

СОДЕРЖАНИЕ

Том 83, номер 6, 2021

Синтез бифункциональных частиц-контейнеров из кремнезема на мицеллах антисептика с солюбилизированным куркумином и оценка их биологической активности <i>О. В. Дементьева, К. А. Наумова, Е. М. Шишмакова, И. Н. Сенчихин, С. К. Жиглецова, М. В. Клыкова, И. А. Дунайцев, Д. А. Козлов, В. М. Рудой</i>	623
Упругие свойства магнитных жидкостей <i>А. К. Зарипов</i>	634
Рост фосфониевых наночастиц золота в щелочной среде: кинетика и механизм процесса <i>М. Е. Карцева, Е. М. Шишмакова, О. В. Дементьева, В. М. Рудой</i>	644
Улавливание наноаэрозолей фильтрами из нановолокон <i>В. А. Кириш, А. А. Кириш</i>	651
Свойства гидроколлоидов альгината натрия при сорбционном связывании папаина <i>С. А. Кокшаров, С. В. Алеева, О. В. Лепилова, Г. Е. Кричевский, Ю. С. Фидоровская</i>	660
Влияние разогрева парогазовой среды теплом конденсации на стадию нуклеации многокомпонентных капель <i>А. Е. Кучма, А. К. Щёкин, А. А. Михеев</i>	676
Влияние гидрофобности антибактериальных пептидов <i>Galleria mellonella</i> на параметры их хроматографического удерживания <i>К. Е. Полунина, О. С. Федоткина, И. А. Полунина, А. К. Буряк</i>	682
Механохимическое приготовление высокодисперсных композитов MeO_x/C как материалов для суперконденсаторов и ионных батарей <i>А. Н. Стрелецкий, И. В. Колбанев, А. Б. Борунова, А. В. Леонов, О. Ю. Нищак, Д. Г. Перменов, О. П. Иванова</i>	690
Термические превращения в механохимически активированных системах MeO_x/C ($Me = Mo, Mn, Bi, V$) <i>А. Н. Стрелецкий, Г. А. Воробьева, И. В. Колбанев, А. Б. Борунова, А. В. Леонов</i>	702
Влияние заместителя в β -циклодекстрине на характер взаимодействия комплексов левофлоксацин– β -циклодекстрина с липосомальной мембраной <i>А. С. Тычинина, А. А. Скуредина, И. М. Ле-Дейген, Е. В. Кудряшова</i>	715
Подходы к пробоподготовке пищевых эмульсий для их эффективного разрушения и осаждения труднолетучих полимерных компонентов <i>З. Б. Хесина, А. Е. Карнаева, А. К. Буряк</i>	723
Устойчивость обратных высококонцентрированных эмульсий с магнитными наночастицами и структура высокопористых полимеров, образующихся из таких эмульсий <i>С. А. Широких, Е. О. Клевцова, А. Г. Савченко, М. Ю. Королева</i>	727

КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

Некоторые вопросы о малом сидячем пузырьке <i>С. Ш. Рехвиашвили</i>	738
К 80-летию Валерия Григорьевича Куличихина	741
К 90-летию со дня рождения Федора Максимилиановича Куни	743

УДК 541.18

СИНТЕЗ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЧАСТИЦ-КОНТЕЙНЕРОВ ИЗ КРЕМНЕЗЕМА НА МИЦЕЛЛАХ АНТИСЕПТИКА С СОЛЮБИЛИЗИРОВАННЫМ КУРКУМИНОМ И ОЦЕНКА ИХ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

© 2021 г. О. В. Дементьева^{1, *}, К. А. Наумова¹, Е. М. Шишмакова¹, И. Н. Сенчихин¹, С. К. Жиглецова², М. В. Клыкова², И. А. Дунайцев², Д. А. Козлов³, В. М. Рудой¹

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

²Государственный научный центр прикладной микробиологии и биотехнологии, Территория “Квартал А”, 24, Оболенск, Московская обл., 142279 Россия

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119992 Россия

*e-mail: dema_ol@mail.ru

Поступила в редакцию 10.07.2021 г.

После доработки 16.07.2021 г.

Принята к публикации 19.07.2021 г.

Исследованы особенности синтеза мезопористых частиц-контейнеров (МЧК) из SiO₂ с использованием гибридного темплата, представляющего собой мицеллы антисептика мирамистина с солюбилизованным в них куркумином — гидрофобным биологически активным соединением широкого спектра действия. Определено влияние pH реакционной системы на структурно-морфологические характеристики МЧК и содержание в них биологически активных соединений. Установлено, в частности, что в нейтральной среде формируются сферические МЧК, а в щелочной — стержневидные. Получены количественные данные о кинетике перехода капсулированных соединений из объема частиц-контейнеров в окружающую среду с заданным значением pH. Установлено, что скоростью этого процесса можно дополнительно управлять путем формирования на поверхности МЧК оболочки из биосовместимого полимера полидопамина. На примере синтезированных в щелочной среде МЧК показано, что такие контейнеры проявляют высокую активность в уничтожении как грамположительных, так и грамотрицательных микроорганизмов.

DOI: 10.31857/S0023291221060021

ВВЕДЕНИЕ

Данная статья является продолжением серии работ, посвященных проблеме золь—гель синтеза мезопористых частиц-контейнеров (МЧК) из кремнезема с использованием в качестве темплатов мицелл или везикул дифильных функциональных соединений (в том числе, биологически активных), подлежащих загрузке в такие нано-контейнеры. Как свидетельствуют имеющиеся в литературе данные и результаты наших исследований (см. обзор [1] и приведенные в нем ссылки), этот подход позволяет совместить стадии синтеза МЧК и их загрузки целевым веществом. При этом получаемые частицы характеризуются не только чрезвычайно высоким содержанием целевого вещества (1 г и более в расчете на 1 г SiO₂), но и чувствительностью к pH среды. Последний эффект, напрямую связанный с влияни-

ем pH на гидролитическую стабильность кремнеземной матрицы, открывает возможность управления скоростью перехода капсулированного соединения из объема МЧК в окружающую среду без какой-либо их дополнительной модификации, что весьма важно для решения различных задач.

