формы, размеров, фазового состава и магнитных (гистерезисных) характеристик полученных МНЧ с результатами, описанными в публикациях по микрофлюидному синтезу подобных объектов, позволило сделать следующие выводы. Занижение намагниченности (удельного магнитного момента) насыщения может быть обусловлено выбранным соотношением между потоками осадителя (гидроксид натрия, гидроксид аммония и др.) и прекурсоров (обычно — хлоридов железа (II) и железа (III) [40, 41, 42] или комбинации хлорида железа (III) и сульфата железа (II) [41, 42]), а также температурой процесса [43]. Значение коэрцитивной силы полученных МНЧ завышено относительно характерных значений для кристаллитов оксида железа размерами порядка 10–20 нм. Так как фазы с малым удельным магнитным моментом и высокой коэрцитивностью в составе МНЧ отсутствуют, это может быть обусловлено магнитостатическим взаимодействием между собой отдельных кристаллитов оксида железа. Экспериментально установлено, что в идентичных условиях синтез МНЧ в микрофлюидном реакторе обеспечивает лучшие однородность по размерам и магнитные характеристики, чем синтез в ОР [40]. При этом средний размер частиц может варьироваться в более широком диапазоне — от единиц [44] до десятков [43] нанометров, и во многом определяется значением pH в реакционной среде [41]. Таким образом, можно сделать предположение о необходимости обеспечения контроля в реальном времени температуры процесса, pH реакционной среды и состава газовой среды в условиях масштабируемого микрофлюидного синтеза [42], подобных достигнутым ранее при проведении синтеза МНЧ в ОР.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 24-25-00056).

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Park K. Facing the truth about nanotechnology in drug delivery // *ACS Nano*. 2013. V. 7. № 9. P. 7442–7447. <https://doi.org/10.1021/nn404501g>
2. Liu D., Zhang H., Fontana F. et al. Current developments and applications of microfluidic technology toward clinical translation of nanomedicines // *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2018. V. 128. P. 54–83. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2017.08.003>
3. Juliano R. Nanomedicine: Is the wave cresting? // *Nat. Rev. Drug Discov.* 2013. V. 12. № 3. P. 171–172. <https://doi.org/10.1038/nrd3958>
4. Liu D., Zhang H., Fontana F. et al. Microfluidic-assisted fabrication of carriers for controlled drug delivery // *Lab. Chip*. 2017. V. 17. № 11. P. 1856–1883. <https://doi.org/10.1039/c7lc00242d>
5. Makarshin L.L., Pai Z.P., Parmon V.N. Microchannel systems for fine organic synthesis // *Russ. Chem. Rev.* 2016. V. 85. № 2. P. 139–155. <https://doi.org/10.1070/RCR4484>
6. Martins J.P., Torrieri G., Santos H.A. The importance of microfluidics for the preparation of nanoparticles as advanced drug delivery systems // *Expert Opin Drug Deliv.* 2018. V. 15. № 5. P. 469–479. <https://doi.org/10.1080/17425247.2018.1446936>
7. Song Y., Holmes J., Kumar C.S. Microfluidic synthesis of nanomaterials // *Small*. 2008. V. 4. № 6. P. 698–711. <https://doi.org/10.1002/smll.200701029>
8. Gonçalves I.M., Carvalho V., Rodrigues R.O. et al. Organ-on-a-Chip Platforms for Drug Screening and delivery in tumor cells: A systematic review // *Cancers*. 2022. V. 14. № 4. P. 935. <https://doi.org/10.3390/cancers14040935>
9. El-Housiny S., Shams Eldeen M.A., El-Attar Y.A. et al. Fluconazole-loaded solid lipid nanoparticles topical gel for treatment of pityriasis versicolor: formulation and clinical study // *Drug Deliv.* 2018. V. 25. № 1. P. 78–90. <https://doi.org/10.1080/10717544.2017.1413444>
10. Millstone J.E., Kavulak D.F., Woo C.H. et al. Synthesis, properties, and electronic applications of size-controlled poly(3-hexylthiophene) nanoparticles // *Langmuir*. 2010. V. 26. № 16. P. 13056–13061. <https://doi.org/10.1021/la1022938>
11. Arroyo G.V., Madrid A.T., Gavilanes A.F. et al. Green synthesis of silver nanoparticles for application in cosmetics // *J. Environ. Sci. Health. Part A*. 2020. V. 55. № 11. P. 1304–1320. <https://doi.org/10.1080/10934529.2020.1790953>
12. Gao Y., Wu Y., Lu H. et al. CsPbBr₃ perovskite nanoparticles as additive for environmentally stable perovskite solar cells with 20.46% efficiency // *Nano Energy*. 2019. V. 59. P. 517–526. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.02.070>
13. Lin Ch.H., Lee G.B., Lin Y.H., Chang G.L. A fast prototyping process for fabrication of microfluidic

- systems on soda-lime glass // *J. Micromech. Microeng.* 2000. V. 11. P. 726.
<https://doi.org/10.1088/0960-1317/11/6/316>
14. *van Poll M.L., Zhou F., Ramstedt M. et al.* A self-assembly approach to chemical micropatterning of poly(dimethylsiloxane) // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. V. 46. № 35. P. 6634–6637.
<https://doi.org/10.1002/anie.200702286>
 15. *Berthier E., Young E.W., Beebe D.* Engineers are from PDMS-land, Biologists are from Polystyrenia // *Lab Chip.* 2012. V. 12. № 7. P. 1224–1237.
<https://doi.org/10.1039/c2lc20982a>
 16. *Merkel T.C., Bondar V.I., Nagai K. et al.* Gas sorption, diffusion, and permeation in poly(dimethylsiloxane) // *Journal of Polymer Science Part B.* 2000. V. 38. № 3. P. 415–434.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(20000201\)38:3<415::AID-POLB8>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(20000201)38:3<415::AID-POLB8>3.0.CO;2-Z)
 17. *Kuddannaya S., Bao J., Zhang Y.* Enhanced in vitro biocompatibility of chemically modified poly(dimethylsiloxane) surfaces for stable adhesion and long-term investigation of brain cerebral cortex cells // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2015. V. 7. № 45. P. 25529–25538.
<https://doi.org/10.1021/acsami.5b09032>
 18. *Cho H., Lee D., Hong S. et al.* Surface modification of ZrO_2 nanoparticles with TEOS to prepare transparent $ZrO_2@SiO_2$ -PDMS nanocomposite films with adjustable refractive indices // *Nanomaterials.* 2022. V. 12. № 14. P. 2328.
<https://doi.org/10.3390/nano12142328>
 19. *Johnston I.D., Tracey M.C., Davis J.B., Tan C. K.L.* Micro throttle pump employing displacement amplification in an elastomeric substrate // *J. Micromech. Microeng.* 2005. V. 15. P. 1831.
<https://doi.org/10.1088/0960-1317/15/10/007>
 20. *Dardouri M., Bettencourt A., Martin V. et al.* Using plasma-mediated covalent functionalization of rhamnolipids on polydimethylsiloxane towards the antimicrobial improvement of catheter surfaces // *Biomater. Adv.* 2022. V. 134. P. 112563.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2021.112563>
 21. *Kumar R., Kumar Sahani A.* Role of superhydrophobic coatings in biomedical applications // *Materials Today: Proceedings.* 2021. V. 45. P. 5655–5659.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.457>
 22. *Wu X., Kim S.H., Ji C.H., Allen M.G.* A solid hydraulically amplified piezoelectric microvalve // *J. Micromech. Microeng.* 2011. V. 21. P. 095003.
<https://doi.org/10.1088/0960-1317/21/9/095003>
 23. *Bozukova D., Pagnoulle C., Jérôme R., Jérôme C.* Polymers in modern ophthalmic implants—Historical background and recent advances // *Materials Science and Engineering: R: Reports.* 2010. V. 69. № 6. P. 63–83.
<https://doi.org/10.1016/j.mser.2010.05.002>
 24. *Chen W., Lam R. H., Fu J.* Photolithographic surface micromachining of polydimethylsiloxane (PDMS) // *Lab Chip.* 2012. V. 12. № 2. P. 391–395.
<https://doi.org/10.1039/c1lc20721k>
 25. *Weibel D.B., Diluzio W.R., Whitesides G.M.* Microfabrication meets microbiology // *Nat. Rev. Microbiol.* 2007. V. 5. № 3. P. 209–218.
<https://doi.org/10.1038/nrmicro1616>
 26. *Kulkarni M.B., Goel S.* Microfluidic devices for synthesizing nanomaterials—A review // *Nano Express.* 2020. V. 1. № 3. P. 032004.
<https://doi.org/10.1088/2632-959X/abcca6>
 27. *Kumar K., Nightingale A.M., Krishnadasan S.H. et al.* Direct synthesis of dextran-coated superparamagnetic iron oxide nanoparticles in a capillary-based droplet reactor // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. № 11. P. 4704–4708.
<https://doi.org/10.1039/c2jm30257h>
 28. *Toropova Y.G., Golovkin A.S., Malashicheva A.B. et al.* In vitro toxicity of Fe_mO_n , $Fe_mO_n-SiO_2$ composite, and $SiO_2-Fe_mO_n$ core-shell magnetic nanoparticles // *Int. J. Nanomedicine.* 2017. V. 12. P. 593–603.
<https://doi.org/10.2147/IJN.S122580>
 29. *Ivanov S., Trachevskii V., Stolyarova N., Zozulya L.A.* Plasmochemical modification of polymer surfaces // *Russian Journal of Applied Chemistry.* 2006. V. 79. P. 445–447.
<https://doi.org/10.1134/S1070427206030220>
 30. *Kim D.N.H., Kim K.T., Kim C. et al.* Soft lithography fabrication of index-matched microfluidic devices for reducing artifacts in fluorescence and quantitative phase imaging // *Microfluid. Nanofluidics.* 2018. V. 22. № 1. P. 2.
<https://doi.org/10.1007/s10404-017-2023-3>
 31. *Costa P.F., Albers H.J., Linssen J.E.A. et al.* Mimicking arterial thrombosis in a 3D-printed microfluidic in vitro vascular model based on computed tomography angiography data // *Lab Chip.* 2017. V. 17. № 16. P. 2785–2792.
<https://doi.org/10.1039/c7lc00202e>
 32. *Prabhakar A., Agrawal M., Mishra N. et al.* Cost-effective smart microfluidic device with immobilized silver nanoparticles and embedded UV-light sources for synergistic water disinfection effects // *RSC Adv.* 2020. V. 10. № 30. P. 17479–17485.
<https://doi.org/10.1039/d0ra00076k>
 33. *Lopez C., Oza G., Casanova-M. J. et al.* A Proposal to Develop a Microfluidic Platform with GMR Sensors and the Use of Magnetic Nanoparticles in Order to Detect Cancerous Cells // *Preliminary experimentation. 2019 Global Medical Engineering Physics Exchanges/ Pan American Health Care Exchanges (GMEPE/PAHCE).* Buenos Aires. Argentina. 2019. P. 1–5.
<https://doi.org/10.1109/GMEPE-PAHCE.2019.8717341>
 34. *Kharitonskii P., Kamzin A., Gareev K. et al.* Magnetic granulometry and Mössbauer spectroscopy of $Fe_mO_n-SiO_2$ colloidal nanoparticles // *J. Magn. Magn. Mater.* 2018. V. 461. P. 30–36.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.04.044>
 35. *Kuzmann E., Nagy S., Vértes A.* Critical review of analytical applications of Mössbauer spectroscopy

- illustrated by mineralogical and geological examples (IUPAC Technical Report) // *Pure and Applied Chemistry*. 2003. V. 75. № 6. P. 801–858.
<https://doi.org/10.1351/pac200375060801>
36. Суздалев И.П. Электрические и магнитные переходы в нанокластерах и наноструктурах. Москва: URSS: КРАСАНД, 2012. 474 с
37. Gareev K.G. Diversity of iron oxides: Mechanisms of formation, physical properties and applications // *Magnetochemistry*. 2023. V. 9. № 5. P. 119.
<https://doi.org/10.3390/magnetochemistry9050119>
38. Mehta R.V., Upadhyay R.V., Dasannacharya B.A. et al. Magnetic properties of laboratory synthesized magnetic fluid and their temperature dependence // *J. Magn. Mater.* 1994. V. 132. № 1–3. P. 153–158.
[https://doi.org/10.1016/0304-8853\(94\)90309-3](https://doi.org/10.1016/0304-8853(94)90309-3)
39. Kharitonovskii P.V., Gareev K.G., Ionin S.A. et al. Microstructure and magnetic state of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ colloidal particles // *Journal of Magnetism*. 2015. V. 20. № 3. P. 221–228.
<https://doi.org/10.4283/JMAG.2015.20.3.221>
40. Thu V.T., Mai A.N., Van Trung H. et al. Fabrication of PDMS-based microfluidic devices: Application for synthesis of magnetic nanoparticles // *Journal of Electronic Materials*. 2016. V. 45. P. 2576–2581.
<https://doi.org/10.1007/s11664-016-4424-6>
41. Bemetz J., Wegemann A., Saatchi K. et al. Microfluidic-Based Synthesis of Magnetic nanoparticles coupled with miniaturized NMR for online relaxation studies // *Anal. Chem.* 2018. V. 90. № 16. P. 9975–9982.
<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b02374>
42. Fuentes O.P., Cruz J.C., Mignard E. et al. Life cycle assessment of magnetite production using microfluidic devices: Moving from the laboratory to industrial scale // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2023. V. 11. № 18. P. 6932–6943.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c06875>
43. Zou L., Huang B., Zheng X. et al. Microfluidic synthesis of magnetic nanoparticles in droplet-based microreactors // *Materials Chemistry and Physics*. 2021. V. 276. P. 125384.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125384>
44. Chircov C., Dumitru I.A., Vasile B.S. et al. Microfluidic synthesis of magnetite nanoparticles for the controlled release of antibiotics // *Pharmaceutics*. 2023. V. 15. № 9. P. 2215.
<https://doi.org/10.3390/pharmaceutics15092215>

MICROFLUIDIC SYNTHESIS OF MAGNETITE NANOPARTICLES AND ITS COMPARISON WITH SYNTHESIS IN A BATCH REACTOR

©2024 A. I. Nikiforov, E. O. Lazareva, E. V. Edemskaia, V. G. Semenov,
K. G. Gareev, D. V. Korolev

This work discusses the synthesis of magnetite nanoparticles using the microfluidic method. The main characteristics of the resulting nanoparticles were investigated, including chemical composition, size distribution, saturation mass magnetization, and coercive force. To assess the possibility of using nanoparticles for medical and biological purposes, the hemolytic activity of a suspension of magnetite nanoparticles was calculated.

Keywords: iron oxides, magnetite, maghemite, nanoparticles, microfluidic synthesis

544.478:544.7:546.98:547.32:54.07

КОЛЛОИДНАЯ СИСТЕМА НА ОСНОВЕ $\text{Pd}(\text{Acac})_2$ – ХИРАЛЬНЫЙ СТАБИЛИЗАТОР– H_2 В ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОМ ГИДРИРОВАНИИ *N*-АЦЕТИЛ- α -АМИДОКОРИЧНОЙ КИСЛОТЫ

© 2024 г. Л. О. Ниндакова¹*, В. О. Страхов¹, Н. М. Бадырова¹

¹Иркутский национальный исследовательский технический университет,
ул. Лермонтова, 83, Иркутск, 664074 Россия

*e-mail: nindakova@istu.edu

Поступила в редакцию 27.03.2024 г.

После доработки 07.05.2024 г.

Принята к публикации 07.05.2024 г.

Показано, что коллоидная система $\text{Pd}(\text{Acac})_2\text{--mod--H}_2$, где mod – хиральные стабилизаторы молекулярного (8*S*,9*R*)-цинхонидин, (–)-Cin, и ионного (–)-Cin*HCl и (–)-Cin*2HCl типа, активна в асимметрическом гидрировании *N*-ацетил- α -амидокоричной кислоты (α -ААКК) при комнатной температуре и давлении H_2 5 атм. В присутствии протонированных форм цинхонидина наблюдалась реакция этерификации продукта *N*-ацетилфенилаланина (*N*-АФА). Избыток *R*-(–)-энантиомера *N*-ацетилфенилаланина достигает 78% на системе $\text{Pd}(\text{Acac})_2\text{--(–)-Cin--H}_2$ при отношении (–)-Cin/Pd = 1.5, тогда как протонированные формы хинного алкалоида в качестве модификаторов каталитической системы показывают меньшую эффективность в отношении хиральной индукции. С применением РФА и ПЭМ ВР установлено формирование наночастиц палладия со средними размерами 5.3 ± 0.8 нм и 4.2 ± 0.5 нм для систем $\text{Pd}(\text{Acac})_2\text{--(–)-Cin--H}_2$ и $\text{Pd}(\text{Acac})_2\text{--(–)-Cin *HCl--H}_2$ соответственно.

Ключевые слова: наночастицы Pd, хиральный стабилизатор, энантиоселективное гидрирование, про-хиральные кислоты

DOI: 10.31857/S0023291224040079 EDN: BZXKUX

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

α -ААКК – α -*N*-ацетил-амидокоричная кислота
N-АФА – *N*-ацетил-фенилаланин
AcacH – ацетилацетон
и.э. – избыток энантиомера
L-DOPA – 3,4-диоксифенилаланин
R,R-DPEN – (*R,R*)-1,2-дифенил-1,2-этандиамин
R,R-DIPAMP – (*R,R*)-1,2-бис[(2-метоксифенил)(фенилфосфино)]этан
R,R-CHIRAPHOS – (*R,R*)-2,3-бис(дифенилфосфино)бутан
(–)-Cin – (8*S*,9*R*) – цинхонидин
(+)-CN – (8*S*,9*S*) – цинхонин
ЭДС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
SAED – дифракция электронов на выбранной области поверхности образца
Dowex® 50WX8 – смола ионообменная, H^+ форма

ВВЕДЕНИЕ

Работы по асимметрическому гидрированию дегидрокислот молекулярным водородом на наночастицах переходных металлов, полученных в коллоидном синтезе и диспергированных в растворе, встречаются крайне редко [1], несмотря на то, что в таких системах можно наблюдать результаты влияния природы стабилизаторов (модификаторов) на каталитическую эффективность систем в отсутствие влияния носителя.

В промышленности благодаря высокой частоте оборотов катализаторов и энантиоселективности реакций нередко используют комплексы переходных металлов с хиральными фосфор- и азотсодержащими лигандами [2–4]. Но, поскольку гетерогенные катализаторы могут быть легко отделены от продуктов для повторного применения, они обладают более высоким потенциалом при условии, что при этом достигаются высокие энантиомерные выходы продуктов [5–7].

Широкое распространение получили исследования по разработке каталитических методов синтеза биологически активных соединений в энантиомерно чистой форме, востребованных в фармакологии, пищевой промышленности, сельском хозяйстве. Противовоспалительные лекарственные препараты напроксен, (*S*)-6-метокси- α -метил-2-нафталинуксусная кислота (в виде натриевой соли), и ибупрофен, (*R,S*)-2-(4-изобутилфенил)-пропионовая кислота, получают в реакции асимметрического гидрирования соответствующих дегидрокислот. Такие продукты образуются в энантио- и диастереоселективных реакциях гидрирования либо на хирально-модифицированных катализаторах, либо в том случае, когда источник хиральности находится в одном из фрагментов субстрата. Применение палладиевых катализаторов объяснялось ранее более низкой ценой Pd в сравнении с другими благородными металлами (Rh, Pt), хотя в настоящее время соотношение цен на металлы резко изменилось. Наночастицы Pd и Ru, полученные из металлорганических предшественников в присутствии Р-стереогенных фосфинов, оценены в реакциях гидрирования экзоциклических C=C-связей [8]. Наночастицы Pt, Pd, Ru и Rh, внесенные в сополимер β -циклодекстрина и эпихлоргидрина, дают в такой реакции избыток энантиомера не более 10% [9]. Заметный результат был достигнут с 1% Pd/SiO₂ катализатором, модифицированным (8*S*,9*R*)-(-)-цинхонидином, на котором получено 27% *и.э.* в превращении 2-метил-2-пентеновой кислоты в (*S*)-2-метилпентановую кислоту [10].

В течение последних 30 лет в качестве хирального индуктора, благодаря своим структурным особенностям, широко используется (8*S*,9*R*)-(-)-цинхонидин, (*S*)-(-)-хинолин-4-ил-[(1*S*,2*R*,4*S*,5*R*)-5-винил-азабицикло [2.2.2]окт-2-ил]-метанол, (-)-Cin, один из натуральных алкалоидов, извлекаемый из коры хинного дерева [11]. (-)-Cin является довольно крупной, пространственно-затрудненной молекулой, эффективной в каталитической реакции *Орито* на платиновых катализаторах. Ключевым элементом, ответственным за синтетическую полезность природного (-)-Cin, является присутствие в его структуре нуклеофильного азота в хинуклидиновом фрагменте молекулы, который выступает в качестве дентатного атома и находится в хиральном окружении, создаваемом соседними атомами углерода (с конфигурацией *R* и *S*) в связывающем фрагменте соединения. Выбор его в качестве хирального стабилизатора позволял нам рассчитывать на достаточно высокий *и.э.*

В ранней работе Perez и др. [12] с использованием (-)-(Cin)-Pd/C катализатора было показано, что Na-соль (*E*)-2-фенилкоричной кислоты дает (*S*)-(+)-2,3-дифенилпропионат натрия с *и.э.* 30.5%, что открыло путь к изучению палладиевых систем в асимметрическом гидрировании прохиральных связей C=C в дегидрокислотах. Группой Szöllösi и др. [13] в энантиоселективном гидрировании α,β -ненасыщенных карбоновых кислот на (-)-(Cin)-Pd/Al₂O₃ установлено, что значения *и.э.* продуктов возрастают с увеличением длины алифатической цепочки в молекуле кислоты, однако, максимальный *и.э.* не превышал 57%. Не очень высокий *и.э.* подтверждается и в других работах, в частности, Bartok с сотр. [14] получил 36% *и.э.* в гидрировании α -ААКК над (-)-(Cin)-Pd/TiO₂ и *и.э.* 58 и 60% в продуктах гидрирования α -ААКК над Pd/Al₂O₃ в присутствии (8*S*,9*R*)-цинхонидина и (8*S*,9*S*)-цинхонина соответственно.