В этом направлении возможен и следующий логический шаг, позволяющий одновременно загрузить в МЧК несколько целевых соединений. Он основан на применении при синтезе частиц гибридных темплатов, представляющих собой мицеллы дифильного функционального соединения, содержащие гидрофобный солюбилизат [1–3]. В этой связи значительный интерес вызывает куркумин. Этот природный полифенол характеризуется широким спектром биологической активности, включая ранозаживляющее, иммуно-

модулирующее действие и др. [4, 5]. Основным препятствием для его активного использования в медицине является низкая растворимость в воде и, как следствие, ограниченная биодоступность.

Солюбилизация куркумина в мицеллах ПАВ (в том числе биологически активных) позволяет в значительной мере решить эту проблему (см., например, [3, 6–8]). Так, согласно нашим данным [3], при выборе в качестве солюбилизатора дифильного антисептика широкого спектра действия – мирамистина – растворимость куркумина в воде возрастает примерно в 80 раз. Использование таких гибридных темплатов при золь–гель синтезе МЧК позволяет загрузить в кремнеземную матрицу сразу два лекарственных препарата, скоростью высвобождения которых можно управлять, варьируя рН среды. Результаты [3] позволяют также предположить, что одним из основных факторов, влияющих как на емкость МЧК, так и на их структурно-морфологические характеристики, является рН реакционной системы. Анализ этого влияния – главная цель данной работы. Кроме того изучены особенности высвобождения капсулированных соединений из МЧК, полученных в разных условиях, и проведена оценка биологической активности частиц, синтезированных в щелочной среде, по отношению к двум типам микроорганизмов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и методы исследования

В работе использовали тетраэтоксисилан (ТЭОС), куркумин, водный раствор аммиака с концентрацией 28 мас. %, допамина гидрохлорид, фторид натрия (все реагенты марки ACS Reagent, Sigma-Aldrich, Германия), абсолютный этанол, 37%-ную соляную кислоту (“х. ч.”, Компонент-Реактив, Россия), дигидрофосфат калия, тригидрат гидрофосфата калия (“х. ч.”, Химмед, Россия), а также лекарственный препарат мирамистин (ООО Инфамед, Россия).

Растворителями служили свежеперегранный 96%-ный этанол и дистиллированная вода, дополнительно деионизированная на установке Arrium 611 (Sartorius, Германия).

Всю химическую посуду перед проведением экспериментов обрабатывали хромовой смесью, а затем многократно ополаскивали дистиллированной водой.

Синтезированные частицы осаждали в центрифуге 320R (Hettich, Германия); их редиспергирование проводили в ультразвуковой ванне.

рН растворов измеряли с помощью ионометра I-500 (Аквилон, Россия).

Размеры и структуру частиц определяли методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) на приборах

Leo-912 AB Omega и Libra 200 (K. Zeiss, Германия) с ускоряющим напряжением 100 или 200 кВ соответственно. Образцы готовили, помещая каплю водной дисперсии на медную сеточку, покрытую формваром, выдерживая ее в течение 1 мин, а затем удаляя фильтровальной бумагой.

Для определения количества капсулированных в МЧК препаратов использовали термогравиметрический анализ (ТГА). Эксперименты проводили на приборе TGA Q500 (TA Instruments, США) в открытых платиновых тиглях в атмосфере аргона в температурном диапазоне 25–600°C; скорость нагрева составляла 10 град./мин. Предварительно образцы высушивали в течение суток при комнатной температуре в вакуумном шкафу VD 23 (Binder, Германия).

Спектры поглощения исследованных дисперсий и растворов регистрировали на двухлучевом спектрофотометре Evolution 300 (Thermo Electron Corp., США) в диапазоне длин волн 190–1100 нм, используя кварцевые или пластиковые кюветы с длиной оптического пути 1 см. В луч сравнения помещали кювету, содержащую соответствующий растворитель.

Количество капсулированного в МЧК куркумина и скорость его выхода в дисперсионную среду определяли методом спектрофлуориметрии. Спектры регистрировали на приборе Cary Eclipse (Agilent, США) в кварцевой кювете с длиной оптического пути 1 см при длине волны возбуждения 430 нм.

Нагрев дисперсий, содержащих МЧК, покрытые полидопаминовой оболочкой, осуществляли путем их облучения непрерывным лазером с длиной волны генерации 808 нм. Мощность лазера – 0.5 Вт, максимальное время облучения – 30 мин. Температуру дисперсии определяли с помощью термодпары.

Темплатный синтез МЧК и модификация их поверхности полидопамином

Солюбилизацию куркумина в мицеллах мирамистина проводили при комнатной температуре по схеме, описанной в [3]. Концентрация водных растворов мирамистина составляла 3 или 6 мМ, что в несколько раз выше его критической концентрации мицеллообразования, равной примерно 1 мМ.

Синтез МЧК проводили в щелочной или нейтральной среде. В первом случае схема синтеза частиц (далее они будут обозначаться МЧК-1) была аналогична описанной в [3]. К 25 мл 6 мМ раствора мирамистина с солюбилизированным куркумином добавляли 1.2 мл аммиачной воды и 1.12 мл раствора ТЭОС в абсолютном этаноле с концентрацией примерно 15 об. %. Реакционную систему перемешивали в течение

заданного времени (17–24 ч), а затем отделяли полученные частицы путем осаждения центрифугированием [3] и использовали их в дальнейших экспериментах.