Широко известны работы Baiker'a с сотр. [15–17] по гидрированию ряда α,β -ненасыщенных кислот на Pd и Pt модифицированным (-)-(Cin). *И.э.* в значительной степени зависел от давления водорода, полярности растворителя и количества катализатора, также большой вклад вносила реакция изомеризации дегидрокислоты, приводящая к понижению *и.э.* продукта.

В работе [18] сообщалось, что рутениевые катализаторы, стабилизированные асимметрическими дендритными лигандами на основе *R,R*-DPEN, давали *и.э.* 85–90% в гидрировании 2-арилакриловых кислот.

N-ацетил- α -амидокоричная кислота (α -ААКК) – модельный субстрат, исторически сыгравший ключевую роль в развитии метода асимметрического каталитического гидрирования и понимании природы структурных взаимоотношений в процессе передачи хиральности на субстрат. Известный механизм асимметрического гидрирования *Halperna* на комплексе родия (+) с хиральными дифосфинами *R,R*-DIPAMP и *R,R*-CHIRAPHOS изучен именно для этого субстрата [19]. Продукт ее гидрирования, *N*-АФА, производное фенилаланина, является предшественником тирозина, моноаминового нейромедиатора дофамина, норэпинефрина (норадреналина) и адреналина [20]. Кроме того, в клинической практике для лечения болезни Паркинсона и синдрома Сегава [21] применяется синтетический левовращающий изомер 3,4-диоксифенилаланина – *L*-DOPA.

Согласно сложившимся представлениям, хирально-модифицированный активный центр образуется при адсорбции хиральной молекулы-стабилизатора на поверхности металлических наночастиц. Водородные связи между функциональными группами стабилизатора (модификатора) и молекул субстрата управляют адсорбционным режимом (через *re*- или *si*-координацию) взаимодействующей молекулы. Предполагается, что разность энергий между поверхностными *pro-S* и *pro-R* субстратными комплексами определяет направление индукции и величину энантиоселективности [19].

Представляет интерес также поведение в реакциях ионных хиральных стабилизаторов, способных участвовать в стабилизации электростатического типа путем образования на поверхности частиц двойного электрического слоя, который приводит к кулоновскому отталкиванию между отдельными частицами.

Ранее было показано, что в процессе гидрирования С=О-связи в кетонах и эфирах кетокислот (ацетофенон, метилпируват, метилбензоилформиат) на изучаемой каталитической системе Pd(Асac)₂–(–)-Cin–H₂ активны образующиеся коллоидные наночастицы палладия [22], при этом результат энантиоселективного гидрирования

кетонс и сложных эфиров зависит от отношения (–)-Cin/Pd и выбора растворителя.

Целью настоящего исследования является изучение возможности получения ионных соединений на основе природного алкалоида хинного ряда 8*S*,9*R*–(–)-цинхонидина, **1**, и их применения в качестве стабилизаторов и хиральных модификаторов поверхности наночастиц палладия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы

Растворители и исходные реагенты, применявшиеся в данном исследовании, очищали по известным методикам [23]. (–)-Cin, **1**, (Merk, 98%) перекристаллизован из метанола. *N*-ацетил-α-амидокоричная кислота (α-ААКК, Fluka, 98%) приобретена у фирмы ООО ТД “ХИММЕД”, молекулярный водород марки А (99.99%) – у фирмы ООО “ТД “Газпродукт”.

Синтез модификаторов и субстратов

Гидрохлорид (8*S*,9*R*)-цинхонидина (2, (–)-Cin*HCl). К раствору (–)-Cin (0.894 г; 3.04 ммоль) в 25 мл этанола при перемешивании в течение 15 мин добавили 4.7 мл 5% раствора соляной кислоты (0.221 г; 6.072 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч, выпаривали растворители досуха на роторном испарителе, несколько раз промывали холодным этанолом, вновь сушили при давлении 20 мм рт. ст. и *T* = 40°C. Получен белый порошок, *T*_{пл} = 223.7–227.3°C. [α]_D = –91 (*C* = 0.17, MeOH); –129 (*C* = 0.046 H₂O). Выход: 0.782 г, 77.7 мольн. % от теоретического. ¹H ЯМР (CD₃OD), δ, м.д.: 1.55 (тт, H¹², ²*J* 12.6 Гц), 1.89 (тш, H¹³, ²*J* 10.8 Гц), 2.04 (м, H¹⁴), 2.15 (м, H¹¹), 2.73 (тш, H¹⁹), 3.18 (м, H¹⁶⁺¹⁸), 3.51 (дд, H¹⁷), 3.57 (тш, H¹⁵), 4.17 (тш, H⁹, ²*J* 12.5 Гц), 4.88 (с, OH), 5.00 (дт, H²², ²*J* 12.6 Гц, ³*J* 1.5 Гц), 5.09 (дт, H²¹, ²*J* 20.5 Гц, ³*J* 12.6 Гц), 5.76 (м, H²⁰), 6.04 (с, H⁸), 7.72 (т, H⁵, ²*J* 10.0 Гц, ³*J* 1.5 Гц), 7.82 (д, H¹), 7.82 (т, H⁴, ²*J* 10.0 Гц, ³*J* 1.5 Гц), 8.08 (д, H³, ²*J* 10.0 Гц, ³*J* 1.5 Гц), 8.30 (д, H⁶), 8.87 (д, H²). Нумерация атомов приведена в соответствии с рис. 1.

Дигидрохлорид (8*S*,9*R*)-цинхонидина (3, (–)-Cin*2HCl). Через прозрачный раствор (20 мл) (–)-Cin (0.702 г; 2.39 ммоль) в этиловом спирте в течение 30 мин через узкий капилляр пропускали газообразный хлороводород. В сосуде образуются белые кристаллы по всему объему смеси. Растворитель

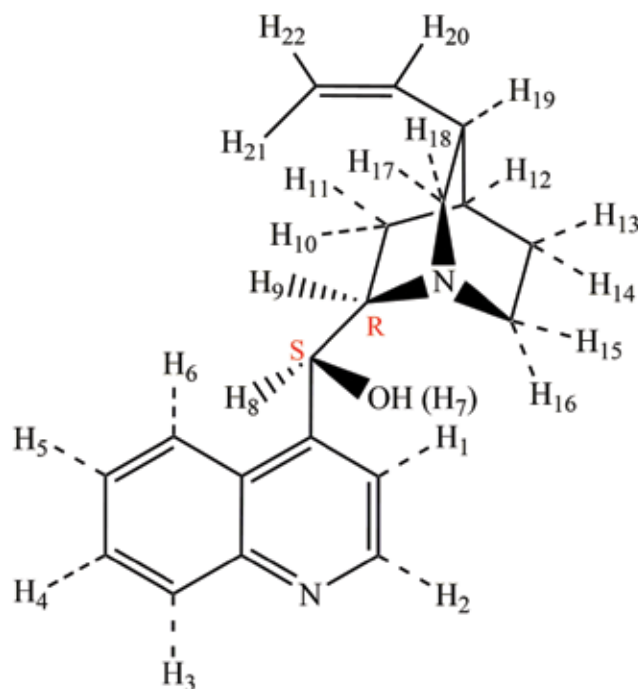


Рис. 1. Обозначение атомов в молекулах (8*S*,9*R*)-цинхонидина и его протонированных форм.

декантировали, белый осадок промывали несколько раз холодным этиловым спиртом, сушили при давлении 20 мм рт. ст. и $T = 40^\circ\text{C}$ на роторном испарителе в течение 3 ч. Получен белый порошок, $T_{\text{пл}} = 223 - 224.2^\circ\text{C}$. $[\alpha]_{\text{D}} = -67.8$ ($C = 0.15$, MeOH); -138 ($C = 0.3$, H_2O). Выход: 0.634 г, 72.2 мольн. % от теоретического. ^1H ЯМР (CD_3OD), δ , м.д.: 1.67 (тш, H^{12}), 2.00 (тш, H^{13} , 2J 12.4 Гц), 2.16 (м, H^{14}), 2.28 (м, H^{11}), 2.88 (с, H^{19}), 3.30 (м, H^{16+18}), 3.7 (тш, H^{17}), 3.64 (дд, H^{15} , 2J 13.2 Гц), 4.28 (т, H^9 , 2J 11.1 Гц), 4.95 (с, OH), 5.02 (дт, H^{22} , 2J 12.4 Гц), 5.14 (H^{21} , 2J 20.4 Гц), 5.78 (м, H^{20} , 2J 20.4 Гц, 3J 12.4 Гц), 6.51 (с, H^8), 8.09 (т, H^5 , 2J 9.0 Гц), 8.23 (т, H^4 , 2J 9.0 Гц), 8.35 (д, H^1), 8.41 (д, H^3), 8.90 (д, H^6), 9.26 (д, H^2). Нумерация атомов приведена в соответствии с рис. 1.

Приборы и методы

Хроматомасс-спектрометрия. Анализ де-гидроацетиламинокислот и продуктов их гидрирования проводили на хроматомасс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2010 Plus в режиме электронного удара при 70 эВ с последующим сканированием в диапазоне m/z от 40 до 350; капиллярная колонка Equity 5 (30 м $\times$ 0.25 мм, 95% диметилполисилоксана, 5% дифенилполисилоксана, газ-носитель — гелий). Условия анализа: линейная скорость: 29.2 см/с; начальное давление на входе в колонку: 42.8 кПа, температура ввода 250°C , термопрограммируемый нагрев печи колонки от 130 до 250°C со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$, с последующим выдерживанием при температуре 250°C в течение 15 мин.

Рентгенофазовый анализ (РФА) твердых осадков выполняли на дифрактометре Shimadzu XRD 7000, при комнатной T в диапазоне углов $3.000 - 80.000^\circ$, шаг сканирования 0.05° , рентгеновская трубка с Cu анодом $K\alpha$ ($\lambda = 0.15418$ нм), фокусировка по Бреггу—Брентано с монохроматором на дифрагированном пучке. Идентификацию фаз проводили с помощью международной базы данных PDF-2. Средний диаметр кристаллитов палладия оценивали по полуширине линии (111), измеренной в 2θ , по уравнению Дебая—Шеррера.

Спектры ЯМР ^1H записаны на импульсном спектрометре Bruker DPX250 при 298 К в 5 мм ампулах с использованием широкополосного датчика BBO 5mm Z3074/58, внутренний стандарт — ГМДС. Концентрация растворов для записи спектров ЯМР ^1H составляла ~5%.

ПЭМ ВР. Изображения получены на приборе FEI Tecnai G^2 с ускоряющим напряжением 200 кВ,

оснащенным энергодисперсионным детектором (ЭДС) для выполнения элементного анализа. Анализ периодической структуры и фильтрация изображений выполнена с использованием быстрого преобразования Фурье (FFT) и обратного преобразования Фурье (IFFT). Межатомные расстояния определяли с помощью программы Digital Micrographs 2.30.

Каплю раствора катализатора ($C_{\text{Pd}} = 5 - 10$ ммоль $\cdot$ л $^{-1}$), сформированного *in situ*, наносили на опорную сеточку, покрытую углеродной пленкой, и высушивали в атмосфере аргона. Условия съемки исключали плавление и разложение исследуемых образцов под действием электронного пучка.

Оптическое вращение чистых компонентов или их растворов определяли на цифровом автоматическом поляриметре ADP410 при длине волны 589 нм (длина кюветы — 50 мм, концентрация растворов — 1–5 г/100 мл). Энантиомерная чистота определена с использованием газового хроматографа Agilent 7890A GC, снабженного переключателем Дина, хиральной капиллярной колонкой CYCLODEX-B (30 м $\times$ 0.25 мм) и пламенно-ионизационным детектором.

Методика проведения типичного эксперимента

Гидрирование проводили в 100 мл автоклаве GlasUster cyclone 075 фирмы BUCHI в стальном сосуде с рубашкой. Автоклав снабжен цифровым манометром, клапаном для сброса давления газа, мотором циклон 075, вкрученным в крышку, соединенным с контроллером, воронкой с винтовой крышкой.

Бис-ацетилацетонат палладия (0.0304 г, 0.1 ммоль) растворяли в отдельном стеклянном сосуде в смеси 3 мл толуола с 4 мл метилового спирта, после чего в потоке молекулярного водорода вносили раствор (–)-цинхонидина (0.0294 г, 0.1 ммоль) в 5 мл метанола и перемешивали. Восстановление палладия газообразным водородом до элементного состояния через 25–30 мин было установлено в предварительных опытах: образуется темно-коричневый раствор, характерный для высокодисперсных наночастиц палладия, количество свободного ацетилацетона по данным ГХ–МС соответствует расчетному. После потемнения раствора соли палладия (~25 мин) переносили его через воронку в токе водорода в автоклав, вносили раствор субстрата (0.2 г, 4.6 ммоль) в 8 мл метилового

спирта, поднимали давление H_2 , включали перемешивание. Пробы для GCMS анализа отбирали каждые полчаса (час) через вмонтированный в автоклав донный выпускной клапан, сбросив предварительно давление H_2 .

Для отделения продукта от катализатора пропускали реакционную смесь через слой хроматографического оксида алюминия $\sim 16\text{--}25$ см, добавляли в раствор продукта 0.5 г катионообменной смолы DOWEX 50W $\times 10$, перемешивали в течение 30 мин, отделяли смолу на фильтре Шотта и сушили при пониженном давлении (комнатная температура/10 мм рт. ст.).

Определение избытка энантимеров

Избыток энантимеров продуктов гидрирования — *N*-ацетил-*R*-фенилаланина и метилового эфира *N*-ацетил-*R*-фенилаланина определяли путем измерения удельного вращения раствора на поляриметре B+S ADP 410 (желтая линия натрия), используя поляриметрическую кювету длиной 5 см, и метиловый спирт в качестве растворителя.

Расчет удельного вращения проводили по формуле

$$[\alpha]_{589} = \frac{\alpha \cdot 100}{c \cdot l},$$

где $[\alpha]_{589}$ — удельное вращение плоскости поляризации образцом, α — значение угла вращения плоскости поляризации для образца, град; c — концентрация раствора, г/100 мл; l — длина кюветы, (дм).

Избыток энантиомера определяли по формуле:

$$\text{и.э.} = \frac{[\alpha]_{589}}{[\alpha]_{589}^{\text{лит}}} \cdot 100\%.$$

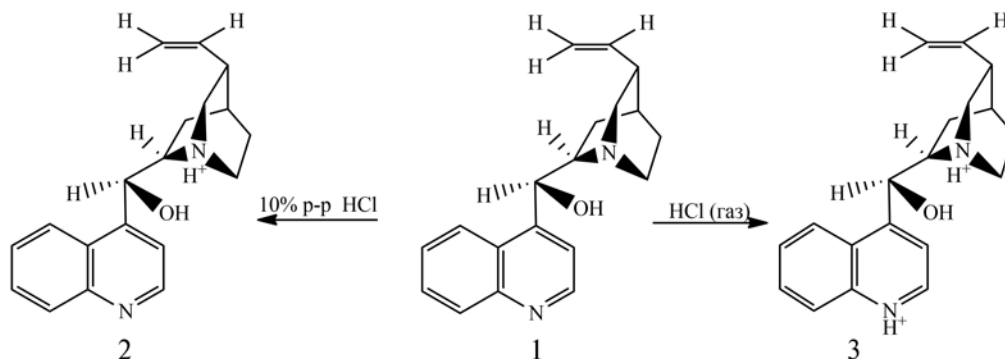


Схема 1. Синтез ионных стабилизаторов 2 и 3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Стабилизаторы коллоидных частиц

Как известно, для увеличения устойчивости диспергированных в растворителях наночастиц металлов используют стабилизаторы, в качестве которых применяют как органические нейтральные молекулы и макромолекулярные системы, так и соединения ионного типа. Нейтральные стабилизаторы, как правило, координируются к поверхностным атомам металла через донорные гетероатомы (P, N, O, S и др.) и обеспечивают стерическую стабилизацию. Электростатическая стабилизация реализуется при использовании соединений ионного типа, таких как, например, четвертичные фосфониевые или аммонийные соли.

Целью настоящего исследования является изучение возможности получения ионных соединений на основе природного алкалоида хинного ряда 8*S*,9*R*-(-)-цинхонидина, **1**, и их применения в качестве стабилизаторов и хиральных модификаторов поверхности наночастиц палладия.

Для получения ионного стабилизатора **2** проведено протонирование раствором HCl азотного атома хинуклидинового бициклического фрагмента. При обработке раствора (8*S*,9*R*)-(-)-цинхонидина, (-)-Cin, **1**, газообразным HCl образуется стабилизатор **3**, протонированный по двум атомам азота: в хинуклидиновом бициклическом фрагменте и в хинолиновом кольце (см. схему 1).

Характеристика катализаторов

Кинетические кривые гидрирования α -ААКК, характеризующиеся индукционными периодами различной продолжительности, образование темно-коричневых растворов при взаимодействии

раствора $\text{Pd}(\text{Acac})_2$ с водородом, характерных для квазигомогенных металлических систем, свидетельствуют в пользу образования наночастиц палладия в каталитических системах [24, 25]. Для изучения коллоидных растворов и образцов палладия, выделенных из них, применены методы ПЭМ ВР, РФА.

Микрофотографии наночастиц Pd, образующихся в системе $\text{Pd}(\text{Acac})_2 - \mathbf{n1} - \text{H}_2$ в метаноле ($n = 1$, $C_{\text{Pd}} = 10 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$), приведены на рис. 2а и 2б. На врезке слева (рис. 2а) представлена дифракционная картина выделенной области (SAED) образца. Статистическое распределение ~ 300 частиц по размерам, полученное с микрофотографий, представлено на рис. 2в. Наблюдаются частицы со средневзвешенным диаметром $5.3 \pm 0.8 \text{ нм}$, при высоком разрешении на атомном уровне проявляется их кристаллическая структура (рис. 2б). По снимкам ПЭМ ВР были определены межплоскостные расстояния, равные 2.2421; 1.9531; 1.3841; 1.1716 Å, которым, согласно базе PDF-2, соответствуют индексы Миллера 111 (2.2458 Å), 200 (1.9451 Å), 220 (1.3754 Å) и 311 (1.1716 Å) для элементного палладия. Энергодисперсионный спектр наночастиц палладия на медной сетке, покрытой углеродом, подтвердил присутствие в выбранной точке образца (рис. 2г) таких элементов, как углерод, кислород, палладий и медь (материал сетки).

Твердый образец, выделенный из каталитической системы, дает наблюдаемые на спектрах РФА рефлексы кубического палладия Pd (рис. 2д), пространственная группа Fm3m, JCPDS 46-1043), соответствующие плоскостям 111 ($2\theta = 40.15^\circ$), 200 ($2\theta = 46.60^\circ$), 220 ($2\theta = 68.15^\circ$). По уширению пиков на дифрактограммах были вычислены размеры областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей (ОКР), соответствующие средним размерам наночастиц палладия. Так, на рис. 2д размер ОКР составляет 5.6 нм, что сопоставимо с результатами, полученными из микроснимка ПЭМ ВР, 5.6 и 5.3 нм соответственно. На электронограммах образцов, выполненных с помощью ПЭМ ВР, четко проявляются кольца {111}, {200}, {220}, {311}, соответствующие гранецентрированной кубической решетке.

Микрофотографии и гистограмма распределения по размерам наночастиц Pd в системе $\text{Pd}(\text{Acac})_2 - \mathbf{n2} - \text{H}_2$ в метаноле ($C_{\text{Pd}} = 10 \text{ ммоль/л}$) приведены на рис. 3а и 3б. Индивидуальные частицы в скоплениях имеют средневзвешенный размер $4.2 \pm 0.5 \text{ нм}$ (рис. 3в) с толщиной межчастичных слоев около 1 нм, которые, вероятно, содержат ионы (8*S*,9*R*)-(-)-Cin*HCl, обеспечивающие

электростатическую стабилизацию наночастиц палладия. На атомном уровне также проявляется кристаллическая структура наночастиц (рис. 3в), межплоскостные расстояния составляют 2.24 Å (плоскость 111 (2.2458 Å), база (JCPDS 46-1043).

В отсутствие стабилизатора в системе $\text{Pd}(\text{Acac})_2 - \text{H}_2$ наблюдается образование Pd-черни со средневзвешенным размером частиц $10.5 \pm 0.15 \text{ нм}$, показывающей наиболее высокую скорость процесса среди наблюдаемых (строка 7 табл. 1). Средневзвешенный размер частиц при переходе от системы $\text{Pd}(\text{Acac})_2 - \mathbf{1} - \text{H}_2$ к системам со стабилизаторами **2** и **3** изменяется в ряду $5.3 \pm 0.8 \text{ нм} \rightarrow 4.2 \pm 0.5 \text{ нм} \rightarrow 4.7 \pm 0.8 \text{ нм}$, при этом скорости реакции гидрирования *W* на этих системах соизмеримы по величине (табл. 1, строки 1, 4, 6). Таким образом, ионные стабилизаторы на основе (-)-цинхонидина позволяют получить наночастицы меньшего размера, чем в присутствии (-)-Cin.

При гидрировании прохиральной C=C связи в *N*-ацетил- α -амидокоричной кислоте (α -ААКК) на исследуемых каталитических системах $\text{Pd}(\text{Acac})_2 - \text{mod} - \text{H}_2$ протекает реакция насыщения C=C связи по схеме 2.