Синтез МЧК в нейтральной среде осуществляли по следующей схеме. К 25 мл водного мицеллярного раствора мирамистина (3 мМ) с солюбилизированным куркумином добавляли 2 мл раствора NaF с концентрацией 25 мг/мл, а затем порциями по 50 мкл с интервалом 5 мин вводили 1 мл спиртового раствора ТЭОС (15 об. %). После этого реакционную смесь выдерживали при постоянном перемешивании в течение суток и отделяли полученные частицы (обозначим их МЧК-2) центрифугированием. Аналогичным образом были синтезированы МЧК на “пустых” (т.е. не содержащих куркумина) мицеллах антисептика.

Для оценки возможности более тонкого управления кинетикой высвобождения капсулированных соединений, а также перспектив дальнейшей функционализации МЧК на поверхности частиц, синтезированных в щелочной среде, формировали оболочку из полидопамина. Для этого к дисперсии МЧК-1, полученной путем однократного осаждения/редиспергирования частиц после синтеза, добавляли водный раствор допамина с концентрацией 1 мг/мл таким образом, чтобы массовое соотношение SiO_2 /допамин составило 1.7/1. Реакционную систему выдерживали в течение 3 ч при постоянном перемешивании, а затем отмывали частицы от непрореагировавшего допамина путем многократного повторения процедуры их осаждения/редиспергирования.

Изучение кинетики перехода капсулированных в МЧК соединений в дисперсионную среду

Кинетику перехода капсулированных соединений из МЧК в дисперсионную среду с заданным значением pH изучали в квазидинамических условиях. Для этого навеску МЧК диспергировали в дистиллированной воде или фосфатном буферном растворе (ФБР) с pH 4.9 и перемешивали при комнатной температуре. По истечении заданного промежутка времени (от 30 мин до 3-х суток) дисперсию центрифугировали и регистрировали спектры поглощения и флуоресценции надосадочной жидкости. Осадок редиспергировали в свежей порции соответствующей дисперсионной среды и продолжали перемешивание. Количество высвободившихся из МЧК мирамистина и куркумина определяли по полученным ранее калибровочным зависимостям.

Для изучения фототермического выхода капсулированных препаратов на дисперсию МЧК воздействовали светом лазера с длиной волны 808 нм в течение 30 мин, после чего частицы осаждали центрифугированием, анализировали на-

досадочную жидкость, а осадок редиспергировали в свежей порции дисперсионной среды и проводили повторный сеанс облучения. Эту процедуру повторяли 3 раза.

Определение бактерицидной активности МЧК-1

Культуры *Staphylococcus aureus* 93R и *Salmonella enteritidis* 237 из Государственной коллекции патогенных микроорганизмов и клеточных культур “ГКПМ-Оболенск” выращивали в течение 24 ч на ГРМ-агаре (Питательные среды, Оболенск, Россия) при 37°C. Бактериальные суспензии готовили путем диспергирования выращенных клеток в физиологическом растворе с фосфатным буфером (pH ≈ 4.9) до оптической плотности 1.5 и 1.7 единиц Макфарланда для *S. enteritidis* и *Staphylococcus aureus* 93R соответственно. Оптическую плотность измеряли на денситометре DEN-1B (BioSan, Латвия). В полученные бактериальные суспензии добавляли суспензию МЧК, не содержащих бактерицидов (SiO_2), суспензию МЧК-1 или водный раствор смеси мирамистина и куркумина (М + К) в концентрации, соответствующей их содержанию в МЧК-1. Сразу после этого, а также спустя 3 и 6 ч из бактериальных суспензий отбирали пробы для определения числа КОЕ/мл методом последовательных 10-кратных разведений. Кроме того, по 5 мкл суспензии каждого разведения по каплям наносили на ГРМ-агар в чашках Петри. Все чашки инкубировали при 37°C в течение 24 ч. Повторность опытов трехкратная. Достоверность различий проверяли методом дисперсионного анализа с помощью программы Excel.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние pH реакционной системы на морфологию и емкость МЧК

Структурные формулы мирамистина и куркумина приведены на рис. 1. Мирамистин относится к классу катионных ПАВ и в водных растворах с концентрацией, превышающей критическую концентрацию мицеллообразования, формирует мицеллы диаметром около 5 нм, несущие положительный заряд. Куркумин проявляет слабые кислотные свойства и характеризуется тремя значениями pK_a , отвечающими диссоциации двух фенольных и одной гидроксильной (енольной) групп, и равными 8.38, 9.88 и 10.51 [6].

При добавлении щелочи к мицеллярному раствору мирамистина с солюбилизированным куркумином его молекулы депротонируются, что приводит к частичной нейтрализации заряда головных групп ПАВ, т.е. к уменьшению их электростатического отталкивания. Это способствует увеличению радиуса кривизны мицелл и откло-

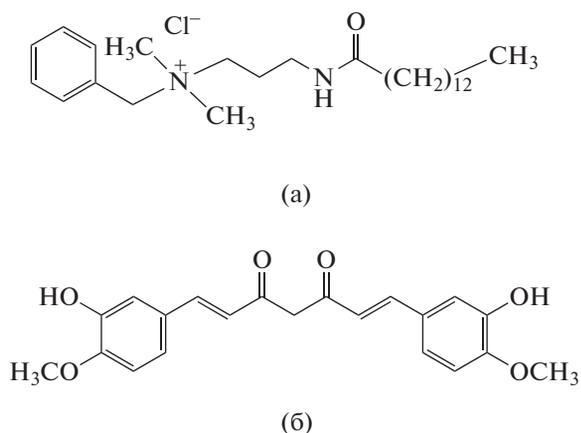


Рис. 1. Структурные формулы мирамистина (а) и куркумина (б).