Исходный субстрат для энантиоселективного гидрирования по данным масс-спектрометрии представляет собой смесь *Z*- и *E*-изомеров α -ацетиламидокоричной кислоты (α -ААКК) в молярном соотношении 70 : 30. Метод ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии не позволяет различить геометрические изомеры: химические сдвиги изомеров совпадают в условиях съемки. При гидрировании этой смеси варьировали природу стабилизаторов: (-)-цинхонидин, **1**, (-)-Cin, гидрохлорид цинхонидиния **2**, (-)-Cin*HCl, бис-гидрохлорид цинхонидиния, **3**, (-)-Cin*2HCl.

Одним из недостатков метода ГХ является требование относительно высокой летучести продукта, однако большинство хиральных колонок для ГХ имеют верхний предел температуры 180–230°C, поэтому *и.э.* продукта в опытах определяли поляриметрическим методом.

Влияние природы модификатора на эффективность каталитической системы $\text{Pd}(\text{Acac})_2 - \text{mod} - \text{H}_2$ в процессе гидрирования α -ААКК

Типичные результаты процессов гидрирования приведены в табл. 1. Во всех случаях, кроме эксперимента в отсутствие (-)-Cin (табл. 1, строка 7),

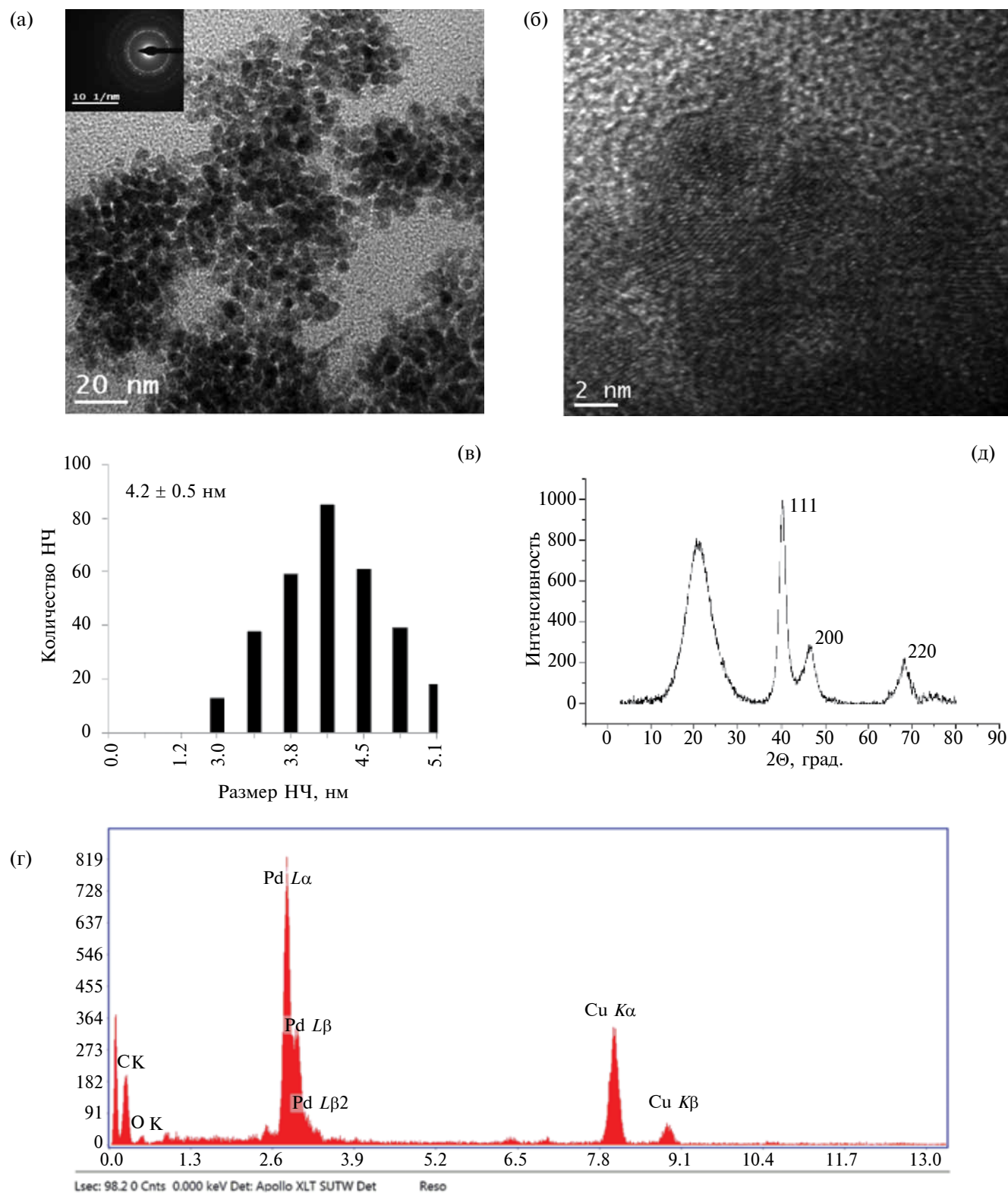


Рис. 2. ПЭМ ВР микрофотографии каталитической системы $\text{Pd}(\text{Asac})_2\text{-1-H}_2$ и спектр РФА образца, выделенного из нее: а) микрофотография в масштабе 20 нм, вставка — дифракционная картина (SAED) от наночастиц Pd, б) микрофотография в масштабе 5 нм, в) гистограмма распределения наночастиц по размерам, д) спектр РФА выделенного образца, г) энергодисперсионный спектр (ЭДС) наночастиц палладия.

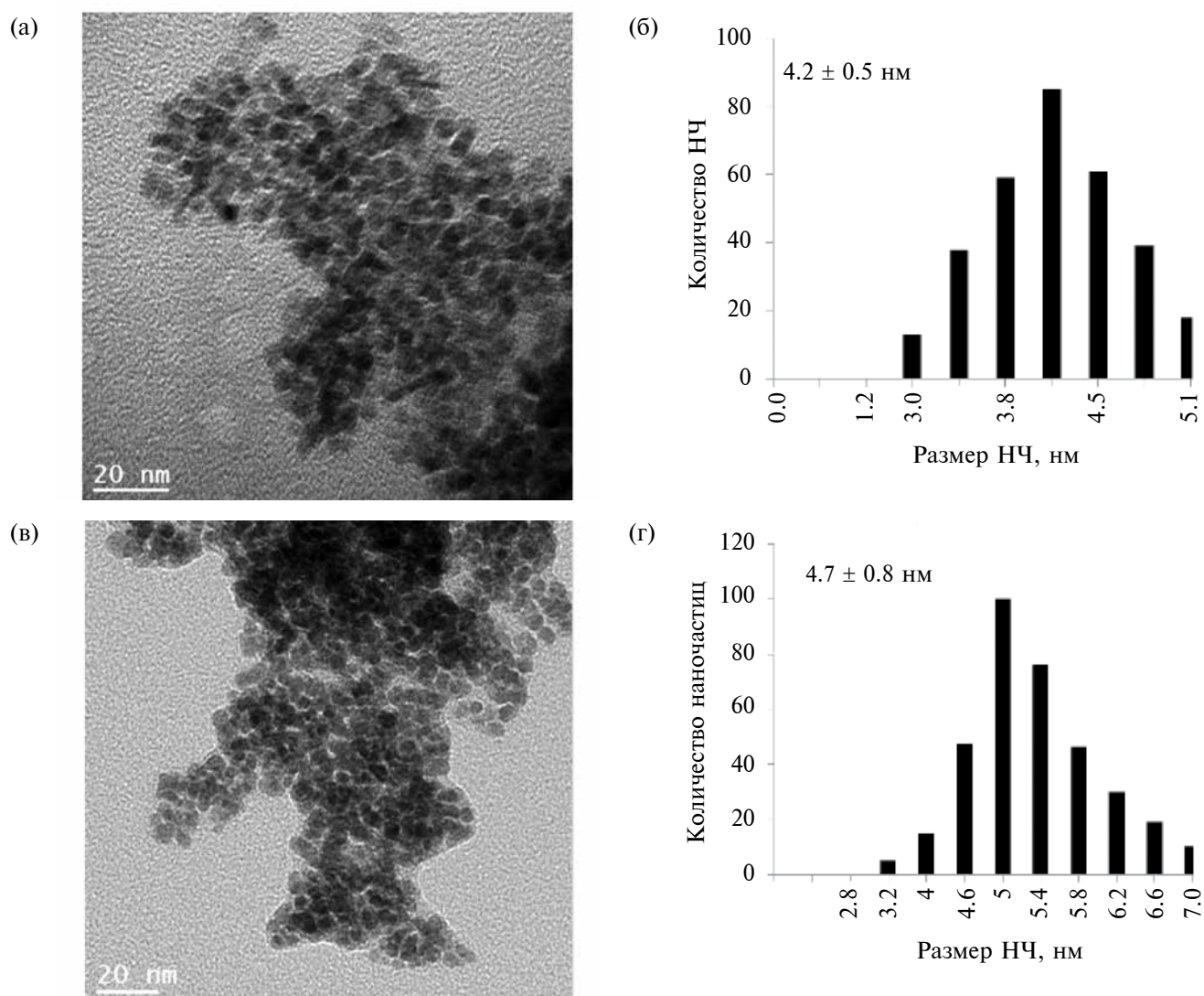


Рис. 3. Микрофотографии ПЭМ ВР в масштабе 20 нм ТЕМ образцов, выделенных из каталитической системы Pd(Acac)₂-2-H₂ (а), и Pd(Acac)₂-3-H₂ (в); гистограммы распределения наночастиц по размерам (б, г).

в реакционной смеси помимо *N*-ацетил-фенилаланина образуется его метиловый эфир, причем этерификация *N*-АФА начинается сразу после или еще до полного превращения α -ААКК. Применение в качестве стабилизаторов протонированных производных **1** приводит: а) к увеличению выхода

продуктов этерификации (табл. 1, строки 1, 4, 5, 6), что может быть связано с изменением типа стабилизации (стерического на электростатический) и б) к увеличению скорости гидрирования ААКК₁ (табл. 1, строки 1, 4, 6) из-за потери координации стабилизатора с поверхностью наночастиц металла

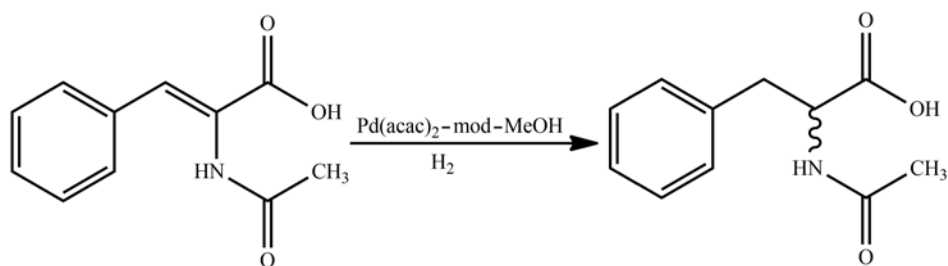
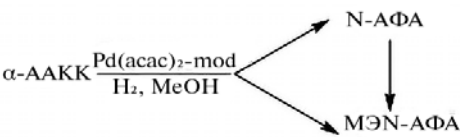


Схема 2. Гидрирование *N*-ацетил- α -амидокоричной кислоты.

Таблица 1. Влияние природы модификатора на гидрирование α-ААКК на каталитических системах Pd(acac)₂–*n* mod–H₂ (C_{Pd} = 5 мМ; C_{ААКК} = 0.24 М; mod/Pd = 1, Sub/Pd = 50; V_{p-ра} = 20 мл, T = 25°C; P_{H2} = 5 атм, t_{реакции} ~ 28 ч, растворитель – смесь толуол : метанол = 3 : 17)



№ п/п	Mod, (d, нм)	t _{инд} , ч	Выход, %		и.э. (R)-(-), %	W, мм·ч ⁻¹			C _{Pd max B5} , мм	A ^r , ч ⁻¹	
			N- АФА	МЭ N-АФА		α-ААКК ₁	α-ААКК ₂	W _{ААКК2} / W _{ААКК1}		α-ААКК ₁	α-ААКК ₂
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	1 (5.3)	6.0	48.7	8.4	34.8	3.7	24.9	6.7	0.31	11.9	79.9
2 ^a	1	2.5	73.7	26.3	5.4	43.1	63.1	1.5	0.31	138.3	202.4
3 ^b	1	0	90.9	9.1	1.0	35.6	43.1	1.2	0.31	112.6	138.3
4	2 (4.2)	2.5	83.5	11.0	22.9	16.4	29.4	1.8	0.46	36.0	64.6
5 ^b	2	0	60.3	22.7	6.8	5.8	6.4	1.1			
6	3 (4.7)	2.5	66.5	33.5	9.6	18.7	28.3	1.5	0.40	47.2	71.4
7	(10.5)	6.0	99.2	0.8	0	24.6	31.6	1.3	0.10	259.0	332.6

^a – T = 40°C, ^b – T = 60°C, ^b – p_{H2} = 9 атм, ^r – активность рассчитана как W/C_{Pd max B5}

через азотные атомы. Наиболее высокий избыток (R)-(-)-N-АФА получен в присутствии (-)-цинхонидина.

На рис. 4а, 4б приведен пример наиболее типичной зависимости концентраций исходных изомеров и продукта реакции N-АФА от времени при гидрировании α-ААКК на каталитической системе Pd(Асac)₂–**1**–H₂ для двух температур. При T = 25°C наблюдается предварительная частичная изомеризация ААКК₁ (W = 5.9 мм·л⁻¹) в изомер ААКК₂, затем – гидрирование обоих изомеров в N-АФА со скоростями 3.7 и 24.9 мм·л⁻¹ для ААКК₁ и ААКК₂ соответственно. При T = 60°C (рис. 4б) протекает параллельное гидрирование изомеров в N-АФА, через 24 ч в реакционной смеси появляется около 9% метилового эфира N-АФА. Можно отметить, что и.э. продукта резко отличаются: 34.8% (25°C, табл. 1, строка 1) и 1% (60°C, табл. 1, строка 3), как и скорости гидрирования изомеров ААКК: если при 25°C, отношение W_{ААКК2}/W_{ААКК1} = 6.7, то при T = 60°C и T = 40°C эта величина падает до 1.2, и 1.5 соответственно.

Приведенные закономерности основаны на анализе соотношения скоростей процессов гидрирования изомеров в отдельных экспериментах. При оценке удельной активности катализатора A в зависимости от подхода каждое измеренное значение скорости в эксперименте будет отнесено к одной и той же концентрации катализатора, будь

то исходная концентрация всех атомов палладия или концентрация поверхностных атомов палладия, или концентрация включающих более одного поверхностного атома активных участков, количество которых обычно неизвестно. Полученное соотношение активностей гидрирования изомеров по-прежнему будет совпадать с соотношением скоростей.

Для оценки числа активных участков был применен митоздрический метод исследования высокодисперсных металлических катализаторов [26, 27], разработанный профессором МГУ О.М. Полтораком. С учетом средневзвешенных размеров НЧ Pd (метод ПЭМ ВР) определено число атомов на поверхности частиц и количество активных центров (B₅-sites) на поверхности граней кубооктаэдра, содержащего рассчитанное количество атомов. К этой величине (C_{Pd max B5}, мм) были отнесены измеренные в экспериментах скорости (табл. 1, графы 11, 12). Тот факт, что скорости гидрирования изомеров при 40°C превышают таковые при 60°C, вероятно, указывает на уменьшение числа активных областей на поверхности наночастиц с возрастанием температуры эксперимента (табл. 1, строки 2 и 3).

Результаты, приведенные в табл. 2, показывают, что в реакции каталитического энантиоселективного гидрирования N-ацетил-α-амидокоричной

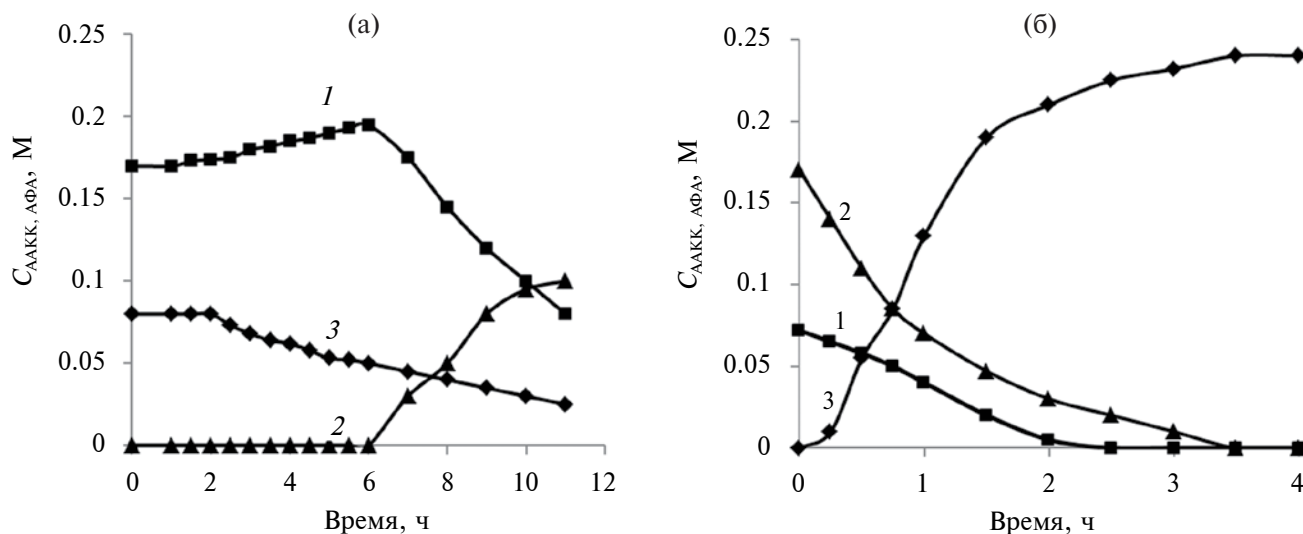


Рис. 4. Гидрирование изомеров α -AAKK₁ (1) и α -AAKK₂ (2) на каталитической системе Pd(Asac)₂-1-H₂ с образованием N-AFA (3) (а) $T = 25^\circ C$; б) $T = 60^\circ C$; $P_{H_2} = 5$ Бар, растворитель – смесь толуол : метанол = 3 : 17).

кислоты во всех случаях преимущественно образуется (R)-(-)-энантиомер N-AFA, причем его выход достигает максимальных значений при отношении (-)-Cin/Pd = 2.

Влияние мольного отношения 1/Pd на гидрирование изомеров α -AAKK на каталитической системе Pd(asac)₂-n1-H₂

В экспериментах (рис. 5) с увеличением мольного отношения 1/Pd от 1 до 2 уменьшаются скорости гидрирования изомеров, при этом соотношение W_{AAKK2}/W_{AAKK1} растет от 6.7 до 7.9, что сопровождается увеличением и.э. (R)-(-)-энантиомера N-AFA до 78.1% (табл. 2, строки 1–4). Наблюдается углубление процесса этерификации продукта энантиоселективного гидрирования – N-AFA.

Значительное падение скорости реакции на системе Pd(Asac)₂-nCin-H₂ при шестикратном избытке стабилизатора может быть объяснено сокращением доступных активных центров поверхности наночастиц палладия в результате смещения адсорбционно-десорбционного равновесия (-)-Cin/(-)-Cin_{адс}. Уменьшение соотношения W_{AAKK2}/W_{AAKK1} до 1.8 коррелирует с падением избытка (R)-(-)-энантиомера продукта до 20.4% в результате увеличения скорости гидрирования альтернативного изомера AAKK₁, приводящего к (S)-(+)-N-AFA.

Производительность системы (TON) определена при $T = 60^\circ C$. До полной дезактивации катализатора ($C = 0.31$ mM) на 1 активном центре прогидрировалось 3.7 порций субстрата по 250 mM, что составляет 925 mM, а TON = 2984 оборота (рис. 6).

Таблица 2. Влияние мольного отношения (-)-Cin/Pd на гидрирование изомеров α -AAKK на каталитических системах Pd(Asac)₂-nCin-H₂ ($C_{Pd} = 5$ mM; Sub/Pd = 50; $V_{p-ра} = 20$ мл, $T = 25^\circ C$; $P_{H_2} = 5$ атм, растворитель – смесь толуол : метанол = 3 : 17)

№ п/п	n	$t_{инд}, ч$	Выход, %		и.э. (R)-(-) N-AFA, %	$W, mM \cdot ч^{-1}$			
			N-AFA	МЭ N-AFA		α -AAKK ₁	α -AAKK ₂	W_{AAKK2}/W_{AAKK1}	N-AFA
1	0	6.0	99.2	0.8	0	24.6	31.6	1.3	
2	1	6.0	48.6	8.4	34.8	3.7	24.9	6.7	4.8
3	1.5	6.5	80.7	10.2	46.6	2.2	13.5	6.4	10.0
4	2	3.5	81.9	12.1	78.1	1.5	11.8	7.9	8.7
5 ^a	6	0.5	49.5	50.5	20.4	4.3	7.9	1.8	4.0

^a – отношение Sub/Pd = 12.5.

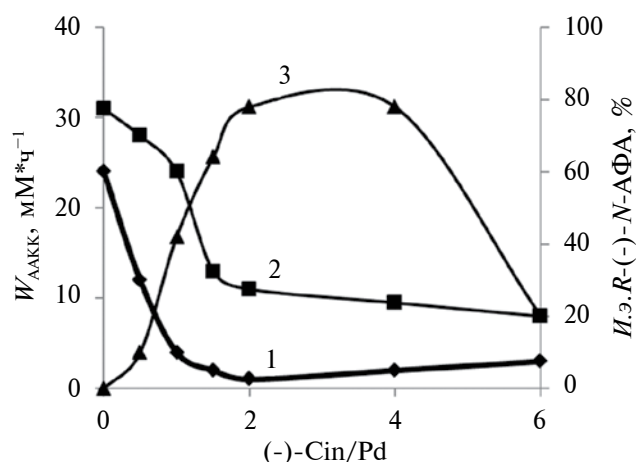


Рис. 5. Зависимость скорости гидрирования изомеров α -ААКК₂ (1), ААКК₁ (2) и *и.э.* (*R*)-(-)-*N*-АФА (3), на каталитических системах $\text{Pd}(\text{Acac})_2$ -*n*Cin- H_2 от мольного отношения 1/Pd.

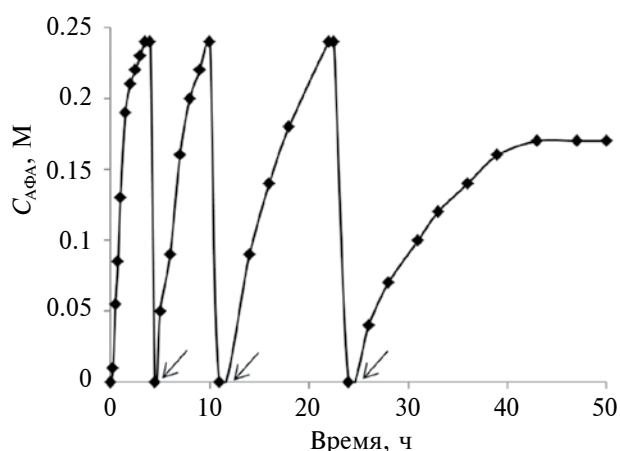


Рис. 6. Образование *N*-АФА на системе $\text{Pd}(\text{Acac})_2$ -Cin- H_2 ($C_{\text{Pd}} = 0.31$ мМ; Sub/Pd = 1000; $V_{\text{p-ра}} = 20$ мл, $T = 60^\circ\text{C}$; $P_{\text{H}_2} = 5$ атм, стрелками указано время внесения порции субстрата).

Таким образом, изомер ААКК₂ приводит к (*R*)-(-)-*N*-АФА, а ААКК₁ к (*S*)-(+)-*N*-АФА, реакция протекает под термодинамическим контролем. Можно отметить, что преимущественное образование (*R*)-(-)-*N*-АФА при гидрировании α -ААКК на модифицированном (-)-Cin катализаторе $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, что отмечено и в работе [17].

Квантово-химические расчеты, проведенные для определения более термодинамически устойчивого изомера α -ААКК путем оптимизации геометрии в программе PC Gammas [28], предсказывают более устойчивую структуру (на 4 ккал/моль) для *Z*-изомера *N*-ААКК. Вероятно, содержание именно этого изомера в исходной смеси составляет 70% (ААКК₂).

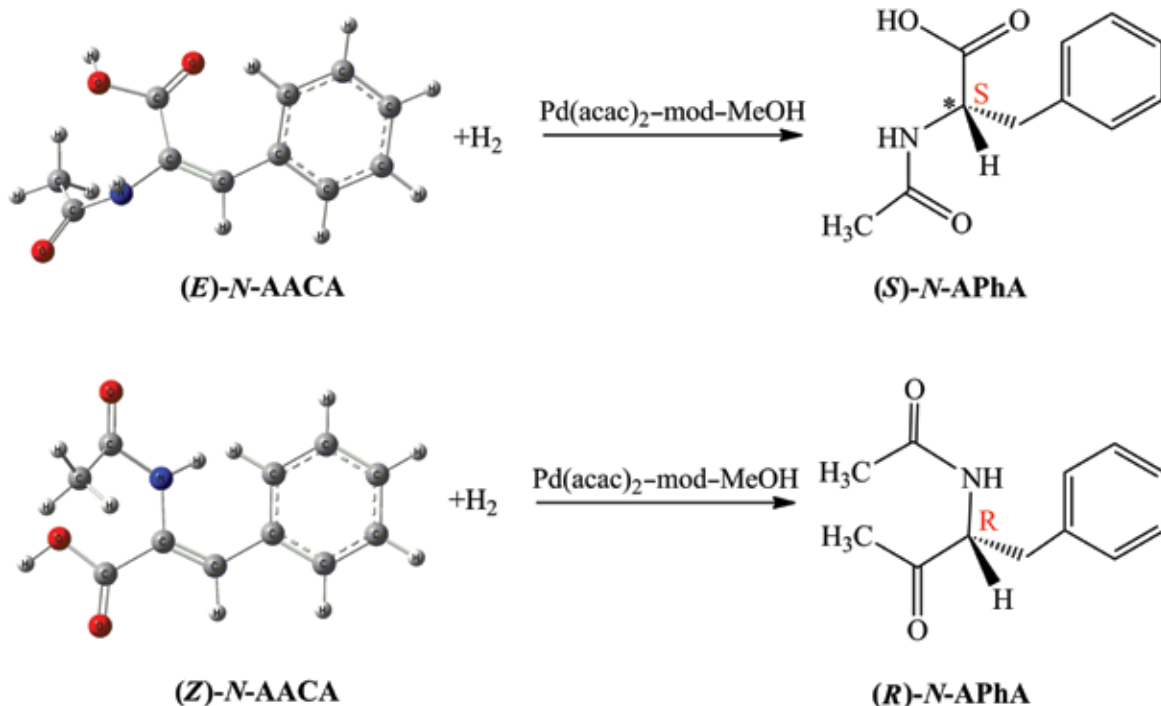


Рис. 7. Гидрирование геометрических изомеров (*Z*)-*N*-ААКК и (*E*)-*N*-ААКК с образованием энантиомеров *N*-АФА.

Если предположить, что в реакции гидрирования присоединение атома водорода к прохиральному атому углерода в субстрате происходит со стороны наблюдателя, то из *Z*-изомера образуется *R*-энантиомер *N*-ацетилфенилаланина, а из *E*-изомера, соответственно, *S*-энантиомер (рис. 7).

Таким образом, система $\text{Pd}(\text{Acac})_2\text{--mod--H}_2$, где *mod* – (8*S*,9*R*)-цинхонидин, может обеспечить хороший *и.э.* только в том случае, когда скорость миграции двойной связи в α -ААКК превосходит скорость ее гидрирования и концентрация *Z*-изомера кислоты увеличивается [17, 29].

Подобные ограничения хирально-модифицированных катализаторов Pd можно ожидать при гидрировании других ненасыщенных соединений, имеющих связь C = C или C = N, из-за обычно высокой активности Pd в отношении миграции двойной связи [17].

Этерификация *N*-АФА

Наряду с классическими методами этерификации кислот в присутствии оснований, кислот Бренстеда и Льюиса, в научной литературе известны способы этерификации карбоновых кислот в присутствии хлоридов металлов: палладия (2+) [30], олова (2+) [31], индия (3+) [32].

Образование МЭ *N*-АФА в заметном количестве в системах $\text{Pd}(\text{Acac})_2\text{--}2(\mathbf{3})\text{--H}_2$ с протонированными производными (-)-Cin, очевидно, объясняется тем, что реакция этерификации катализируется протонами кислоты HCl (см. табл. 1, строки 4, 5, 6).

В то же время этерификацию *N*-АФА при гидрировании α -ААКК на каталитической системе $\text{Pd}(\text{Acac})_2\text{--}1\text{--H}_2$ нельзя объяснить кислотным катализом с участием HCl. Можно предположить, что в этом случае реализуется автокаталитическая реакция этерификации с участием α -ААКК, как источника протона. Можно отметить, что реакция этерификации начинает преобладать при отношении (-)-Cin/Pd > 4, когда реакция гидрирования на наночастицах палладия подавлена избытком модификатора на поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Коллоидная каталитическая система $\text{Pd}(\text{Acac})_2\text{--mod--H}_2$, где *mod* – (8*S*,9*R*)-цинхонидин, **1**, и его

протонированные производные (8*S*,9*R*)-цинхонидин*HCl, **2**, (8*S*,9*R*)-цинхонидин*2HCl, **3**, проявляет каталитическую активность в асимметрическом гидрировании α -ААКК. Во всех системах происходит формирование наночастиц палладия со средневзвешенными размерами 5.3 ± 0.8 нм, 4.2 ± 0.5 нм и 4.7 ± 0.8 нм соответственно, при соизмеримых по величине скоростях реакции гидрирования.

Увеличение соотношения скоростей гидрирования двух изомеров α -ААКК от 6.1 до 8.2 при росте мольного отношения (-)-Cin/Pd от 0 до 2 приводит к возрастанию избытка (*R*)-(-)-энантиомера *N*-АФА до 78% и углублению процесса этерификации продукта энантиоселективного гидрирования *N*-АФА.

Согласно стереохимическому анализу изомеры α -ААКК гидрируются с образованием энантиомеров *N*-АФА разного знака в продукте. В условиях реакции наблюдается *цис-транс* изомеризация одного изомера α -ААКК в другой, предваряющая процесс гидрирования.

Очевидным следствием конкурирующей реакции гидрирования изомеров субстрата является необходимость тщательного анализа влияния параметров в реакциях асимметричного гидрирования, катализируемых Pd.

Избыток энантиомера *N*-ацетилфенилаланина достигает 78% (*R*)-(-)-энантиомера на системе $\text{Pd}(\text{Acac})_2\text{--}1\text{--H}_2$ при отношении (8*S*,9*R*)-(-)-цинхонидин/Pd = 1.5, тогда как протонированные формы хинного алкалоида в качестве модификаторов каталитической системы $\text{Pd}(\text{Acac})_2\text{--mod--H}_2$ показывают меньшую эффективность в отношении хиральной индукции.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа финансировалась за счет средств ФГБОУ ВО “Иркутский национальный исследовательский технический университет”.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Jansat S., Picurelli D., Pelzer K., Philippot K., Gómez M., Muller G., Lecante P., Chaudret B. Synthesis, characterization and catalytic reactivity of ruthenium nanoparticles stabilized by chiral N-donor ligands // *New J. Chem.* 2006. V. 30. № 1. P. 115–122. <https://doi.org/10.1039/B509378C>
- Blaser H.U., Federsel H.-J. *Asymmetric catalysis on industrial scale: Challenges, approaches and solutions.* Weinheim: Wiley-VCH, 2011.
- Blaser H.U., Pugin B., Spindler F. Progress in enantioselective catalysis assessed from an industrial point of view // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2005. V. 231. № 1–2. P. 1–20. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.11.025>
- Tang W., Zhang X. New chiral phosphorus ligands for enantioselective hydrogenation // *Chem. Rev.* 2003. V. 103. № 8. P. 3029–3070. <https://doi.org/10.1021/cr020049i>
- Tao F. *Metal Nanoparticles for Catalysis: Advances and Applications.* RSC Catalysis Series // Royal Society of Chemistry Book. 2014. V. 17. P. 1–156. <https://doi.org/10.1039/9781782621034>
- Barbaro P., Santo V.D., Liguori F. Emerging strategies in sustainable fine-chemical synthesis: Asymmetric catalysis by metal nanoparticles // *Dalton Trans.* 2010. V. 39. № 36. P. 8391–8402. <https://doi.org/10.1039/C002051F>
- Yasukawa T., Suzuki A., Miyamura H., Nishino K., Kobayashi S. Chiral metal nanoparticle systems as heterogeneous catalysts beyond homogeneous metal complex catalysts for asymmetric addition of arylboronic acids to α,β -unsaturated carbonyl compounds // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137. № 20. P. 6616–6623. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b02213>
- Grabulosa A., Lavedan P., Pradel Ch., Muller G., Gómez M., Raluy E. P-stereogenic phosphines for the stabilisation of metal nanoparticles. A surface state study // *Catalysts.* 2016. V. 6. № 12. P. 213. <https://doi.org/10.3390/catal6120213>
- Smith G.V., Cheng J., Song R. Enantioselective hydrogenation of prochiral C=C bonds over noble metal catalysts supported by β -cyclodextrin polymer. *Catalysis of organic reactions.* New York-Basel-Hong Kong: Marcel Dekker, 1996.
- Hall T.J., Johnston P., Vermeer W.A.H., Watson S.R., Wells P.B. Enantioselective hydrogenation catalysed by palladium // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1996. V. 101. P. 221–230. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(96\)80232-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(96)80232-1)
- Li M., He W., Zhang S.-Y. The use of cinchona alkaloid derivatives as chiral ligands and organocatalysts in asymmetric catalysis // *Mini-Rev. Org. Chem.* 2022. V. 19. № 2. P. 146–165. <http://dx.doi.org/10.2174/1570193X18666210428133120>
- Perez J.R.G., Malthete J., Jacques J. Hydrogenation asymétrique d'acides cinnamiques prochiraux en présence de Pd sur charbon et de bases chirales // *Compt. Rend.* 1985. V. 300. № 5. P. 169–172.
- Szöllősi G., Niwa S.I., Hanaoka T.A., Mizukami F. Enantioselective hydrogenation of α,β -unsaturated carboxylic acids over cinchonidine-modified Pd catalysts: Effect of substrate structure on the adsorption mode // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2005. V. 230. № 1–2. P. 91–95. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.12.019>
- Szöllősi G., Szabó E., Bartók M. Enantioselective hydrogenation of N-acetyldehydroamino acids over supported palladium catalysts // *Adv. Synth. Catal.* 2007. V. 349. № 3. P. 405–410. <https://doi.org/10.1002/adsc.200600304>
- Borszék K., Mallat T., Baiker A. Enantioselective hydrogenation of 2-methyl-2-pentenoic acid over cinchonidine-modified Pd/alumina // *Catal. Lett.* 1996. V. 41. P. 199–202. <https://doi.org/10.1007/BF00811491>
- Borszék K., Mallat T., Baiker A. Enantioselective hydrogenation of α,β -unsaturated acid. Substrate-modifier interaction over cinchonidine modified Pd/ Al_2O_3 // *Tetrahedron: Asymmetry.* 1997. V. 8. № 22. P. 3745–3753. [https://doi.org/10.1016/S0957-4166\(97\)00526-0](https://doi.org/10.1016/S0957-4166(97)00526-0)
- Borszék K., Mallat T., Baiker A. Palladium-catalysed enantioselective hydrogenation of alkenoic acids. Role of isomerization // *Catal. Lett.* 1999. V. 59. P. 95–97. <https://doi.org/10.1023/A:1019049311321>
- Deng G.-J., Fan Q.-H., Chen X.-M., Liu D.-S., Chan A.S.C. A novel system consisting of easily recyclable dendritic Ru-BINAP catalyst for asymmetric hydrogenation // *Chem. Commun.* 2002. № 15. P. 1570–1571. <https://doi.org/10.1039/B203117E>
- Chan A.S.C., Pluth J.F., Halpern J. Identification of the enantioselective step in the asymmetric catalytic hydrogenation of a prochiral olefins // *J. Amer. Chem. Soc.* 1980. V. 102. № 18. P. 5952–5954. <https://doi.org/10.1021/ja00538a064>
- Broadley K.J. The vascular effects of trace amines and amphetamines // *Pharmacology & Therapeutics.* 2010. V. 125. № 3. P. 363–375. <https://doi.org/10.1016/j.pharmthera.2009.11.005>
- Segawa M. Hereditary progressive dystonia with marked diurnal fluctuation // *Brain Dev.* 2000. № 22. P. 65–80. [https://doi.org/10.1016/S0387-7604\(00\)00148-0](https://doi.org/10.1016/S0387-7604(00)00148-0)
- Ниндакова Л.О., Страхов В.О., Колесников С.С. Гидрирование кетонов на диспергированных хирально-модифицированных наночастицах палладия // *Журнал общей химии.* 2018. Т. 88. № 2. С. 219–227.
- Гордон А., Форд Р. *Спутник Химики. Перевод с англ. Розенберг Е.Л., Коппель С.И.* Москва: Мир, 1976. С. 437–465.
- Bonnetmann H., Braun G., Brijoux W., Brinkmann R., Schulze T.A., Seevogel K., Siepen K. Nanoscale colloidal metals and alloys stabilized by solvents and surfactants. Preparation and use as catalyst precursors //

- J. Organomet. Chem. 1996. V. 520. № 1–2. P. 143–162.
[https://doi.org/10.1016/0022-328X\(96\)06273-0](https://doi.org/10.1016/0022-328X(96)06273-0)
25. Hagen C. M., Widegren J.A., Maitlis P.M., Finke R.G. Is it homogeneous or heterogeneous catalysis? Compelling evidence for both types of catalysts derived from $[\text{rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2]_2$ as a function of temperature and hydrogen pressure // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. № 12. P. 4423–4432.
<https://doi.org/10.1021/ja044154g>
 26. Poltorak O.M., Boronin V.S. A new method of studying active centres in crystalline catalysts // Russ. J. Phys. Chem. 1966. V. 40. P. 1436–1445.
 27. Van Hardeveld R., Hartog F. The statistics of surface atoms and surface sites on metal crystals // Surface Science. 1969. V. 15. № 2. P. 189–230.
[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(69\)90148-4](https://doi.org/10.1016/0039-6028(69)90148-4)
 28. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General atomic and molecular electronic structure system // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. № 11. P. 1347–1363.
<https://doi.org/10.1002/jcc.540141112>
 29. Tungler A., Sipos E., Hada V. Heterogeneous catalytic asymmetric hydrogenation of the C=C bond // Current Organic Chemistry. 2006. V. 10. № 13. P. 1569–1583.
<https://doi.org/10.2174/138527206778249595>
 30. Свирский К.С., Кунакова Р.В., Зайнуллин Р.А., Докичев В.А. Катализируемая PdCl_2 этерификация карбоновых кислот и переэтерификация сложных эфиров // Башкирский химический журнал. 2010. Т. 17. № 2. С. 162–164.
 31. Cho C., Kim D., Choi H., Kim T., Shim S. Catalytic activity of tin(II) chloride in esterification of carboxylic acids with alcohols // Bull. Korean Chem. Soc. 2002. V. 23. № 4. P. 539–540.
<https://doi.org/10.1002/chin.200244079>
 32. Mineno T., Kansui H. High yielding methyl esterification catalyzed by indium (III) chloride // Chem. Pharm. Bull. 2006. V. 54. № 6. P. 918–919.
<https://doi.org/10.1248/cpb.54.918>

COLLOIDAL SYSTEM BASED ON $\text{Pd}(\text{Acac})_2$ –CHIRAL STABILIZER- H_2 IN THE ENANTIOSELECTIVE HYDROGENATION OF *N*-ACETYL- α -AMIDOCINNAMIC ACID

© 2024 L. O. Nindakova, V. O. Strakhov, N. M. Badyrova

It has been shown that the colloidal system $\text{Pd}(\text{Acac})_2$ –mod– H_2 , where mod are chiral stabilizers of molecular (8*S*,9*R*)-cinchonidine, (–)-Cin, and ionic type (–)-Cin*HCl and (–)-Cin*2HCl, exhibits catalytic activity in the asymmetric hydrogenation of *N*-acetyl- α -amidocinnamic acid (AACA) at room temperature and a H_2 pressure of 5 atm.

In the presence of protonated forms of cinchonidine, the esterification reaction of the product *N*-acetylphenylalanine (*N*-APha) was observed. The excess of the R-(–)-enantiomer of *N*-acetylphenylalanine reaches 78% on the $\text{Pd}(\text{Acac})_2$ –(–)-Cin– H_2 system at the ratio (–)-Cin/Pd = 1.5, while the protonated forms of the quinine alkaloid as modifiers of catalytic systems show less efficiency with respect to chiral induction.

Using XRD and HR-TEM, the formation of palladium nanoparticles with average size 5.3 ± 0.8 nm and 4.2 ± 0.5 nm, respectively, was established for the systems $\text{Pd}(\text{Acac})_2$ –(–)-Cin– H_2 and $\text{Pd}(\text{Acac})_2$ –(–)-Cin*HCl– H_2 .

Keywords: Pd nanoparticles, chiral stabilizer, enantioselective hydrogenation, prochiral acids

УДК 544.723.2

ИЗМЕНЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ОТБЕЛЬНОЙ ГЛИНЫ В ХОДЕ ТЕРМООБРАБОТКИ

©2024 С. В. Свергузова¹, Р. Р. Гафаров^{1, *}, О. С. Зубкова^{2, **},
Ж. А. Сапронова¹, И. Г. Шайхиев³

¹Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,
ул. Костюкова, 46, Белгород, 308012 Россия

²Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II,
21-я линия Васильевского острова, 2-4/45, Санкт-Петербург, 199106 Россия

³Казанский национальный исследовательский технологический университет
ул. Карла Маркса, 68, Казань, Республика Татарстан, 420015 Россия

*e-mail: beldevid94@mail.ru

**e-mail: ChurkinaOS@pers.spmi.ru

Поступила в редакцию 27.03.2024 г.

После доработки 20.05.2024 г.

Принята к публикации 20.05.2024 г.

В работе исследованы изменения физико-химических и коллоидно-сорбционных свойств термообработанной отбеленной глины после ее использования в процессе очистки растительного масла. В качестве сравнения использовали отбеленную глину, термообработанную при разных температурах. Коллоидно-сорбционные свойства изучали путем адсорбции красителя метиленового голубого из водных растворов. Показано, что адсорбция метиленового голубого протекает более эффективно глиной, обожженной при температуре 350°C. Адсорбция в области насыщения для глины, термообработанной при 350°C, составила 0.28 ммоль/г, или 89.6 мг/г, а для глины, обожженной при 250°C, – 0.24 ммоль/г, или 76.8 мг/г. При увеличении температуры обжига выше 500°C адсорбционные свойства отхода отбеленной глины снижаются, вероятно, вследствие сгорания углеродного слоя. На примере отработанной отбеленной глины Алексеевского маслоэкстракционного завода было выявлено, что в ходе термообработки материала происходит удаление различных видов воды (свободной, межпакетной, химически связанной), что приводит к изменению таких коллоидно-сорбционных свойств, как рельеф поверхности частиц, удельная поверхность, сорбционная емкость, ζ -потенциал.