нению их формы от сферической. Нельзя исключить, что взаимодействие депротонированных молекул куркумина с головными группами ПАВ повлияет и на перестройку мицелл при взаимодействии с олигомерами кремниевой кислоты.

Как уже отмечалось [3], синтез МЧК в таких условиях приводит к образованию стержневидных частиц с гексагонально упорядоченной пористой структурой (рис. 2). Кроме того, при детальном рассмотрении микрофотографий видно, что частицы имеют спиралевидную “хиральную” структуру (обозначена стрелками на рис. 2б). Похожий результат – хиральные МЧК, синтезированные на ахиральном темплате, – наблюдали в работе [9]. По мнению авторов, он обусловлен тем, что плотная упаковка молекул темплата – бромида 1-октадецил-3-метилимидазолия – в цилиндрической мицелле приводит к тому, что плоские имидазольные фрагменты в составе головных групп ПАВ организуются ступенчато, способствуя закручиванию стержневидной мицеллы в спираль. Аналогичный эффект может иметь место и в нашем случае, когда депротонированные в щелочной среде молекулы куркумина приближаются к положительно заряженным головным группам мирамистина в мицелле. При этом неизбежно взаимодействие жестких ароматических колец, присутствующих как в молекуле мирамистина, так и в молекуле куркумина, результатом которого может быть образование хиральных частиц.

В нейтральной среде депротонирования молекул куркумина не происходит. В результате в процессе золь–гель синтеза образуются сферические частицы со средним диаметром около 60 нм (рис. 3). При этом сравнение ПЭМВР-изображений МЧК, синтезированных на “пустых” и содержащих куркумин мицеллах ПАВ-антисептика, показало, что наличие солилизата не влияет на структур-

но-морфологические характеристики частиц. Детальный анализ пористой структуры таких МЧК выходит за рамки данной работы, однако очевидно, что она существенно отличается от регистрируемой для частиц, полученных в щелочной среде. Как уже отмечалось [3, 10], для щелочной среды характерно образование МЧК с гексагонально-упорядоченной пористой структурой, тогда как в случае нейтральной среды можно, скорее, говорить о радиальном расположении пор. На наш взгляд, основной причиной такого различия является разный характер взаимодействия мицелл темплата с олигомерами кремниевой кислоты в этих условиях.

Результаты дальнейших экспериментов показали, что содержание обоих капсулированных в МЧК соединений существенно зависит от условий получения частиц. Так, согласно данным флуоресцентной спектроскопии, в нейтральной среде в МЧК встраиваются примерно 13 мас. % куркумина. В щелочной среде это количество значительно меньше (~6 мас. %) из-за частичной гидролитической деструкции куркумина в процессе синтеза [3].

Иначе обстоит ситуация с емкостью частиц по мирамистину. На рис. 4 приведены ТГА-кривые для образцов МЧК, полученных в разных условиях. Поскольку массовое соотношение мирамистина и куркумина в гибридном темплате составляет примерно 26 : 1, основной вклад в потерю массы частицами вносит именно термическая деструкция мирамистина. Видно, что в случае МЧК-1 (кривая 1) количество капсулированного мирамистина составляет около 60 мас. % (или примерно 1.5 г темплатирующего ПАВ в расчете на 1 г SiO₂), тогда как для МЧК-2 (кривая 2) это количество не превышает 30 мас. % (~0.4 г/г). Такая картина в целом согласуется с литературными данными [11], согласно которым синтез частиц в нейтральной среде с использованием в качестве катализатора фторид-ионов способствует уменьшению количества встроенного в кремнеземную матрицу ПАВ.

При анализе ТГА-кривых обращает на себя внимание еще один факт – существенное различие в значениях температуры деструкции мирамистина в составе МЧК-1 и МЧК-2. С учетом полученных ранее данных (см. работу [10] и приведенные в ней ссылки) можно предположить, что оно обусловлено разными механизмами термодеструкции темплатирующего ПАВ в этих двух случаях.

Обратимся теперь к результатам экспериментов по изучению особенностей перехода капсулированных соединений в окружающую среду.