Ключевые слова: минералы, адсорбция, термообработка, отбеленная глина, отход промышленности, минеральный состав, растительное масло

DOI: 10.31857/S0023291224040082 EDN: BZVYWK

ВВЕДЕНИЕ

Природные глины являются распространенными полезными ископаемыми, широко используемыми в различных отраслях промышленности: производство цемента, керамического кирпича, буровых растворов, а также при реализации других процессов [1–3]. Месторождения глин встречаются во многих областях Российской Федерации: Белгородской, Курской, Липецкой, Воронежской, Архангельской, Иркутской и др. [4, 5].

К глинам относят тонкозернистые осадочные горные породы, кусковатые или пылевидные в сухом состоянии и приобретающие пластичность,

либо раскисающие при увлажнении [6, 7]. Глины включают в себя минералы, такие как каолинит, монтмориллонит, нонтронит, смектиты, галлуазит, иллит, гидратированные разновидности слюд (гидрослюды), природные хлориты, палыгорскит, сепиолит и др. Для очистки масел, нефти и других материалов преимущественно используют глины, содержащие большую часть монтмориллонита и каолинита [8, 9].

Отходы отбеленной глины образуются в больших количествах в маслоэкстракционной промышленности при очистке растительных масел путем выведения воскоподобных веществ. После проведения процесса вымораживания в качестве

вспомогательного средства используют фильтровальные порошки — отбельные глины [10, 11]. После процесса фильтрации отбеленное масло поступает на дальнейшую переработку, а адсорбент с примесями, осевший на фильтровальных перегородках в виде осадка, сушится паром и удаляется из фильтра. Осадок на фильтрах после завершения всего процесса продувается сухим воздухом. Это делает осадок сыпучим и дает возможность добыть из него остатки масла — таким образом, потери продукта минимизируются [12, 13]. После удаления эти сорбционные материалы складываются на полигонах отходов и являются источником загрязнения окружающей среды, выделяют при разложении токсичные и парниковые газы. Обычно для отбелики вводят 2.5% адсорбента от массы масла [14]. Следовательно, при изготовлении одной тонны растительного масла образуется 25 кг отработанной отбельной глины в сухом виде [13–16]. Учитывая содержание жира, масса отработанной глины увеличивается на 12–15%, что приводит к общему объему около 29 кг на тонну масла [17, 18]. Отбельная глина представляет собой глинистые частицы, загрязненные растительными жирами в количестве около 20%. Глина с жирами образуется на производствах, производящих растительные масла, и лишь на одном из таких предприятий ежедневно производится более 4 тонн такого материала [19–21]. Для поиска рациональных путей использования неостребованного отхода нами было изучено влияние процесса термообработки [22, 23] на изменение коллоидно-сорбционных характеристик отработанной отбельной глины (ОГ), взятой на Алексеевском маслоэкстракционном заводе Белгородской области.

К коллоидным свойствам дисперсии отхода отбельной глины относятся: дисперсность глинистых частиц, их ξ -потенциал, изоэлектрическая точка, сорбционная емкость. Эти показатели влияют на характер протекания адсорбции в процессе водочистки. Повышение дисперсности частиц приводит к увеличению площади контакта отбельной глины с сорбируемым компонентом, что увеличивает эффективность очистки. ξ -потенциал является электрокинетическим потенциалом в коллоидных дисперсиях. На электрический заряд поверхности влияют также pH среды, время контакта взаимодействующих веществ.

Особенности использования отхода отбельной глины связаны с сорбционно-коллоидными свойствами приготавливаемой дисперсии отбельной

глины в водном растворе. Исследования коллоидных свойств глиняной дисперсии и взаимодействие ее с извлекаемым сорбатом способствуют более детальному описанию механизма процесса очистки.

Целью работы являлось исследование возможности использования термообработанной отбельной глины в качестве сорбционного материала для извлечения из водных сред загрязняющих веществ. В качестве загрязняющего вещества на данном этапе исследований использован краситель метиленовый голубой (МГ). Для достижения цели были поставлены следующие задачи: изучение ξ -потенциала частиц отбельной глины при изменении pH среды, определение изоэлектрической точки (ИЭТ) ОГ.

МЕТОДИКА И МАТЕРИАЛЫ

В работе исследовался исходный отход (ИГ) после применения в производстве, а также отработанная глина после обжига при температурах 250°C (ОГ250), 350°C (ОГ350), 500°C (ОГ500) и 600°C (ОГ600). Минеральный и химический состав исследуемых образцов определяли рентгенофазовым анализом [24] по методу порошка на рентгеновском рентгенофлуоресцентном спектрометре. В одном приборе методом рентгеновской флуоресценции (XRF) можно определить элементный состав проб и методом рентгеновской дифракции (XRD) — фазовый состав проб. Морфологию поверхности исследовали методом растровой электронной микроскопии с помощью сканирующего электронного микроскопа.

ξ -потенциал частиц отбельной глины определяли с помощью лазерного анализатора Zetatrac (Microtrac, США) методом электрофореза, который использует высокочастотное переменное электрическое поле для определения подвижности частиц и их заряда.

Насыпную плотность определяли по ГОСТ 5802-86 [25, 26].

Для определения истинной плотности глины был применен пикнометрический метод. Объем жидкости, вытесненный глиной из пикнометра, измерялся для дальнейших расчетов, учитывая известную вместимость пикнометра. В качестве жидкости использовалась дистиллированная вода. Глину перед исследованием тщательно высушивали до полного удаления влаги. В экспериментах

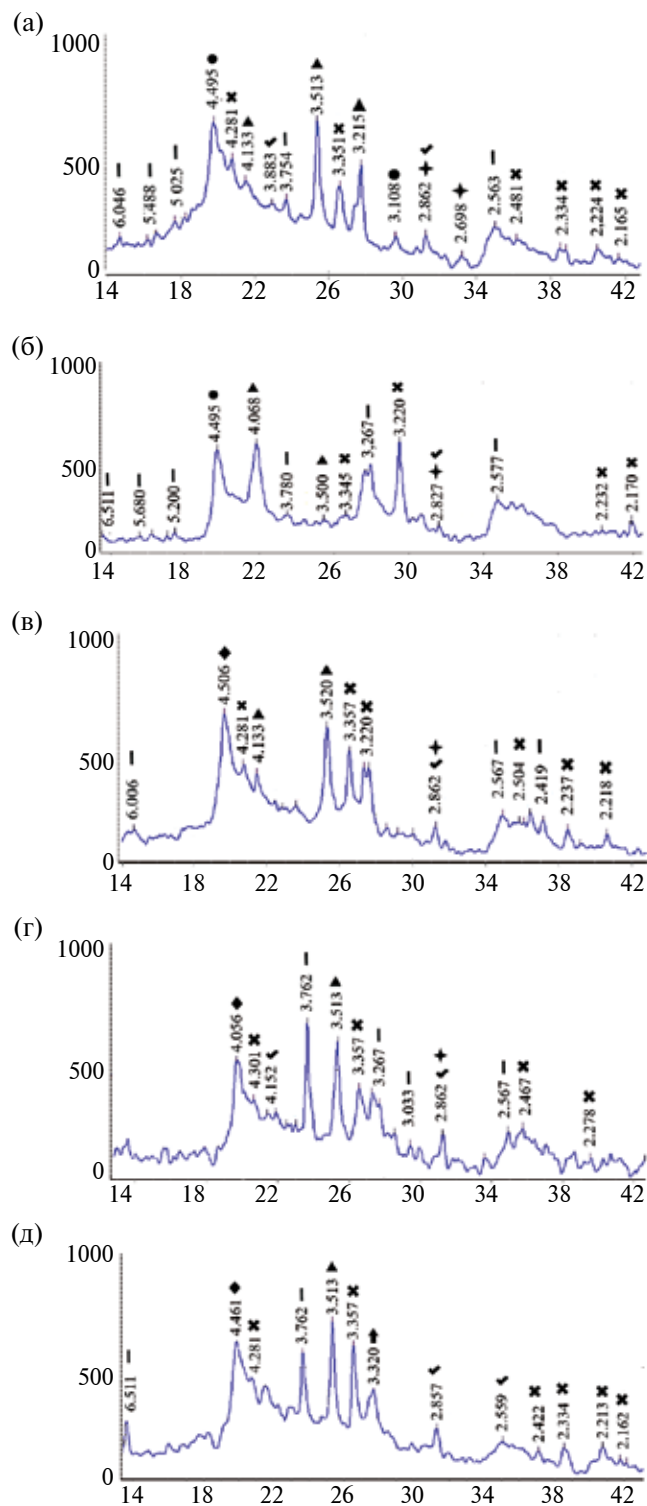


Рис. 1. Рентгеновские порошковые дифрактограммы: а) нативной (НГ), б) ОГ250, в) ОГ350, г) ОГ500, д) ОГ600. $\blacktriangle$ — калиевые полевые шпаты, $\bullet$ — пиррофиллит, $\blacklozenge$ — палыгорскит, $|$ — монтмориллонит, $\times$ — кварц, $\checkmark$ — каолинит, $\blacklozenge$ — арагонит, $\blacktriangle$ — галуазит.

использовалась фракция глины с размером частиц менее 0.2 мм.

Дифференциально-термический анализ (ДТА) для глины был выполнен с использованием прибора синхронного термического анализа. Использовали платиновый тигель (Pt–Rh–lids), образцы осадка и глины массой по 10 г, скорость нагрева 100 К/мин, скорость потока аргона (Ar) 30 см³/мин, скорость потока кислорода 10 см³/мин [27].

Исследование адсорбционных свойств [28, 29] исходной и обожженной ОГ проводили в статических условиях с использованием модельного раствора метиленового голубого (МГ) с концентрацией 15 мг/дм³. Время установления равновесия составляло 24 ч. В колбы вместимостью 250 см³ вносили по 100 см³ модельного раствора, туда же добавляли заданные навески НГ и ОГ. После перемешивания по окончании сорбции суспензию фильтровали и в фильтрате определяли остаточную концентрацию МГ фотоколориметрическим способом при длине волны $\lambda = 660$ нм [30, 31].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ порошковых рентгенограмм (рис. 1) показал, что исследуемую отбельную глину можно отнести к монтмориллонит-каолиновым. В качестве примесей присутствуют: кварц, пиррофиллит, арагонит, палыгорскит, галуазит, известково-натрий-калиевый шпат.

Как можно заметить на рис. 1, после термообработки состав ОГ претерпевает некоторые изменения. Так, на рентгенограммах ОГ после термообработки немного снижается доля монтмориллонита, что, очевидно, можно объяснить процессами деструкции.

На рис. 2. показаны результаты ТГ и ДСК для отработанной отбельной глины. Термогравиметрический анализ (ТГ) — метод термического анализа, при котором регистрируется изменение массы образца в зависимости от температуры. Видно, что при повышении температуры до 999.5°C остаточная масса составляет 80.38%, то есть образец ОГ потерял 19.62% своей массы при нагревании.

При 94.8°C наблюдаются эндотермические эффекты от удаления свободной воды, которая не входит в состав гидратных оболочек молекул и может быть в различных агрегатных состояниях, и

Таблица 1. Физико-химические свойства отработанной отбелной глины

Основные физико-химические свойства	
Насыпная плотность, кг/м ³	1320
Истинная плотность, кг/м ³	2720
Оксидный состав, %	
SiO ₂	51.73
Al ₂ O ₃	16.39
TiO ₂	2.29
Fe ₂ O ₃	17.10
MgO	2.29
CaO	0.95
Na ₂ O	0.44
K ₂ O	8.81

адсорбированной воды, удерживающейся на поверхности вещества силами молекулярного взаимодействия между твердой фазой и жидкостью. Выделение конституционной воды, химически связанной, в которой кислород и водород участвуют в молекулярном строении минералов в виде отдельных ионов (например, гидроксильной группы (ОН⁻)), входящих в состав их кристаллической решетки, в интервале 200 – 400°C характеризуется эндотермическими эффектами при 245.2 и 360.6°C.

Процесс удаления следов конституционной воды в интервале 400–600°C соответствует эндотермическим эффектам при 447.3 и 510.1°C. В диапазоне от 600 до 850°C наблюдается эндотермический эффект при 686.8°C, который, вероятно, связан с удалением воды в виде координированных гидроксид-ионов и изменением координации алюминия (каолинит), также происходит удаление межпакетной воды в монтмориллоните.

В интервале температур от 850 до 1000°C происходят процессы удаления следов гидроксид-ионов и перестройки кристаллической решетки для каолинита и монтмориллонита. Соответствующие слабо выраженные эндотермические эффекты зафиксированы при температуре 859.9 и 905.7°C. Таким образом, при помощи термического анализа установлено, что исследуемый отход глины претерпевает некоторые изменения при термообработке [32, 33].

Изменения количества оксидов при нагревании отхода отбелной глины представлены на рис. 3. Как видно из рис. 3, с повышением температуры увеличивается доля Al₂O₃ это, по-видимому, связано с удалением свободной и конституционной воды.

Для получения более полной текстурной характеристики отработанной отбелной глины ОГ250 и

Изменения, происходящие с глинистыми минералами, входящими в состав отбелной глины, указаны ниже.

100–200°C → Удаление свободной H ₂ O	Все минералы
↓ 200–400°C Выделение конституционной H ₂ O →	Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O Al ₂ O ₃ ·4SiO ₂ ·4H ₂ O Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ CaCO ₃
↓ 400–600°C → Удаление H ₂ O, разрушение кристаллической решетки	Mg ₅ (Si ₄ O ₁₀) ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₄ ·4(H ₂ O) Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O Al ₂ O ₃ ·4SiO ₂ ·4H ₂ O Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
↓ 600–850°C → Удаление H ₂ O, разрушение кристаллической решетки	Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O Al ₂ O ₃ ·4SiO ₂ ·4H ₂ O Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
↓ 850–1000°C → Удаление H ₂ O, разрушение кристаллической решетки	Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O Al ₂ O ₃ ·4SiO ₂ ·4H ₂ O Mg ₅ (Si ₄ O ₁₀) ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₄ ·4(H ₂ O) Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄

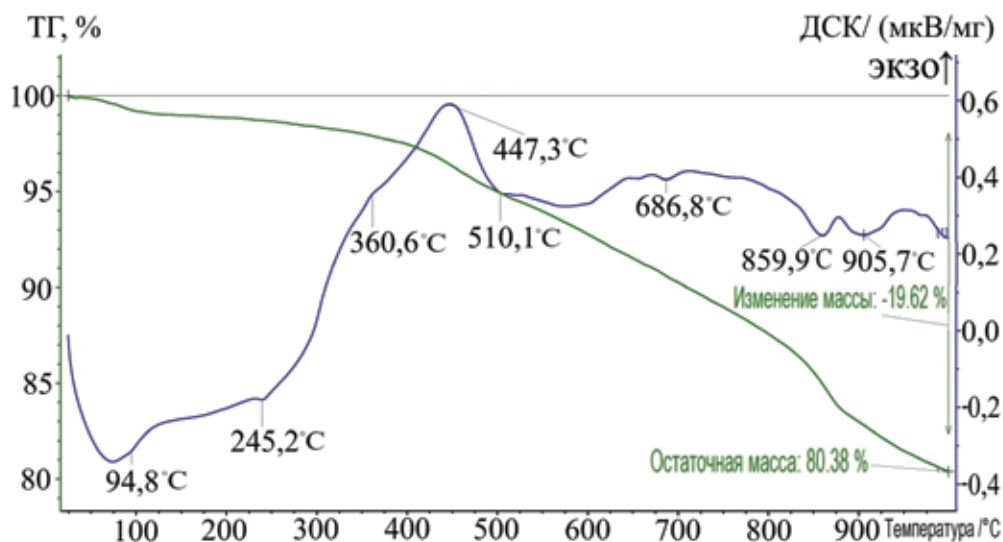


Рис. 2. Кривые ТГ и ДСК для отработанной отбеленной глины.

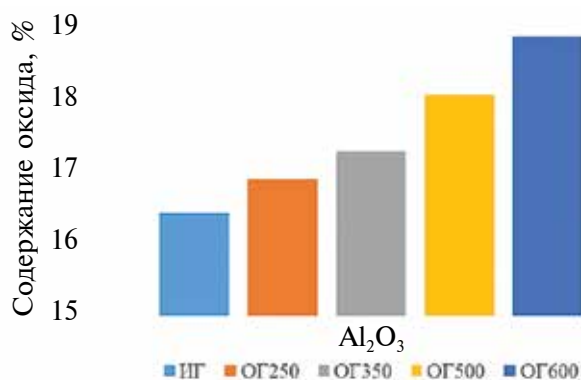


Рис. 3. Изменения количества оксида алюминия при нагревании отхода отбеленной глины.

ОГ350 проводили электронно-микроскопические исследования.

На рис. 4. видно, что частицы ОГ обладают выраженной развитостью микрорельефа. Также при анализе микрофотографий установлено, что в основном поверхность анализируемых образцов представлена равномерно распределенной глинистой фракцией (1 на рис. 4). Изометричная форма частиц с хорошо заметной слоистой структурой позволяет идентифицировать основной глинистый минерал как монтмориллонит (2 на рис. 4).

Из проведенных исследований можно сделать вывод, что при термической обработке изменяются как физико-химические, так и адсорбционные свойства отбеленной глины.

Для сравнения сорбционных свойств ОГ250 и ОГ350 строили изотермы адсорбции (рис. 5) в статическом режиме по методике, описанной в разделе “Методика и материалы”.

Из результатов исследования видно, что максимальная сорбционная емкость ($A_{\max}$) увеличивается при повышении температуры термообработки. Так, для глины, обожженной при 250°C, $A_{\max}$ равна 0.24 ммоль/г, или 76.8 мг/г, а для глины, обожженной при 350°C, $A_{\max}$ составляет 0.28 ммоль/г, или 89.6 мг/г, что на 15% больше. При увеличении температуры обжига ОГ выше 500°C адсорбционные свойства ОГ снижаются, вероятно, вследствие сгорания углеродного слоя. Это хорошо видно на рис. 6, т.к. при температуре обжига 600°C эффективность очистки ниже, чем при использовании ОГ, обожженной при температуре 500°C.

По найденным значениям $A_{\max}$ была рассчитана удельная поверхность $S_{\text{уд}}$ для глины, обожженной при 250 и 350°C, по формуле (1):

$$S_{\text{уд}} = \frac{A_{\max} \cdot N_A \cdot Q}{M}, \quad (1)$$

где N_A – число Авогадро ($6.02 \cdot 10^{23}$ ммоль⁻¹), Q – истинная площадь поперечного сечения молекулы МГ, м²; M – молекулярная масса МГ, 319.85 г/моль.

Результатами расчетов определено, что удельная поверхность глины, обожженной при 250°C, составляет 25.8 м²/г, а обожженной при 350°C – 30.04

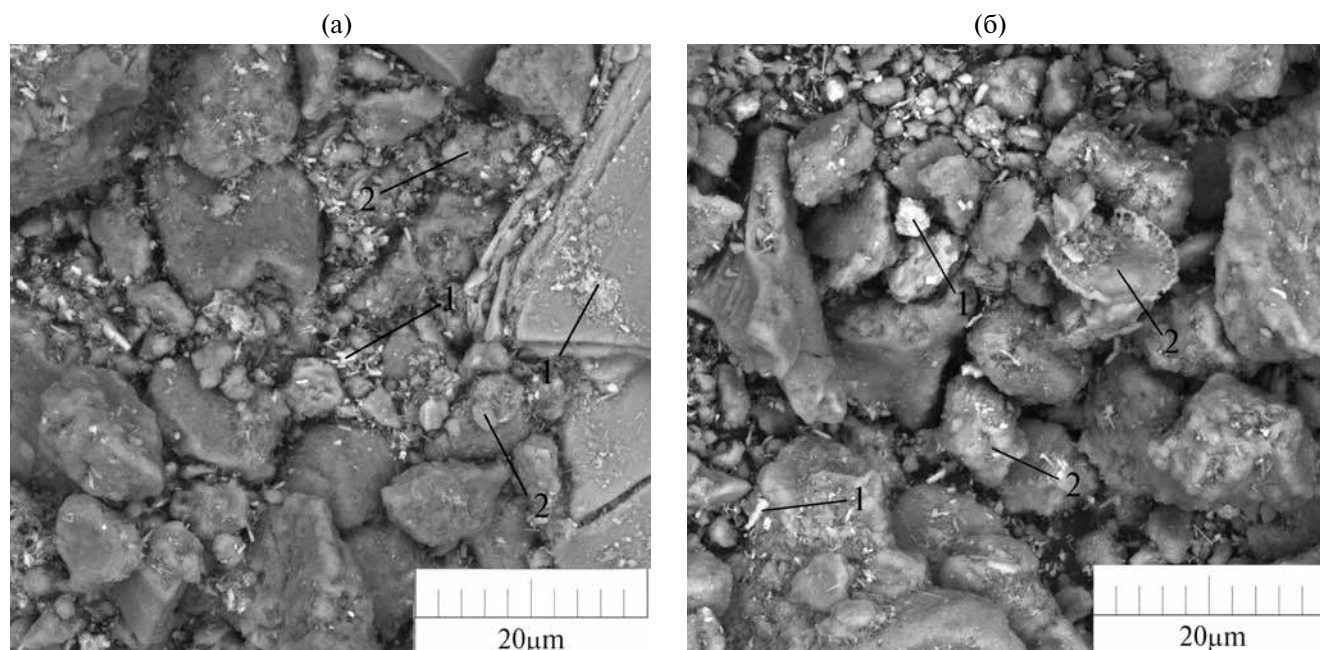


Рис. 4. Микрофотографии отработанной отбеленной глины: а) ОГ250; б) ОГ350.