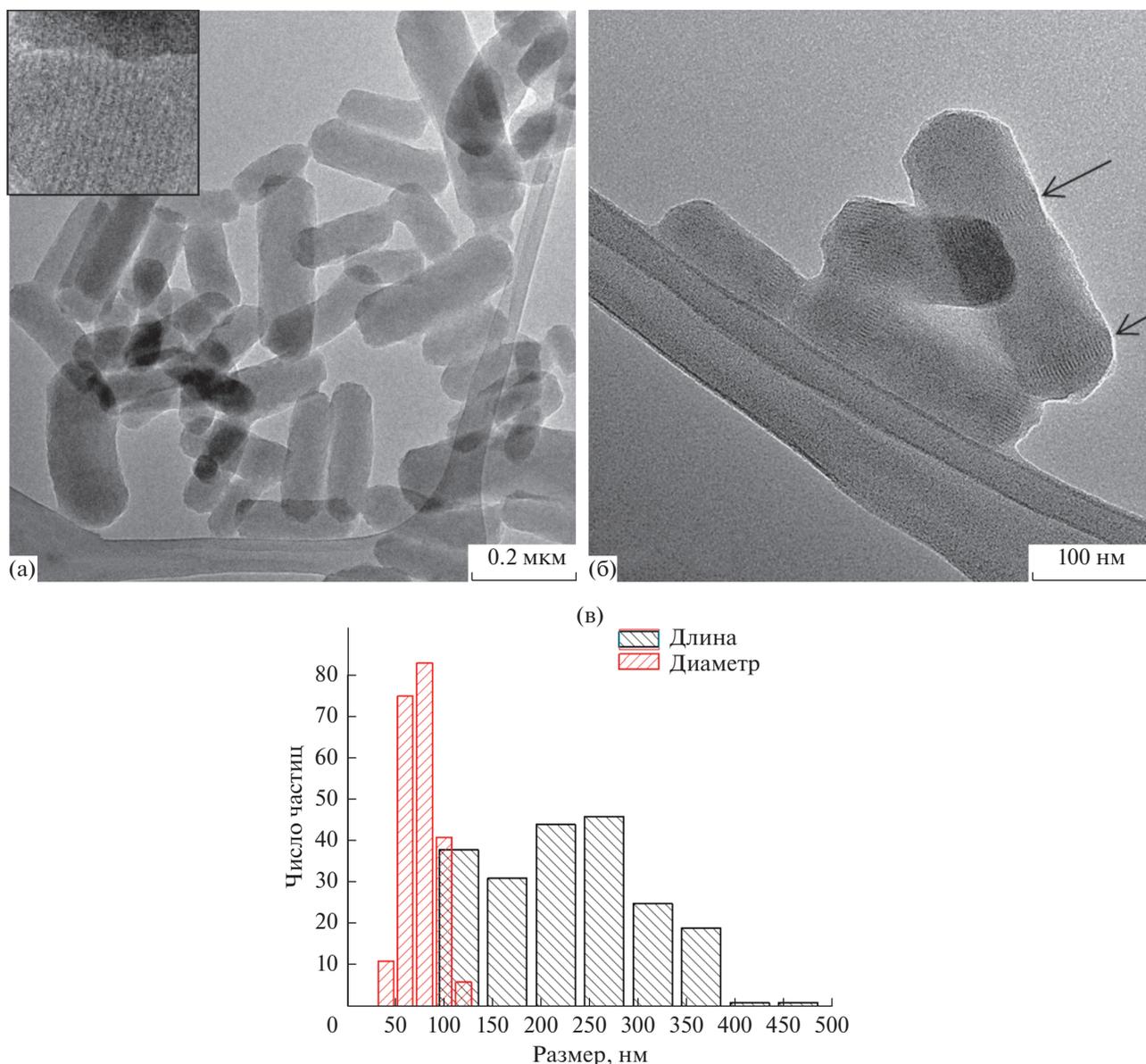


Рис. 2. Полученные с разным увеличением микрофотографии МЧК-1 (а, б) и распределение таких частиц по размеру (в).

Изучение кинетики перехода капсулированных соединений из МЧК в дисперсионную среду с разным значением рН

Контролируемое высвобождение капсулированных препаратов — одно из важнейших свойств наносистем, применяемых для доставки лекарств. Следует отметить, что особенности этого процесса для МЧК, получаемых с использованием гибридных темплатов в щелочной среде, были подробно изучены нами ранее [3]. Показано, в частности, что скорость перехода мирамистина и куркумина из SiO₂-матрицы в дисперсионную среду значительно возрастает при понижении ее рН. При этом степень высвобождения куркумина

и скорость этого процесса сильно зависят от содержания в дисперсионной среде мирамистина, увеличиваясь по достижении им критической концентрации мицеллообразования. Этот эффект обусловлен сольубилизацией переходящих в водную среду молекул куркумина в мицеллах ПАВ [3].

На данном этапе мы планировали проанализировать влияние размера и формы частиц на кинетику выхода капсулированных соединений, а также оценить возможность более тонкого управления скоростью этого процесса путем формирования на поверхности МЧК оболочки из полидопамина (ПДА). Основной особенностью этого

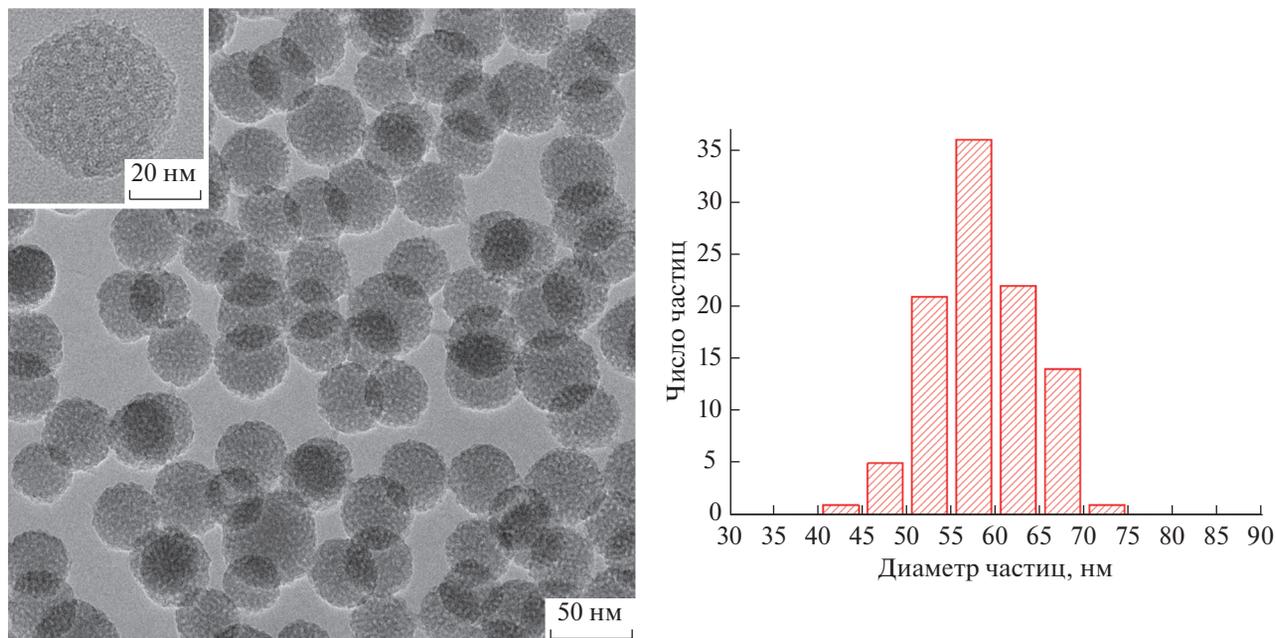


Рис. 3. Микрофотография МЧК-2 и соответствующее распределение частиц по размеру. На вставке приведено ПЭМВР-изображение с большим увеличением.