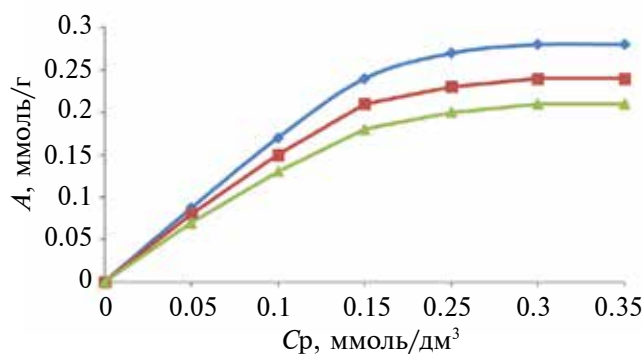


Рис. 5. Изотермы адсорбции МГ ОГ350, ОГ250 и ОГ500.

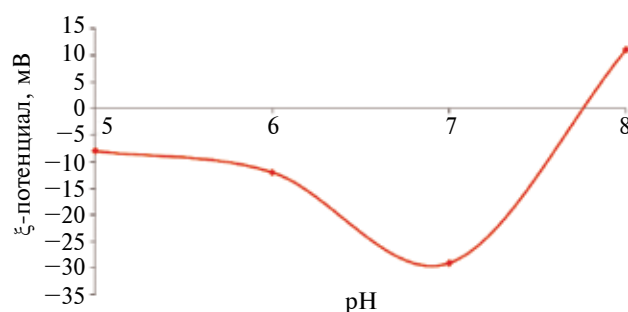


Рис. 6. Зависимость ξ -потенциала поверхности частиц отбеленной глины, обожженной при 350°C, от величины pH.

м²/г, т.е. после увеличения температуры обжига удельная поверхность сорбционного материала возрастает на 16.4%.

Для получения дополнительных данных о процессе адсорбции нами исследована зависимость ξ -потенциала от pH среды (рис. 6). Полученные данные свидетельствуют о том, что максимальное значение ξ -потенциала (–29.2 мВ) наблюдается при pH 6.5–7.5.

При увеличении pH раствора до 7.8 наблюдается изоэлектрическая точка. Повышение величины ξ -потенциала до +11.6 мВ при сорбции МГ объясняется перезарядкой внешнего диффузного

слоя частиц при появлении в растворе избытка противоионов (например): перезарядка поверхности диффузного слоя за счет притяжения противоионов из раствора.

График зависимости эффективности очистки растворов МГ от температуры обжига ОГ доказал, что наибольшая эффективность очистки достигается при обжиге ОГ при температуре 350°C (рис. 7).

С целью изучения влияния дисперсности частиц ОГ350 на эффективность очистки модельных растворов МГ, проводились исследования на модельных растворах в статических условиях (рис. 8).

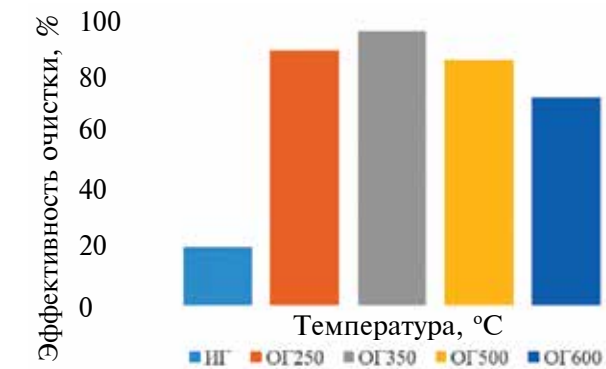


Рис. 7. График зависимости эффективности очистки растворов МГ от температуры обжига ОГ.

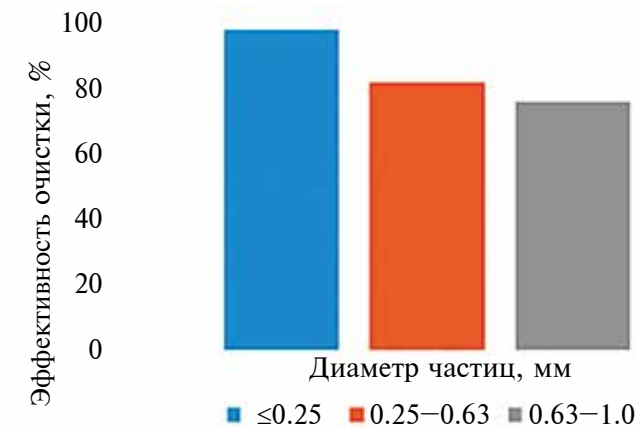


Рис. 8. Зависимость эффективности очистки растворов МГ от размера частиц ОГ350.

Зависимости эффективности очистки модельных растворов от фракции сорбента показывают, что эффективность очистки возрастает с увеличением дисперсности используемой глины с 77 до 98%.

В связи с тем, что используемая нами в качестве сорбционного материала отбеленная глина представляет собой отход производства и имеет низкую стоимость, подвергать ее после процесса

водоочистки регенерации нецелесообразно. К тому же процессы регенерации сопряжены с образованием новых видов отходов. Поэтому отработанный сорбционный материал на основе отбеленной глины, с нашей точки зрения, целесообразно использовать в качестве пигментов-наполнителей при изготовлении красок, грунтовок, шпаклевок и других аналогичных материалов. При производстве красок используются различные пигменты, в том числе такие как метиленовый голубой. Поэтому отрицательного влияния на качество красок, грунтовок оказываться не будет [34, 35].

Наполнители, применяемые в лакокрасочной промышленности, должны иметь: высокую дисперсность, низкую маслосъемность, небольшую плотность, низкую твердость, доступность для приобретения и минимальное содержание водорастворимых примесей. [36–38].

В табл. 3 приведены некоторые свойства используемых в настоящее время наполнителей, а также отработанного сорбционного материала на основе отбеленной глины.

Как видно из приведенных в табл. 3. данных, отработанный сорбционный материал на основе отбеленной глины имеет свойства, сходные с используемыми материалами. Есть основания полагать, что этот материал также может быть использован в качестве пигментов-наполнителей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что термообработка влияет как на коллоидно-адсорбционные свойства отхода отбеленной глины, так и на физико-химические. Удельная поверхность глины, установленная расчетным методом, для обожженного образца при 250°С составляет 25.8 м²/г, а для обожженной при 350°С – 30.04 м²/г, что по сравнению с обожженной при 250°С глиной больше на 16.4%.

Таблица 3. Некоторые свойства наполнителей

Название	Плотность, кг/м³	Маслосъемность	pH водной вытяжки
Барит	4500	6–10	8–9
Доломит	2850	15–19	10
Каолин	2540–2600	13–20	5–8
Мел	2710	10–14	9–10
Отработанный сорбционный материал	2620	18	7.5

2. Термогравиметрический анализ и дифференциально-сканирующая калориметрия показали, что в ходе термообработки зажиренной глины происходят удаление свободной, адсорбированной, межпакетной и конституционной воды, а также разрушение кристаллических решеток и частичная деструкция других органических соединений.

3. Согласно результатам адсорбционных исследований, статическая сорбционная емкость обожженной при 250°C глины к красителю МГ составляет 0.24 ммоль/г, или 76.8 мг/г, в то время как для термообработанной эта величина равна 0.28 ммоль/г, или 89.6 мг/г, что представляет собой повышение на 15% по сравнению с необработанной глиной. При повышении температуры обжига выше 500°C адсорбционные характеристики глины снижаются, вероятно, из-за сгорания углеродного слоя.

4. Анализ ξ -потенциала показал, что максимальное значение ξ -потенциала (–29.2 мВ) наблюдается при pH 6.5–7.5, а изоэлектрическая точка при pH = 7.8.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было. Работа выполнена в рамках реализации федеральной программы поддержки университетов “Приоритет 2030” с использованием оборудования на базе Центра высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петин А.Н., Фурманова Т.Н., Петина М.А. Геоэкологические проблемы добычи общераспространенных полезных ископаемых в Белгородской области // Горный журнал. 2015. № 8. С. 61–64. <http://dx.doi.org/10.175S0/gzh.2015.08.13>
2. Litvinova T.E., Tsareva A.A., Poltoratskaya M.E., Rudko V.A. The mechanism and thermodynamics of ethyl alcohol sorption process on activated petroleum coke // Journal of Mining Institute, 2024.
3. Свергузова С.В., Шайхиев И.Г., Сапронова Ж.А. и др. Физико-химические свойства отбеленной глины // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2023. Т. 66. № 6. С. 76–84. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20236606.6780>
4. Oranska O.I. Gornikov Yu. I. X-ray diffraction and thermal studies on some food and cosmetic bentonite clays // Chemistry, Physics and Technology of Surface. 2019. V. 10. № 1. P. 13–21. <https://doi.org/10.15407/hftp10.01.013>
5. Александрова Т.Н., Потемкин В.А. Разработка методики оценки процесса гидроциклонирования с учетом реологических параметров минеральной суспензии // Записки Горного института. 2021. Т. 252. С. 908–916. <https://doi.org/10.31897/PMI.2021.6.12>
6. Kussainova B.M., Tazhkenova G.K., Kazarinov I.A. Physical and chemical properties of natural clay deposits // Bulletin of L.N. Gumilyov Eurasian National University. Chemistry. Geography. Ecology Series. 2020. № 1(130). P. 42–47. <https://doi.org/10.32523/2616-6771-2020-130-1-42-47>
7. Silyakov V.M., Bazhin V.Y., Piirainen V.Y. et al. Implementation of self-propagating low-temperature synthesis to produce pure silicon carbide. Refract. Ind. Ceram. 2023. V. 64. P. 265–270. <https://doi.org/10.1007/s11148-024-00836-2>
8. Косулина Т.П., Цокур О.С., Левашов А.С., Лукина Д.Ю. Некоторые свойства и состав отходов масложировой промышленности стадии винтеризации растительного масла // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. 2013. Т. 10. № 4. С. 67–75.
9. Студеникина Л.Н., Попова Л.В., Корчагин В.И. Утилизация оксо-неустойчивых отходов в производстве полимерных композиций // Экология и промышленность России. 2019. Т. 23. № 3. С. 4–8. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2019-3-4-8>
10. Реутская И.В. Экономическое обоснование внедрения универсальной технологии и производственной линии для переработки отходов очистки масличных семян // Естественно-гуманитарные исследования. 2020. № 28(2). С. 249–253. <https://doi.org/10.24411/2309-4788-2020-10110>
11. Pyagay I.N., Shaidulina A.A., Konoplin R.R., Artyushevskiy D.I. et al. Production of amorphous silicon dioxide derived from aluminum fluoride industrial waste and consideration of the possibility of its use as $Al_2O_3 - SiO_2$ catalyst supports // Catalysts. 2022. V. 12. № 2. P. 162. <https://doi.org/10.3390/catal12020162>
12. Лебедев А.Б., Бажин В.Ю., Жадовский И.Т. Физико-химический процесс саморассыпания спека с получением оксида алюминия и γ -ортосиликата кальция // Цветные металлы. 2024. Т. 974. № 2. С. 80–86. <https://doi.org/10.17580/tsm.2024.02.10>
13. Зубкова О.С., Пягай И.Н., Панкратьева К.А., Топорчина М.А. Разработка состава и исследование

- свойств сорбента на основе сапонита // Записки Горного института. 2023. Т. 259. С. 21–29.
<https://doi.org/10.31897/PMI.2023.1>
14. Лебедев А.Б., Ивкин А.С. Повышение скорости спекания окатышей при полной замене бентонита на красный шлам // Черные металлы. 2023. № 3. С. 11–17.
<https://doi.org/10.17580/chm.2023.03.02>
 15. Горбов В.С., Куртукова Л.В., Горелова И.С. Обеспечение экологической безопасности при производстве растительных масел // Химия. Экология. Урбанистика. 2020. Т. 1. С. 67–69.
 16. Разговоров П.Б., Прокофьев В.Ю., Разговорова М.П. Изучение процесса кристаллообразования восков в растительных маслах при введении затравочных минеральных добавок // Химия растительного сырья. 2013. № 2. С. 207–212.
<https://doi.org/10.14258/jcprm.1302207>
 17. Овчинникова В.Д. Проблема утилизации отходов отбеливающей глины сланцевых производств и пути ее решения // Наука и образование: новое время. Научно-методический журнал. 2021. № 1. С. 4–8.
 18. Кембаев А.Р., Бимбетова Г.Ж., Маренов Б.Т., Токсамбаева Р.К. Мұнайгаз ұңғымаларына шегендеу бағаналарын бекіту үшін тампонажды коспаларды қолдану / А.Р. Кембаев, // Вестник науки Южного Казахстана. 2022. № 3. Р. 15–19.
 19. Иконникова Н.Д. Изучение пластичности глины, свойства глины, пластичность глины // Инновации. Наука. Образование. 2022. № 52. С. 664–669.
 20. Хакимова Н.К., Низомов А.Б., Хакимов Ш.Ш., Мажидов К.Х. Оптимизация мощности очистительных отделений маслоэкстракционных предприятий // Universum: технические науки. 2020. № 7–2(76). С. 32–35.
 21. Морозова И.М., Мазурова Н.Н., Морозов И.М. Биохимический состав семян масличных культур, используемых при производстве кормовой продукции // Веснік Віцебскага дзяржаўнага ўніверсітэта. 2022. № 1. С. 48–53.
 22. Стрелков А.К., Базарова А.О., Теплых С.Ю. Методика оценки эффективности применения биопрепарата на сточных водах маслоэкстракционного производства // Градостроительство и архитектура. 2022. Т. 12. № 3(48). С. 28–33.
<https://doi.org/10.17673/Vestnik.2022.03.04>
 23. Горелова О.М., Куртукова Л.В. Поиск путей утилизации отходов в производстве растительных масел // Известия Кыргызского государственного технического университета им. И. Раззакова. 2019. № 2(50). С. 232–237.
 24. Дубовиков О.А., Бричкин В.Н., Николаева Н.В., Ромашев А.О. Исследование процесса термохимического обогащения бокситов Среднего Тимана // Обогащение руд. 2014. № 4. С. 14–18.
 25. Poyarov V.G., Kopylova T.N., Sinyakova M.A., Rudko V.A. Quantitative determination of trace heavy metals and selected rock-forming elements in porous carbon materials by the X-ray fluorescence method // ACS Omega. 2021. V. 6. № 38. P. 24595–24601.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.1c03217>
 26. Харченко А.И., Алексеев В.А., Харченко И.Я., Алексеев А.А. Применение шлакощелочных вяжущих в технологии струйной цементации для усиления грунтов // Вестник МГСУ. 2019. Т. 14. № 6(129). С. 680–689.
<https://doi.org/10.22227/1997-0935.2019.6.680-689>
 27. Шлыков Н.Д. Влияние насыпной плотности цемента на прочность бетона // Инженерный вестник Дона. 2019. № 2(53). С. 49.
 28. Соколов Д.А., Дмитриевская И.И., Паутова Н.Б. и др. Исследование стабильности почвенного органического вещества методами дериватографии и длительной инкубации // Почвоведение. 2021. № 4. С. 407–419.
<https://doi.org/10.31857/S0032180X21040146>
 29. Пашкевич М.А., Быкова М.В. Методология термодесорбционной очистки локальных загрязнений почв от нефтепродуктов на объектах минерально-сырьевого комплекса // Записки Горного института. 2022. Т. 253. С. 49–60.
<https://doi.org/10.31897/PMI.2022.6>
 30. Eyyubova E.J., Nagiyev Kh.J., Mammadov S.E. Adsorption of Fe (III) ions on modified adsorbent: Adsorption isotherms // Azerbaijan Chemical Journal. 2022. № 4. P. 33–42.
<https://doi.org/10.32737/0005-2531-2022-4-33-42>
 31. Курдюмов В.Р., Тимофеев К.Л., Мальцев Г.И., Лебедь А.Б. Сорбционное извлечение ионов никеля (II) и марганца (II) из водных растворов // Записки Горного института. 2020. Т. 242. С. 209.
<https://doi.org/10.31897/PMI.2020.2.209>
 32. Черемисина О.В., Пономарева М.А., Молотилова А.Ю., Машукова Ю.А., Соловьев М.А. Сорбционная очистка вод кислотонакопителя от железа и титана на органических полимерных материалах // Записки Горного института. 2023. Т. 264. С. 971–980.
<https://doi.org/10.31897/PMI.2023.28>
 33. Ульяева Г.А., Ким В.А. Дифференциально-термический анализ различных видов углеродсодержащих восстановителей // Кокс и химия. 2019. № 8. С. 31–36.
 34. Османова А.А., Гейдаров А.А., Джаббарова З.А., Алышанлы Г.И. К вопросу термического разложения $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // Металлы. 2022. № 5. С. 17–22.
 35. Фомина Н.Н., Исмагилов А.Р. Исследование дисперсности пигментов и наполнителей лакокрасочных материалов // Эксперт: теория и практика. 2020. № 3(6). С. 74–79.
<https://doi.org/10.24411/2686-7818-2020-10029>
 36. Герасимова Л.Г., Николаев А.И., Шукина Е.С., Сафонова И.В. Минеральные отходы обогащения

- апатит-нефелиновых руд — сырьевой источник получения функциональных материалов // Горный журнал. 2020. № 9. С. 78–84.
<https://doi.org/10.17580/gzh.2020.09.11>
37. Ольшевская Л.Н., Лазарева Е.Н., Татаринцева Е.А. и др. Гальваношламы — источник вторичных материальных ресурсов при получении пигментов—наполнителей для лакокрасочных изделий // Теоретическая и прикладная экология. 2023. № 2. С. 89–95.
<https://doi.org/10.25750/1995-4301-2023-2-089-095>
38. Свергузова С.В., Старостина И.В., Тарасова Г.И. и др. Оценка качества пигментов-наполнителей на основе ХОЖК с помощью регрессионного анализа // Вестник Технологического университета. 2016. Т. 19. № 6. С. 74–76.

CHANGES IN PHYSICOCHEMICAL AND SORPTION PROPERTIES OF BLEACHING CLAY DURING HEAT TREATMENT

© 2024 г. S. V. Sverguzova, R. R. Gafarov, O. S. Zubkova, J. A. Sapronova, I. G. Shaikhiev

The work investigated changes in the physicochemical and colloidal sorption properties of heat-treated bleaching clay after its use in the process of refining vegetable oil. As a comparison, we used bleaching clay heat-treated at different temperatures. Colloidal sorption properties were studied by adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions.

It has been shown that the adsorption of methylene blue occurs more efficiently with clay fired at a temperature of 350°C. Adsorption in the saturation region for clay heat-treated at 350°C was 0.28 mmol/g or 89.6 mg/g, and for clay fired at 250°C — 0.24 mmol/g or 76/8 mg/g. When the firing temperature increases above 500°C, the adsorption properties of the bleaching clay waste decrease, probably due to the combustion of the carbon layer.

Using the example of spent bleaching clay from the Alekseevsky oil extraction plant, it was revealed that during the heat treatment of the material, various types of water (free, interpacket, chemically bound) are removed, which leads to a change in colloidal sorption properties such as particle surface relief, specific surface area, sorption capacity ζ -potential.

Keywords: minerals, adsorption, heat treatment, bleach clay, industrial waste, mineral composition, vegetable oil

УДК 543.422.3+544.77

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИТИЧЕСКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ ПОЛИОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ АЛКИЛФЕНОЛОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

© 2024 г. Н. Б. Шестопалова*, Ю. А. Фомина

Саратовский государственный медицинский университет им. В.И. Разумовского Минздрава России,
ул. Большая Казачья, 112, Саратов, 410012 Россия

*e-mail: shestopalovanb@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.04.2024 г.

После доработки 29.05.2024 г.

Принята к публикации 29.05.2024 г.

Изучено мицеллообразование неионных ПАВ (нПАВ) полиоксиэтилированных алкилфенолов Тритон X-100 (ТХ-100) и Тритон X-114 (ТХ-114) в водных растворах спектрофотометрическим методом. Рассчитаны спектральные характеристики кривых поглощения растворов нПАВ в диапазонах концентраций: 0.02–0.80 ммоль/л для ТХ-100 и 0.02–0.40 ммоль/л для ТХ-114. Исследовано влияние шага сканирования по шкале длин волн (0.1, 0.2, 0.5 и 1.0 нм) на положение максимумов и интенсивность поглощения. Установлено, что оптическая плотность монотонно возрастает во всем диапазоне концентраций. Выявлено, что при всех шагах сканирования происходит bathochromный сдвиг максимума поглощения длинноволновой полосы (275 нм) на 1.5 нм (ТХ-114) и 2.0 нм (ТХ-100) при определенной концентрации нПАВ. На кривой зависимости положения максимума поглощения от концентрации нПАВ наблюдается характерный излом, положение которого зависит от шага сканирования. Предложен новый способ спектрофотометрического определения критических концентраций мицеллообразования (ККМ) ТХ-100 и ТХ-114, основанный на установлении зависимости положения максимума поглощения длинноволновой полосы в электронном спектре поглощения от концентрации нПАВ в водном растворе. Установлено, что для графического определения ККМ оптимальным шагом сканирования является 0.1 нм. Определены значения ККМ для ТХ-100 и ТХ-114, которые составили (0.24 ± 0.02) ммоль/л и (0.20 ± 0.01) ммоль/л соответственно, согласующиеся с литературными данными.