биосовместимого полимера является его структура, подобная структуре меланина, благодаря которой молекулы ПДА способны поглощать излучение ближнего ИК-диапазона, отвечающего окну прозрачности биологических тканей, и трансформировать его в тепло. Это свойство представляет интерес не только с точки зрения обеспечения дистанционного “вскрытия” частиц-контейнеров под действием лазерного излучения (и, следовательно, управления скоростью их разгрузки), но и применительно к фототермической терапии опасных заболеваний [12, 13].

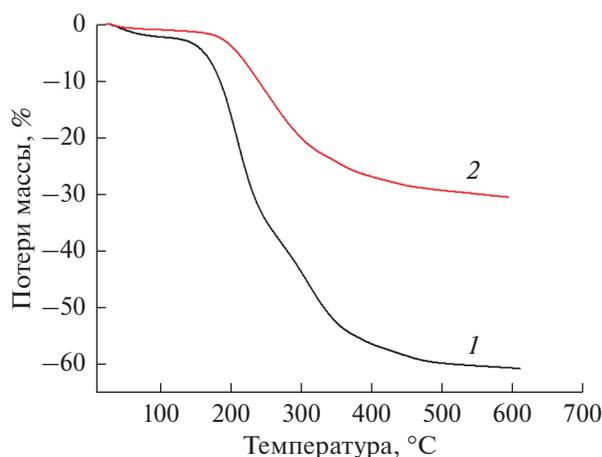


Рис. 4. Потери массы образцами МЧК-1 (1) и МЧК-2 (2) в процессе их термообработки.

Эксперименты по кинетике разгрузки МЧК проводили в квазидинамическом режиме, т.е. при периодической замене дисперсионной среды (см. Экспериментальную часть).

Результаты экспериментов показали, что характер перехода капсулированных соединений в дисперсионную среду сильно и не очень тривиально зависит от структурно-морфологических характеристик частиц (а точнее, от условий их получения). Это утверждение справедливо для МЧК, синтезированных как на “пустых” (т.е. не содержащих куркумина) мицеллах мирамистина, так и на гибридном темплате.

На рис. 5 приведена кинетическая кривая, описывающая переход мирамистина из МЧК, синтезированных в нейтральной среде на “пустых” мицеллах этого антисептика, в воду в сравнении с аналогичной кривой, полученной нами ранее [10] для частиц, синтезированных в щелочной среде¹. Видно, что в первом случае имеет место очень быстрый (“взрывной”) выход значительной части капсулированного препарата на начальном этапе процесса, а затем его скорость существенно замедляется. Спустя 7 сут доля мирамистина, перешедшего в дисперсионную среду (И), достигает примерно 32 мас. % от его количества, встроенного в кремнеземную матрицу, и в дальнейшем слабо изменяется. Следует также подчеркнуть, что понижение рН среды

¹ Отметим, что исследованные в [10] МЧК имели значительно больший диаметр, равный примерно 170 нм.

до 4.9 практически не влияет на скорость процесса. Например, значения W , достигаемые за сутки в нейтральной и слабокислой средах составляют 10 и 9 мас. % соответственно.

Для МЧК, полученных в щелочной среде (см. вставку на рис. 5), стадия “взрывного” выхода капсулированного антисептика отсутствует, а сам процесс протекает достаточно равномерно. В результате спустя 8 суток в дисперсионную среду переходит около 80 мас. % загруженного в частицы препарата. При этом, как показано в [10], понижение рН среды до 4.9 приводит к увеличению скорости десорбции мирамистина в 1.5–2 раза.

Обнаруженные расхождения в кинетике выхода этого антисептика обусловлены, в первую очередь, различиями в морфологии МЧК (т.е. в их размере и пористой структуре), плотности упаковки катионов ПАВ в порах и характере их взаимодействия со стенками пор, а также в гидролитической стабильности кремнеземной матрицы частиц, синтезированных в разных средах. Для определения основной причины необходимы дальнейшие эксперименты. Однако, на наш взгляд, доминирующими являются последние два фактора.

Действительно, согласно данным, полученным нами ранее [10], размер и пористая структура МЧК не оказывают принципиального влияния на ход кинетической кривой. В то же время известно, что золь–гель синтез кремнезема в нейтральной среде в присутствии ионов F^- способствует формированию более плотной сетки связей $Si-O-Si$ по сравнению с образующейся в щелочной среде [11, 14] при использовании, например, ионов NH_4^+ . Поскольку выход капсулированных в МЧК соединений в значительной мере определяется деструкцией кремнеземной матрицы частиц под действием проникающей в нее воды [1], упрочнение сетки силоксановых связей может привести к уменьшению скорости этого процесса. Кроме того, способность ионов F^- встраиваться в кремнеземную матрицу [11] может повлиять как на плотность упаковки катионов мирамистина в порах, так и на характер их взаимодействия со стенками пор², а, следовательно, и на переход этих катионов в окружающую среду.