Ключевые слова: полиоксиэтилированные алкилфенолы, Тритон X-100, Тритон X-114, критическая концентрация мицеллообразования, спектрофотометрия

DOI: 10.31857/S0023291224040097 EDN: BZVAGX

ВВЕДЕНИЕ

Полиоксиэтилированные алкилфенолы, имеющие общую формулу $RC_6H_4O(CH_2CH_2O)_nH$, являются типичными представителями неионогенных поверхностно-активных веществ (нПАВ), молекулы которых содержат в качестве гидрофильной части полиэтиленоксидную цепь (ЕО), а гидрофобной — моноалкил- или диалкилфенолы с разветвленными или неразветвленными радикалами (R) с количеством атомов углерода выше 7. Преимущественно представлены полиоксиэтилированными изононил- и изооктилфенолами, которые являются продуктами последовательного присоединения оксида этилена к соответствующим

производным фенола и представляют собой смесь полимергомологов с различной степенью оксиэтилирования (n). Отличительной особенностью нПАВ является возможность существования их в молекулярной форме в истинных и в коллоидных растворах [1, 2].

Дифильный характер этих соединений обуславливает не только способность адсорбироваться на различных поверхностях раздела, но и образовывать мицеллы — термодинамически устойчивые частицы коллоидного размера. В отличие от адсорбции, самопроизвольный процесс агрегирования молекул происходит во всем объеме системы при некоторой, характерной для каждого нПАВ, так называемой

критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Значение ККМ является одной из основных физико-химических характеристик ПАВ, которая зависит от структуры соединения, кислотности среды, присутствия электролитов, органических растворителей и других факторов [3].

Способность к мицеллообразованию в сочетании с высокой поверхностной активностью обуславливает солюбилизационные, эмульгирующие, смачивающие, пенообразующие и другие специфические свойства нПАВ [4]. Появление мицелл может быть зафиксировано при изучении зависимости какого-либо физического свойства системы от концентрации ПАВ и определении точки перегиба на кривой “физико-химическое свойство—концентрация”. Разнообразные методы определения ККМ позволяют также получать дополнительную информацию о размере и форме мицелл, их гидратации, мицеллярной массе, термодинамике процесса [5], что имеет немаловажное значение для эффективности их использования в различных технологических процессах.

В настоящее время методы определения ККМ принято делить на прямые и косвенные. К прямым методам, основанным на регистрации изменения какого-либо физико-химического свойства при увеличении концентрации ПАВ в растворе, чаще относят методы определения мутности растворов, поверхностного натяжения, электрической проводимости, коэффициента преломления света, вязкости [6]. В косвенных методах регистрируют изменения физико-химических характеристик, например, светопоглощение или люминесценцию, происходящие с веществами — “зондами” — в присутствии мицелл ПАВ различной природы.

Среди большого разнообразия методов, применяющихся для определения ККМ, спектроскопические методы привлекают внимание исследователей простотой выполнения эксперимента, достаточно высокой точностью, аппаратурной оснащенностью. Возможности и ограничения прямых и косвенных спектроскопических определений ККМ показаны в обзоре [7]. Большинство методов являются косвенными, основанными на различии в светопоглощении или испускании “зондов” в присутствии свободных молекул и мицелл ПАВ. Изменение формы спектральных кривых, а также интенсивности поглощения или флуоресценции происходит за счет различного влияния мицелл ПАВ на физико-химические процессы: растворимость красителей; кислотно-основные

и таутомерные равновесия; каталитическую активность органических соединений; образование ионных ассоциатов и др.

Среди достаточно изученных и охарактеризованных нПАВ полиоксиэтилированные алкилфенолы серии Тритон Х занимают важное место. Они являются компонентами моющих и чистящих средств, смачивателями, диспергаторами и солюбилизаторами липофильных веществ [1]. В связи с этим Тритоны находят широкое применение в различных отраслях науки и техники, включая медицину, фармацию и биохимию [8–13]. Мицеллярные системы на основе Тритонов применяются в молекулярной и атомной спектроскопии, электрохимических методах анализа, различных вариантах хроматографии, в экстракции и других методах разделения, концентрирования и определения неорганических и органических веществ, а также в пробоподготовке [14–19].

Поскольку в области ККМ резко изменяются физико-химические свойства ПАВ, важное значение приобретает информация о состоянии соединений в растворе. Мицеллообразование очень сильно зависит от микроокружения молекул ПАВ, следовательно, значения ККМ, определенные различными методами, могут не совпадать. В связи с этим, заслуживают особого внимания “беззондовые” методы.

Отдельный интерес представляет прямое определение ККМ для растворов Тритонов спектроскопическими методами, как для веществ, обладающих собственным поглощением и способных к флуоресценции. Авторами [7] указывается, что прямую спектрофотометрию можно применять для определения ККМ по изменению наклона прямой зависимости поглощения при заданной длине волны от концентрации ПАВ в растворе. Некоторыми исследователями предпринимались попытки спектрофотометрического определения ККМ Тритонов [20, 21]. Так, при изучении светопоглощения водных растворов Тритона Х-100 в диапазоне концентраций 0.0428–0.6838 ммоль/л было установлено, что поглощение увеличивается немонотонно и характеризуется максимумом ($\lambda_{\max}$) при 277 ± 1 нм. При повышении концентрации нПАВ не наблюдали изменения кривой поглощения и смещения $\lambda_{\max}$, что не позволило определить точку перегиба [20].

Изучение спектров поглощения водных растворов Тритонов с различной степенью оксиэтилирования

(Тритон X-114, Тритон X-100 и Тритон X-165) [21] показало, что поглощение монотонно увеличивается с концентрацией нПАВ и максимально при 274 ± 1 нм для всех растворов. Однако авторы также не смогли зафиксировать изменение положения максимумов и форм спектров даже при высоких концентрациях нПАВ. Таким образом, определение точки перегиба, соответствующей морфологическому изменению, затруднено, несмотря на то, что в области исследуемых концентраций происходят структурные изменения в растворах Тритонов. Невозможность применения прямой спектрофотометрии побудило авторов к исследованию флуоресценции растворов Тритонов и нахождению условий для прямого флуориметрического определения ККМ по изменению интенсивности флуоресценции в максимуме излучения при 306 ± 1 нм, т.к. при увеличении концентрации нПАВ происходило увеличение интенсивности флуоресценции без смещения максимумов эмиссии. Рост интенсивности излучения домицеллярных и мицеллярных растворов был различен, что отражалось характерным перегибом в области ККМ на кривой зависимости интенсивности излучения от концентрации нПАВ. Рассчитанные значения ККМ составили 0.20, 0.29 и 0.41 ммоль/л для TX-114, TX-100 и TX-165 соответственно.

Следует отметить, что на спектральные характеристики (положение максимума поглощения, форму спектра, интенсивность поглощения) влияет не только состояние вещества в растворе, но и технические возможности спектрофотометра при регистрации поглощения, а именно скорость сканирования, шаг регистрации по шкале длин волн.

В связи с этим нами была поставлена цель изучения влияния параметров регистрации электронных спектров поглощения водных растворов оксиэтилированных алкилфенолов Тритона X-100 и Тритона X-114 на их спектральные характеристики, а также оценка возможности применения прямой спектрофотометрии для определения ККМ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали Тритон X-100 (TX-100) (“Carl Roth”, Германия), и Тритон X-114 (TX-114) (“PanReac AppliChem”, Германия) квалификации “extra pure”. Исходные растворы с концентрацией $1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л готовили растворением точной навески нПАВ в бидистиллированной воде (“УПВА-5”, Россия; электропроводность 2.33 мкСм/см, “АНИОН 4152”, Россия). Взвешивание проводили на аналитических весах “HR-200” (“A&D”, Япония,

± 0.0001 г). Для исследований готовили 40 рабочих растворов TX-100 в диапазоне концентраций 0.02–0.80 ммоль/л и 20 рабочих растворов TX-114 с концентрациями 0.02 – 0.40 ммоль/л разбавлением исходных растворов бидистиллированной водой, интервал между концентрациями 0.02 ммоль/л. Использовали дозаторы (“Ленпипет”, Россия) и предварительно откалиброванные мерные колбы вместимостью 10.0 мл. Перед спектрофотометрированием рабочие растворы термостатировали при 25°C в течение 30 мин (термостат суховоздушный ТСО-1/80 СПУ, Россия).

В работе также использовали: фенол (“PanReac AppliChem”, Германия), толуол и бензол (ч.д.а., “ЭКОС-1”, Россия), гексан (ч.д.а., “Компонент-реактив”, Россия). Исходные растворы фенола, бензола, толуола с концентрацией $1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л готовили растворением точных навесок в гексане.

Электронные спектры поглощения регистрировали на двухлучевом сканирующем спектрофотометре SHIMADZU UV-1800 (Япония) в режиме “спектральный”. Для измерения использовали кварцевые кюветы с $l = 1$ см. Сканирование по длине волны в диапазоне от 190 до 400 нм – через 0.1; 0.2; 0.5 и 1.0 нм с последующим определением положения максимумов и минимумов. Скорость сканирования – быстрая. Фотометрическая точность ± 0.002 и ± 0.004 при оптической плотности 0.5 и 1.0 соответственно. Воспроизводимость по шкале длин волн ± 0.1 нм.

Для обработки данных использовали программное обеспечение спектрофотометра UVProbe-2.31 и MS Excel.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследуемые TX-100 и TX-114 являются моно-н-(1,1,3,3-тетраметилбутил)фениловыми эфирами полиэтиленгликоля с разным числом ЕО групп (рис. 1). Они различаются между собой по основным физико-химическим характеристикам: температура помутнения ($t_{\text{пом}}$), гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) (табл. 1).

Длина ЕО цепи оказывает большее влияние на увеличение размера мицелл, чем строение и длина углеводородного радикала. Более выраженная склонность молекул нПАВ к росту мицелл наблюдается для соединений с более короткой ЕО цепью. Растворимость таких нПАВ обусловлена

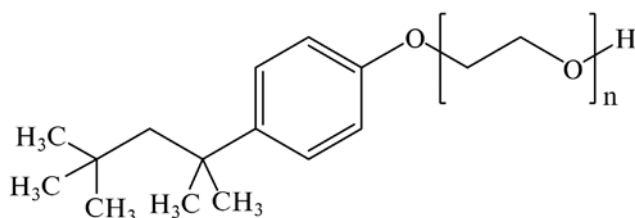


Рис. 1. Структурная формула полиоксиэтилированных алкилфенолов серии Тритон.

образованием водородных связей с оксиэтильными фрагментами, и уменьшение длины ЕО цепи приводит к снижению растворимости [4]. Фазовые диаграммы характеризуются кривой растворимости с нижней критической точкой. Растворы нПАВ при нагревании становятся “мутными” при определенной температуре, которая зависит от их строения и концентрации, а также от присутствия других растворенных веществ. Более низкие $t_{\text{пом}}$ имеют ПАВ с более короткими ЕО цепями [3]. Так, для TX-114 более низкое значение $t_{\text{пом}}$ по сравнению с TX-100 ($\Delta t = 42^\circ\text{C}$)

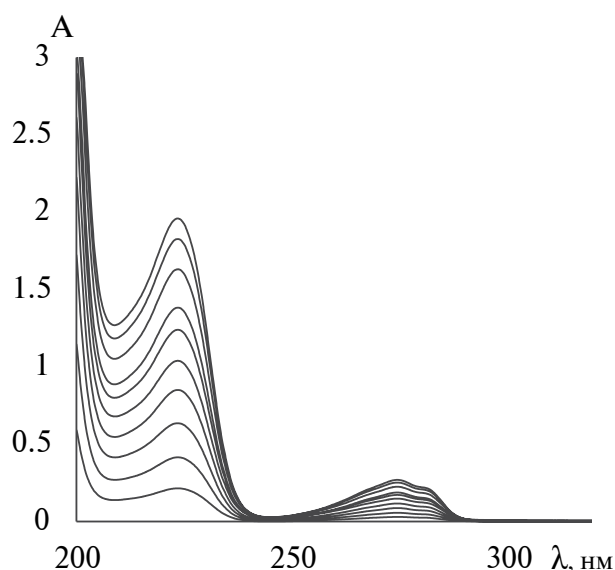


Рис. 2. Электронные спектры поглощения водных растворов TX-100 при разных концентрациях (0.02–0.20 ммоль/л).

обусловлено более короткой ЕО цепью, несмотря на меньшую молекулярную массу.

Наличие хромофора (бензольное кольцо) и ауксохромов (алкильные и ЕО группы) обуславливают способность TX-100 и TX-114 к поглощению электромагнитного излучения ультрафиолетового диапазона. Форма и положение полос поглощения имеют характерный для алкилфенолов вид: высокоинтенсивную полосу с λ_{max} при 223 нм и низкоинтенсивную – λ_{max} при 275 нм с плечом в диапазоне 278–280 нм. На рис. 2 представлены электронные спектры поглощения водных растворов TX-100 в диапазоне концентраций от 0.02 ммоль/л до 0.20 ммоль/л, в которых он находится в виде отдельных молекул. При концентрациях выше 0.20 ммоль/л происходит образование мицелл [7].

Характер электронного спектра поглощения TX-100 согласуется с современными представлениями о влиянии заместителей на спектры поглощения бензола и других ароматических соединений [22, 23]. Спектральные характеристики растворов бензола и некоторых производных представлены в табл. 2. Спектр поглощения бензола имеет три полосы различной интенсивности, которые связаны с его системой π -электронов [23]. Наиболее коротковолновая и высокоинтенсивная полоса $\lambda_{\text{max}} \sim 180$ нм, соответствующая разрешенному $\pi \rightarrow \pi^*$ переходу, не регистрировалась спектрофотометром.

Как видно из представленных в табл. 2 данных, введение заместителей в молекулу бензола заметно отражается на положении и интенсивности характерных полос поглощения, т.к. нарушается симметрия электронной системы бензольного кольца. Особенно сильно эти эффекты проявляются при нахождении заместителей в n -положении и в полярных растворителях. Введение в молекулу бензола алкильного и оксиэтильного радикалов в n -положении приводит к значительному bathochromic сдвигу бензольных полос с одновременным увеличением их интенсивности, что обуславливает форму и интенсивность полос поглощения исследуемых нПАВ. Молярные коэффициенты экстинкции (ϵ) рассчитывали по усредненным значениям, полученным при разных концентрациях нПАВ. Установлена

Таблица 1. Некоторые физико-химические характеристики исследуемых нПАВ

Название	Молекулярная масса, г/моль	Количество ЕО, n	$t_{\text{пом}}, ^\circ\text{C}$	ГЛБ
TX-100	624.0	9–10	63–69	13.5
TX-114	558.75	7–8	23	12.4

Таблица 2. Спектральные характеристики некоторых замещенных бензолов и исследуемых нПАВ

Соединение	$\lambda_{1\max}$, нм	$\epsilon_{1\max}$, л/моль·см	$\lambda_{2\max}$, нм	$\epsilon_{2\max}$, л/моль·см	Растворитель
Бензол	204	7900	256	200	гексан
Толуол	208	7000	261	300	– // –
Фенол	211	6360	271	2650	– // –
Фенол	210	6200	270	1450	вода
ТХ-100	223	10300	275	1450	– // –
ТХ-114	223	10500	275	1560	– // –

незначительная разница в интенсивности полос поглощения ТХ-100 и ТХ-114, которая может быть связана с более короткой ЕО цепью ТХ-114.

Необходимым этапом исследования была проверка выполнимости закона Бугера–Ламберта–Бера (БЛБ). Для этого были зарегистрированы спектры поглощения растворов нПАВ через 1.0 нм. Концентрация растворов подбиралась таким образом, чтобы оптическая плотность в максимуме поглощения не превышала 1.2. Линейный характер зависимости оптической плотности растворов (A) от концентрации нПАВ (C , ммоль/л) свидетельствовал о соблюдении основного закона светопоглощения. Достоверность линейной связи $A = a + bC$ подтверждали методом корреляционного анализа [24].

Было установлено, что в диапазоне концентраций 0.02–0.80 ммоль/л растворы ТХ-100 оставались оптически прозрачными и при увеличении концентрации $\lambda_{\max}$ коротковолновой полосы (223 нм) не изменялась, а $\lambda_{\max}$ длинноволновой полосы (275 нм) претерпевала незначительный батохромный сдвиг до 2 нм. В связи с этим проверку закона БЛБ для ТХ-100 проводили при трех длинах волн (223, 275 и 277 нм). Высокая интенсивность поглощения коротковолнового излучения не позволила измерить поглощение растворов с концентрацией выше 0.20 ммоль/л. Исследование поглощения растворов во всем диапазоне заданных концентраций ТХ-100

проводили по длинноволновой полосе (рис. 3). Как видно из представленных кривых на рис. 3, оптическая плотность растворов не превышала 1.2, а возрастание концентрации сопровождалось монотонным увеличением поглощения. Были построены зависимости оптической плотности растворов от концентрации ТХ-100, уравнения которых описывались линейными функциями (табл. 3).

Аналогичные зависимости оптической плотности от концентрации были построены и для водных растворов ТХ-114 только в диапазоне концентраций 0.02–0.30 ммоль/л, поскольку более концентрированные растворы становились мутными вследствие более низкой растворимости нПАВ.

Формы электронных спектров поглощения ТХ-114 и ТХ-100 совпадали до 0.18 ммоль/л. Дальнейшее увеличение концентрации также сопровождалось батохромным смещением максимума поглощения, которое, однако, не превысило 1.5 нм при концентрации равной 0.30 ммоль/л. Можно было бы ожидать и дальнейший сдвиг $\lambda_{\max}$, однако вследствие сильного светорассеяния это не представлялось возможным. Проверку закона БЛБ для ТХ-114 проводили при 223, 275 и 276 нм (табл. 3).

Как видно из представленных в таблице 3 данных, увеличение концентрации нПАВ в растворе приводит к монотонному возрастанию поглощения, несмотря на то, что в исследуемом диапазоне происходят

Таблица 3. Проверка выполнимости закона Бугера-Ламберта-Бера для исследуемых нПАВ

Название нПАВ	Длина волны, нм	Диапазон линейности, мМ	Уравнение прямой зависимости	R^2
ТХ-100	223	0.02–0.18	$A = 10.303C$	0.9995
	275	0.02–0.80	$A = 1.4796C$	0.9995
	277	0.02–0.80	$A = 1.5438C$	0.9989
ТХ-114	223	0.02–0.18	$A = 10.906C$	0.9981
	275	0.02–0.30	$A = 1.6382C$	0.9961
	276	0.02–0.30	$A = 1.6457C$	0.9952

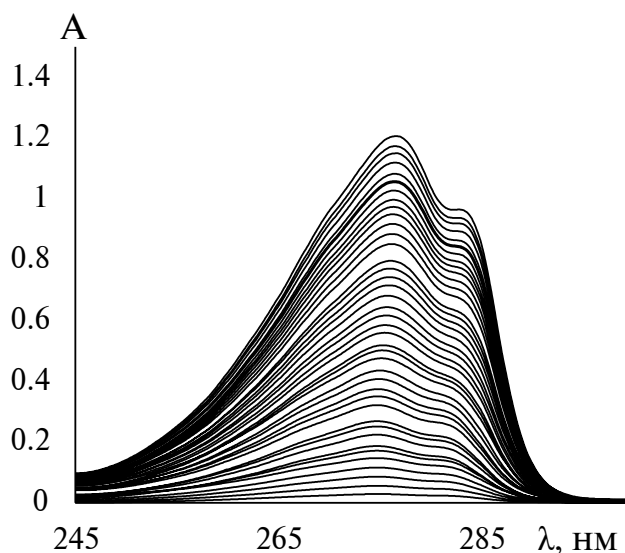


Рис. 3. Спектры поглощения водных растворов TX-100 при концентрациях (0.02 – 0.80 ммоль/л).

структурные изменения: до 0.20 мМ – истинные растворы с отдельными молекулами, а выше – коллоидные растворы со сферическими мицеллами.

Заслуживает особого внимания батохромный сдвиг $\lambda_{\max}$ длинноволновой полосы при увеличении концентрации ПАВ. Было изучено влияние шага сканирования по шкале длин волн на положение $\lambda_{\max}$ для TX-100. Для 40 растворов с концентрациями от 0.02 до 0.80 ммоль/л были зарегистрированы спектры поглощения в диапазоне 230–300 нм при шагах сканирования 0.1; 0.2; 0.5 и 1.0 нм. Установлено, что в домицеллярной области концентраций (до 0.14 ммоль/л) при всех шагах сканирования положение $\lambda_{\max}$ оставалось неизменным и соответствовало 275 нм. А концентрация, при которой наблюдали изменение положения $\lambda_{\max}$, зависела от шага сканирования (рис. 4).

Как видно из рис. 4, начало батохромного сдвига $\lambda_{\max}$ фиксировали для растворов с концентрацией выше 0.20 ммоль/л. Однако при различных шагах сканирования значения концентраций отличаются и составили: 0.20 ммоль/л при 0.1 нм, 0.22 ммоль/л при 0.2 нм, 0.35 ммоль/л при 0.5 нм и 0.38 ммоль/л при 1.0 нм. Установленные различия могут приводить к искажению результата определения ККМ. В связи с этим дальнейшие исследования проводили при шаге сканирования 0.1 нм.

Известно, что батохромные сдвиги в спектрах поглощения свидетельствуют о снижении энергии электронного перехода [22]. А смещение

$\lambda_{\max}$, наблюдаемое при всех шагах сканирования, можно объяснить образованием более энергетически выгодных агрегатов – мицелл.