Очевидно, что для МЧК, полученных на гибридном темплате, представляющем собой мицеллы мирамистина с солюбилизированным в них куркумином, характер перехода капсулированных соединений в дисперсионную среду окажется не менее сложным. Как уже отмечалось, особенности этого процесса для МЧК-1 были по-

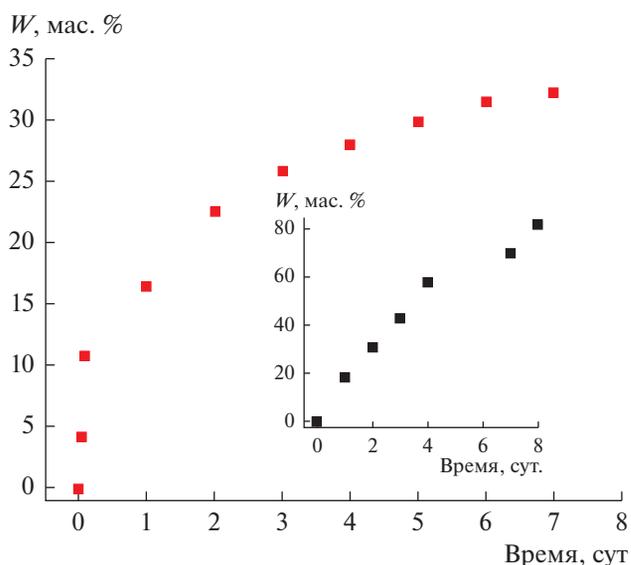


Рис. 5. Кинетическая кривая выхода мирамистина из МЧК, синтезированных на “пустых” мицеллах этого ПАВ в нейтральной среде, в воду. На вставке приведена аналогичная кинетическая кривая для МЧК, полученных в щелочной среде [10].

дробно рассмотрены нами в [3]. Для обоих препаратов наблюдалось увеличение как скорости их выхода, так и значений W при понижении рН среды. Этот эффект особенно ярко выражен для куркумина.

Для МЧК-2, синтезированных в нейтральной среде, имеет место несколько иная картина. На рис. 6 приведены кинетические зависимости, описывающие переход мирамистина и куркумина из МЧК-2 в воду. Видно, что наличие куркумина в порах частиц способствует переходу мирамистина в дисперсионную среду (сравните рис. 5 и кривую 1 на рис. 6). Это касается как начального (“взрывного”) участка кинетической кривой, так и области пролонгированного выхода. В результате количество вышедшего из МЧК-2 антисептика значительно увеличивается, достигая в течение 5 суток примерно 55 мас. %. Это – весьма неожиданный результат, противоположный полученному в работе [3], когда присутствие в порах куркумина, напротив, приводило к уменьшению скорости выхода мирамистина. На наш взгляд, основная причина таких расхождений кроется в разной степени ионизации молекул куркумина в МЧК двух типов (и/или их локализации в мицеллах ПАВ-антисептика) и, как следствие, разном характере взаимодействий мирамистин–куркумин–кремнеземная матрица.

В свою очередь, выход из МЧК-2 куркумина подчиняется установленным в [3] закономерностям. В нейтральной среде этот процесс протекает очень медленно (кривая 2 на рис. 6). При этом

² Изменение взаимодействия мирамистина со стенками пор при переходе от щелочной реакционной среды к нейтральной косвенно подтверждают и данные ТГА, свидетельствующие о разном характере его термодеструкции в МЧК-1 и МЧК-2 (о чем уже было сказано выше).

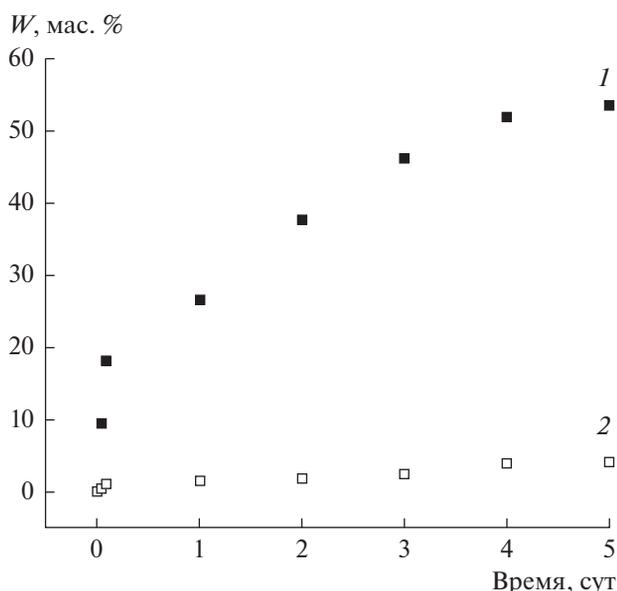


Рис. 6. Кинетические кривые выхода мирамистина (1) и куркумина (2) из МЧК-2 в воду.

концентрация куркумина в дисперсионной среде не превышает значения его равновесной растворимости. Это вполне ожидаемо, поскольку в условиях данного эксперимента мирамистин не образует мицелл. Подчеркнем, что уменьшение рН среды до ≈ 5 не оказывает сколько-нибудь заметного влияния на скорость и механизм перехода обоих капсулированных соединений в окружающую среду, что достаточно хорошо согласуется с результатами, полученными для МЧК, синтезированных в нейтральной среде на “пустых” мицеллах мирамистина.

Суммируя сказанное в этом разделе, отметим, что из двух типов рассмотренных МЧК наибольший интерес с точки зрения управления выходом капсулированных соединений в окружающую среду представляют частицы, синтезированные в щелочной среде. Более того, согласно предварительным данным, на поверхности таких МЧК достаточно легко может быть сформирован слой

ПДА, что позволяет значительно расширить их функциональность.