Для проверки данного предположения нами была построена зависимость $\lambda_{\max}$ (y) от концентрации TX-100 (C , мМ) (рис. 5). На полученном графике можно выделить три участка, причем в области концентрации 0.22–0.24 ммоль/л кривая имеет излом. Первый участок в диапазоне концентраций 0.02–0.22 ммоль/л представляет собой прямую линию, параллельную оси абсцисс. Длина волны максимума поглощения водных растворов была практически постоянна и равна 275.0 ± 0.1 нм. В этой области существования отдельных молекул TX-100 оптическая плотность растворов прямо пропорциональна концентрации и не превышает 0.4. Второй участок, соответствующий диапазону концентраций 0.24–0.44 ммоль/л, характеризуется монотонным сдвигом максимума до 276 нм, причем увеличение концентрации на каждые 0.02 мМ приводит к сдвигу полосы на 0.1 нм. Оптическая плотность растворов монотонно увеличивается и не превышает 0.65. Участок также прямолинеен, но имеет определенный наклон. В результате оценки зависимости $\lambda_{\max}$ (y) от C (TX-100) было получено уравнение этого участка: $y = 5.00C + 273.83$ ($R^2 = 0.994$). Третий участок кривой соответствует растворам с концентрацией 0.46–0.80 ммоль/л и характеризуется более пологим наклоном, при котором “скорость” батохромного сдвига уменьшается: сдвиг на 1.0 нм происходит при увеличении концентрации на 0.34 ммоль/л. Оптическая плотность наиболее концентрированного раствора не превышает 1.2. На этом участке прямолинейная зависимость отсутствует, коэффициент детерминации (R^2) меньше 0.98. Уравнение полученной зависимости имело вид $y = 2.57C + 274.96$ ($R^2 = 0.970$).

Аналогичная зависимость была построена для растворов TX-114 с концентрациями 0.02–0.30 ммоль/л. Также были установлены два прямолинейных участка и наблюдали характерный излом в области концентраций 0.16–0.20 ммоль/л (рис. 6). В области низких концентраций прямая, параллельная оси абсцисс, соответствовала значению $\lambda_{\max}$ 274.95 ± 0.04 нм. При повышении концентрации – батохромные сдвиги полосы поглощения до 276.40 ± 0.25 нм, описывались прямой линией, соответствующей уравнению $y = 7.33C + 273.41$ ($R^2 = 0.994$).

Рассчитанное значение ККМ составило для TX-100 – (0.24 ± 0.02) ммоль/л, а для

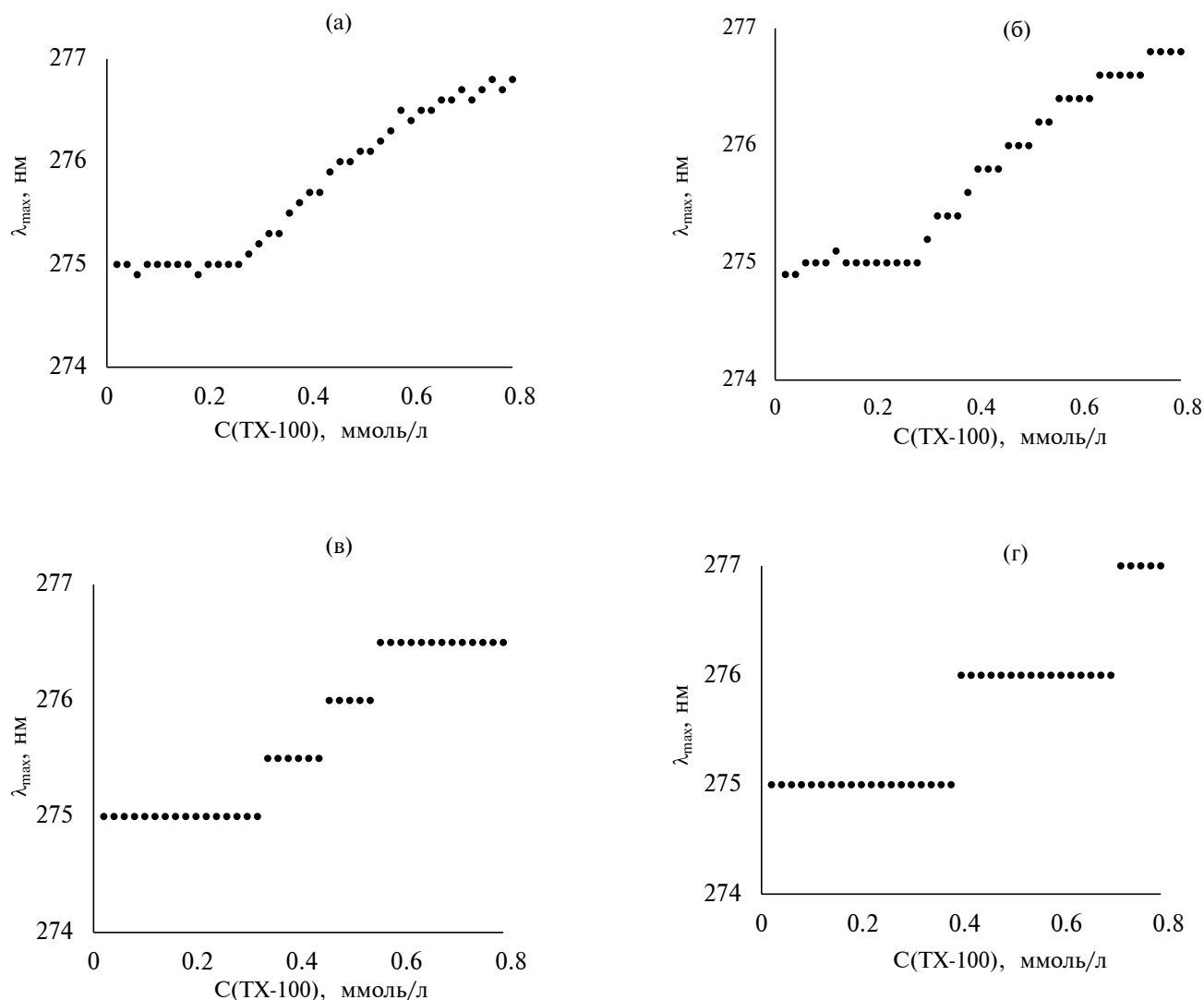


Рис. 4. Положение максимума поглощения при различных шагах сканирования: а) 0.1 нм; б) 0.2 нм; в) 0.5 нм; г) 1.0 нм.

TX-114 — $(0.20 \pm \pm 0.01)$ ммоль/л. Относительное стандартное отклонение составило не более 3% ($n = 3$). Результаты согласуются со значениями ККМ TX-100 и TX-114, полученными другими методами [7, 20, 21].

Поскольку максимум полосы поглощения соответствует наиболее вероятному электронному переходу, то батохромный сдвиг, наблюдаемый при мицеллообразовании, может быть связан с уменьшением энергии $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода за счет делокализации электронов. Величина ΔE , рассчитанная по разности $\Delta E = E(\lambda_{\max 2}) - E(\lambda_{\max 1})$, составила 3.12 кДж/моль для TX-100 при $\Delta \lambda = 2$ нм. Это значение согласуется с представлениями об образовании ядра мицеллы за счет вандерваальсовых сил из углеводородных

радикалов и ориентации гидратированных ЕО полярных групп в сторону водной фазы [25].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом спектрофотометрии изучено мицеллообразование полиоксиэтилированных алкил-фенолов TX-100 и TX-114 в водных растворах в диапазонах концентраций 0.02–0.80 ммоль/л и 0.02–0.40 ммоль/л соответственно. Установлено, что существенным фактором, влияющим на спектральные характеристики полос поглощения, является шаг сканирования по шкале длин волн. Несмотря на структурные перестройки в растворах нПАВ, соблюдается прямопропорциональная зависимость оптической плотности от концентрации

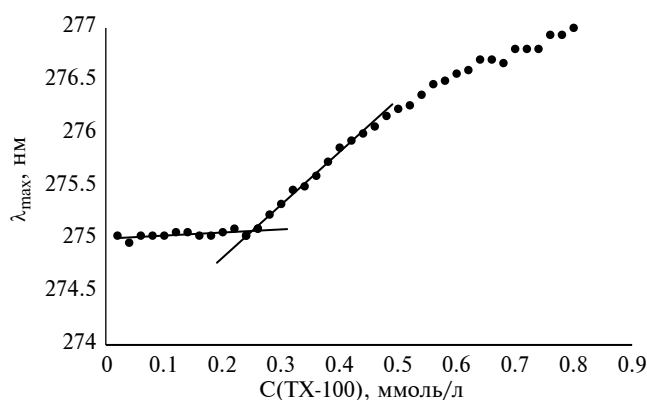


Рис. 5. Зависимость положения максимума поглощения от концентрации TX-100. Шаг сканирования – 0.1 нм.

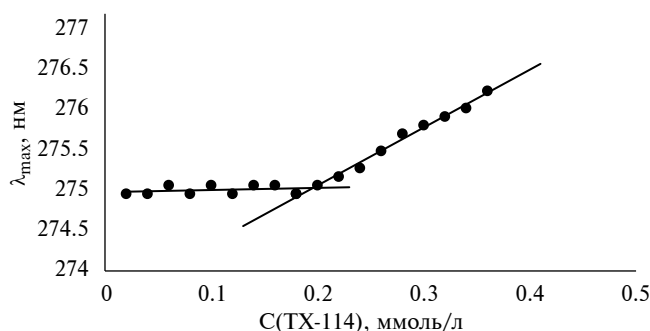


Рис. 6. Зависимость положения максимума поглощения от концентрации TX-114. Шаг сканирования – 0.1 нм.

во всех диапазонах. Выявлено, что параметром, отражающим процесс начала мицеллообразования, является положение максимума длинноволновой полосы при 275 нм. Независимо от шага сканирования по шкале длин волн $\lambda_{\max}$ домицеллярных растворов остается неизменной, а мицеллообразование характеризуется батохромным сдвигом на 1.5–2 нм, соответствующим уменьшению энергии $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода при мицеллообразовании приблизительно на 3.12 кДж/моль. Предложен новый способ определения ККМ TX-100 и TX-114 в водных растворах по излому зависимости $\lambda_{\max}$ от концентрации нПАВ в растворе. Охарактеризованы прямолинейные участки на концентрационной зависимости, точка пересечения которых соответствует ККМ. Преимуществами предложенного способа является возможность фиксации начала мицеллообразования без введения дополнительных веществ – “зондов”. Проведенные исследования показывают, что при изучении оптических свойств растворов нПАВ важным фактором являются параметры регистрации спектров поглощения,

позволяющие улавливать небольшие изменения, соответствующие структурным перестройкам. Уменьшение шага сканирования позволяет более точно определять ККМ не только для нПАВ подобного типа, но и для других соединений в “беззондовых” и “зондовых” вариантах. На предложенный способ подана заявка на патент на способ спектрофотометрического определения критической концентрации мицеллообразования полиоксипропилированных алкилфенолов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Саратовского государственного медицинского университета в рамках научного проекта № SSMU-2022-012.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поверхностно-активные вещества и композиции. Справочник. / Под ред. М.Ю. Плетнева. М.: ООО “Фирма Клавель”, 2002. 768 с.
2. Шенфельд Н. Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена. М.: Химия, 1982. 752 с.
3. Холмберг К., Йенссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах/ Пер. с англ. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 528 с.
4. Русанов А.И., Шекин А.К. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ: Монография. СПб.: Издательство “Лань”, 2016. 612 с.
5. Волков В.А. Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы: Учебник. СПб.: Издательство “Лань”, 2015. 672 с.
6. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение / под научн. ред. Л.П. Зайченко. СПб.: Профессия, 2004. 240 с.
7. Mabrouk M.M., Hamed N.A., Mansour F.R. Spectroscopic methods for determination of critical micelle concentrations of surfactants; a comprehensive review // Applied Spectroscopy Reviews. 2023. V. 58. № 3. P. 206–234.
<https://doi.org/10.1080/05704928.2021.1955702>
8. Solomonov A.V., Marfin Y.S., Rumyantsev E.V., Ragozin E., Zahavi T.S., Gellerman G., Tesler A.B., Muench

- F., Kumagai A., Miyawaki A.* Self-assembled micellar clusters based on Triton-X-family surfactants for enhanced solubilization, encapsulation, proteins permeability control, and anticancer drug delivery // *Materials Science and Engineering: C*. 2019. V. 99. P. 794–804. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.02.016>
9. *Mehra S.K., Jindal N., Kaur G.* Quantitative investigation, stability and in vitro release studies of anti-TB drugs in Triton niosomes // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2011. V. 87. № 1. P. 173–179. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.05.018>
 10. *Jiao J.* Polyoxyethylated nonionic surfactants and their applications in topical ocular drug delivery // *Advanced drug delivery reviews*. 2008. V. 60. № 15. P. 1663–1673. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2008.09.002>
 11. *Fan X., Zhao X., Su W., Tang X.* Triton X-100-modified adenosine triphosphate-responsive siRNA delivery agent for antitumor therapy // *Molecular Pharmaceutics*. 2020. V. 17. № 10. P. 3696–3708. <https://doi.org/10.1021/acs.molpharmaceut.0c00291>
 12. *Tao H., Liu W., Simmons B.N., Harris H.K., Cox T.C., Massiah M.A.* Purifying natively folded proteins from inclusion bodies using sarkosyl, Triton X-100, and CHAPS // *Biotechniques*. 2010. V. 48. № 1. P. 61–64. <https://doi.org/10.2144/000113304>
 13. *Wang F., Zhang J., Wang R., Gu Y., Li J., Wang C.* Triton X-100 combines with chymotrypsin: A more promising protocol to prepare decellularized porcine carotid arteries // *BioMedical Materials and Engineering*. 2017. V. 28. № 5. P. 531–543. <https://doi.org/10.3233/BME-171694>
 14. *Yazdi A.S.* Surfactant-based extraction methods // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2011. V. 30. № 6. P. 918–929. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2011.02.010>
 15. *Kowalcze M., Jakubowska M.* Voltammetric determination of thujone in herbal matrices in the presence of Triton X-100 // *Analytical biochemistry*. 2018. V. 543. P. 12–20. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2017.11.024>
 16. *Tarighat M.A., Behrooz A., Abdi G., Proestos C.* Multivariate simultaneous determination of some PAHs in persian gulf oil-contaminated algae and water samples using miniaturized Triton X-100-mediated Fe₃O₄ nano-adsorbent and UV-Vis detection // *Separations*. 2023. V. 10. № 6. P. 334. <https://doi.org/10.3390/separations10060334>
 17. *Mahdi W.A., Hussain A., Bukhari S. I., Alshehri S., Singh B., Ali N.* Removal of clarithromycin from aqueous solution using water/triton X-100/ethanol/olive oil green nanoemulsion method // *Journal of Water Process Engineering*. 2021. V. 40. P. 101973. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.101973>
 18. *Шестопалова Н.Б., Фомина Ю.А., Чернова Р.К.* Спектрофотометрическое определение азорубина и понсо 4R в лекарственных препаратах с применением мицеллярной экстракции // *Журнал аналитической химии*. 2022. V. 77. № 9. С. 788–797. <https://doi.org/10.31857/S0044450222080138>
 19. *Шестопалова Н.Б., Фомина Ю.А., Решетов П.В.* Мицеллярная экстракция и спектрофотометрическое определение хинолинового желтого в лекарственных препаратах // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2022. Т. 88. № 3. С. 15–22. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-3-15-22>
 20. *Jaiswal S., Mondal R., Paul D., Mukherjee S.* Investigating the micellization of the triton-X surfactants: A non-invasive fluorometric and calorimetric approach // *Chemical Physics Letters*. 2016. V. 646. P. 18–24. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.12.051>
 21. *Anand U., Jash C., Mukherjee S.* Spectroscopic determination of Critical Micelle Concentration in aqueous and non-aqueous media using a non-invasive method // *Journal of colloid and interface science*. 2011. V. 364. № 2. P. 400–406. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.08.047>
 22. *Сильверстейн Р., Басслер Г., Морил Т.* Спектрометрическая идентификация органических соединений – М.: Мир, 1977. 590 с.
 23. *Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К.* Определение строения органических соединений: таблицы спектральных данных: справочник. М.: Мир, 2006. 438 с.
 24. *Смагунова А.Н., Карпукова О.М.* Методы математической статистики в аналитической химии: учеб. пособие. Ростов н/Д: Феникс, 2012. 346 с.
 25. *Вережников В.Н., Гермашева И.И., Крысин М.Ю.* Коллоидная химия поверхностно-активных веществ: Учебное пособие. СПб.: Издательство “Лань”, 2015. 304 с.

DETERMINATION OF THE CRITICAL CONCENTRATION OF MICELLE FORMATION OF POLYOXYETHYLATED ALKYLPHENOLS IN AQUEOUS SOLUTIONS BY SPECTROPHOTOMETRIC METHOD

© 2024 г. N. B. Shestopalova, Yu. A. Fomina

The micellization of polyoxyethylated alkylphenols Triton X-100 (TX-100) and Triton X-114 (TX-114), which belong to nonionic surfactants, was studied in aqueous solutions using the spectrophotometric method. The spectral characteristics of the absorption curves of surfactant solutions were calculated in the concentration ranges: 0.02–0.80 mmol/L for TX-100 and 0.02–0.40 mmol/L for TX-114. The influence of the scanning step along the wavelength scale (0.1, 0.2, 0.5 and 1.0 nm) on the position of the maxima and absorption intensity was studied. It was found that the optical density increases monotonically over the entire concentration range. It was revealed that at all scanning steps there is a bathochromic shift in the absorption maximum of the long-wave band (275 nm) by 1.5 nm (TX-114) and 2.0 nm (TX-100) at a certain surfactant concentration. A characteristic kink is observed in the curve of the dependence of the position of the absorption maximum on the surfactant concentration, the position of which depends on the scanning step. A new method for the spectrophotometric determination of the CMC of TX-100 and TX-114 is proposed, based on establishing the dependence of the position of the absorption maximum of the long-wave band in the electronic absorption spectrum on the surfactant concentration in an aqueous solution. It was found that for graphical determination of CMC, the optimal scanning step is 0.1 nm. The CMC values for TX-100 and TX-114 were determined, which were (0.24 ± 0.02) mmol/L and (0.20 ± 0.01) mmol/L, respectively, consistent with the literature data.

Keywords: polyoxyethylated alkylphenols, Triton X-100, Triton X-114, critical micelle concentration, spectrophotometry

ПАМЯТИ ЮРИЯ МИТРОФАНОВИЧА ЧЕРНОБЕРЕЖСКОГО

(09.07.1931 – 05.10.2024)

5 октября 2024 года на 94 году жизни скончался доктор химических наук, профессор Юрий Митрофанович Чернобережский – многолетний член редколлегии “Коллоидного журнала”.

Юрий Митрофанович в 1955 г. с отличием закончил химический факультет Ленинградского государственного университета, где затем проработал около 30 лет.

Научные интересы Ю.М. Чернобережского включали вопросы устойчивости дисперсных систем – важнейшего раздела коллоидной химии. Широко известны результаты его экспериментальных исследований закономерностей агрегации коллоидов. При изучении устойчивости дисперсных систем Ю.М. Чернобережский широко использовал метод поточной ультрамикроскопии, предложенный Б.В. Дерягиным. Благодаря работам, выполненным Ю.М. Чернобережским и его учениками, метод поточной ультрамикроскопии широко вошел в научную практику, что привело к установлению ряда новых закономерностей и особенностей процессов коагуляции. Именно прямой метод поточной ультрамикроскопии позволил Ю.М. Чернобережскому выявить влияние природы и состава электролита и pH среды на кинетику коагуляции и гетерокоагуляции в различных дисперсных системах. В работах Ю.М. Чернобережского была показана взаимосвязь электроповерхностных свойств частиц и агрегативной и седиментационной устойчивости соответствующих дисперсий, показана роль граничных слоев воды в устойчивости одно- и двухкомпонентных дисперсных систем минеральной, органической и биологической природы. Юрием Митрофановичем были выявлены отличительные черты безбарьерной коагуляции, включая взаимосвязь параметров коагуляции с состоянием поверхностных гидроксильных групп, концентрацией электролита и температурой, показана возможность обратимой агрегации при изменении pH среды и температуры за счет изменения свойств граничных слоев. Работы Ю.М. Чернобережского внесли большой вклад в развитие представлений о процессах взаимодействия разнородных частиц. Им, в частности, впервые было качественно и количественно подтверждено “обращение правила Шульце–Гарди”, теоретически обоснованное Б.В. Дерягиным, а также показана возможность адагуляционной стабилизации смесевых систем по неоионноэлектростатическому (структурному) типу.

Значительный вклад Ю.М. Чернобережский внес в изучение пленок Ленгмюра – Блоджетт, используемых в качестве “кристаллов-анализаторов” ультрамягкой



области рентгеновского спектра. Эти разработки, выполненные по предложению Государственного оптического института им. С.И. Вавилова, были защищены рядом авторских свидетельств.

Под руководством Ю.М. Чернобережского была исследована взаимосвязь электроповерхностных свойств и агрегативной устойчивости ряда видов бактерий с их биологической активностью. Показано, что по некоторым свойствам они близки к типичным коллоидным системам. На основании этих исследований создан защищенный авторским свидетельством экспресс-метод определения концентрации живых клеток в биопрепаратах.

С 1984 г. профессиональная деятельность Ю.М. Чернобережского связана с Ленинградским технологическим институтом целлюлозно-бумажной промышленности (в настоящее время Высшая школа технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна), где он многие годы заведовал кафедрой охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов. Здесь Ю.М. Чернобережский, помимо работы над фундаментальными проблемами коллоидной химии, занимался приложением полученных результатов к технологическим процессам целлюлозно-бумажного производства и очистки природных и промышленных сточных вод.

Ю.М. Чернобережский – автор более 320 научных работ, 9 изобретений и монографии “Барьерная и безбарьерная коагуляция дисперсных систем”, которая вышла в свет в июле 2024 года.

Многие годы Юрий Митрофанович был членом редколлегии ряда отечественных журналов, таких как “Журнал общей химии” и “Журнал прикладной химии”, входил в состав бюро Совета секции физической и коллоидной химии Центрального правления Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. Он являлся академиком Международной академии наук экологии и безопасности жизнедеятельности (МАНЭБ).

Под его руководством подготовлены и успешно защищены более 30 кандидатских и 3 докторские диссертации.

Выражаем глубокие соболезнования семье, близким и коллегам Юрия Митрофановича. Светлая память о нем навсегда останется в наших сердцах.

Друзья, коллеги, ученики