Основным способом получения ПДА является окислительная полимеризация допамина в щелочной среде [12, 13]; как правило, с этой целью используют Трис буфер с $\text{pH} \approx 8.5$. Общая схема этой реакции приведена на рис. 7. В нашем случае требуемое значение рН обеспечивалось за счет присутствия в системе остаточного количества аммиачной воды (см. Экспериментальную часть).

О формировании на поверхности МЧК-1 оболочки из ПДА свидетельствует изменение цвета частиц с кирпично-красного на темно-коричневый. По данным ПЭМВР толщина этой оболочки составляет 23 ± 2 нм. Как следует из представленных на рис. 8 данных, способность ПДА трансформировать излучение ближнего ИК-диапазона в тепло обеспечивает достаточно эффективный нагрев дисперсии модифицированных этим полимером МЧК-1 под действием лазера с длиной волны генерации 808 нм. Отметим, что дисперсия исходных МЧК-1 в тех же условиях нагревается всего на $2\text{--}3^\circ\text{C}$.

Дальнейшие эксперименты показали, что наличие на поверхности частиц ПДА-оболочки приводит к значительному уменьшению скорости перехода капсулированных соединений в дисперсионную среду (рис. 9). Так, в частности, скорость выхода мирамистина как в воду, так и в ФБР с $\text{pH} \approx 5$ уменьшается примерно в два раза по сравнению с зарегистрированной для исходных МЧК-1 [3]. При этом влияние рН среды для модифицированных частиц выражено несколько слабее, чем для исходных. Отметим, что воздействие лазера на дисперсию способствует переходу антисептика в окружающую среду (рис. 10). Этот результат открывает возможность сочетания фототермической и лекарственной терапии при борьбе с бактериальными инфекциями.

Таким образом, использованный нами подход позволяет получать бифункциональные МЧК с регулируемой структурой, емкостью и скоростью разгрузки. Ниже на примере МЧК-1 будет рассмотрена эффективность действия таких ча-

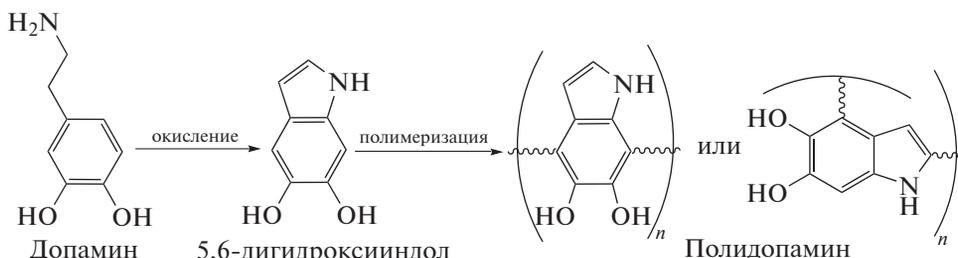


Рис. 7. Схема окислительной полимеризации допамина.

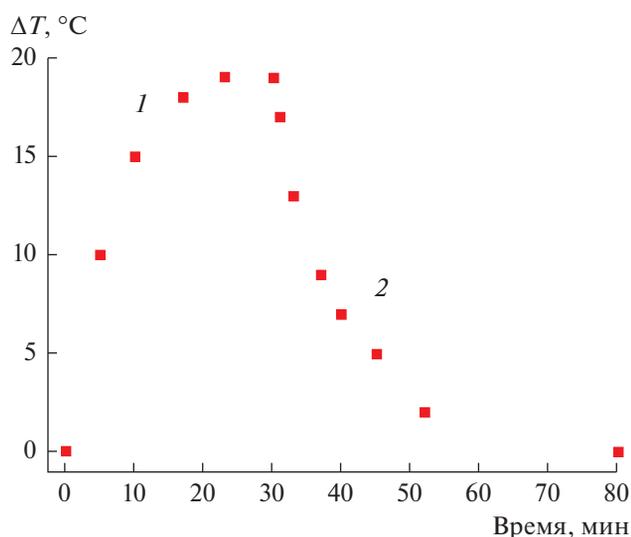


Рис. 8. Кривые нагрева дисперсии МЧК-1, покрытых оболочкой из ПДА, под действием лазера с длиной волны генерации 808 нм (1) и ее последующего охлаждения (2); концентрация МЧК-1 равна примерно 1.5 мг/мл.

стиц применительно к двум бактериальным культурам.

Определение бактерицидной активности МЧК-1

Как показано на рис. 11, МЧК-1 проявляют эффективное бактерицидное действие в отношении грамположительной культуры *S. aureus* и грамотрицательной культуры *S. enteritidis*, которое, естественно, зависит от времени и концентрации частиц. Аналогичные результаты были получены ранее для сходных по строению и составу частиц [15, 16] в отношении тех же бактериальных культур. МЧК-1 менее эффективны против сальмонеллы по сравнению со стафилококком, очевидно, потому, что основной бактерицидный компонент МЧК-1 – мирамистин также в целом менее эффективен в отношении грамотрицательных культур [17].

МЧК-1 показали примерно на порядок меньшую бактерицидную активность в отношении обоих микроорганизмов по сравнению с раствором смеси мирамистина и куркумина (рис. 12). Из данных по кинетике высвобождения мирамистина и куркумина из МЧК [3] следует, что в течение 6 ч инкубации частиц в среде с pH ≈ 5 высвобождается не более 10 мас. % мирамистина и примерно 2 мас. % куркумина, а спустя 3 ч эти значения составляют не более 5 и 1 мас. % соответственно. Очевидно, что величина бактерицидного эффекта МЧК-1, зависящая не только от дозы, но и от времени воздействия, после 3 и 6 ч инкубации должна уступать величине эффекта смешанного водного раствора этих двух соединений значи-

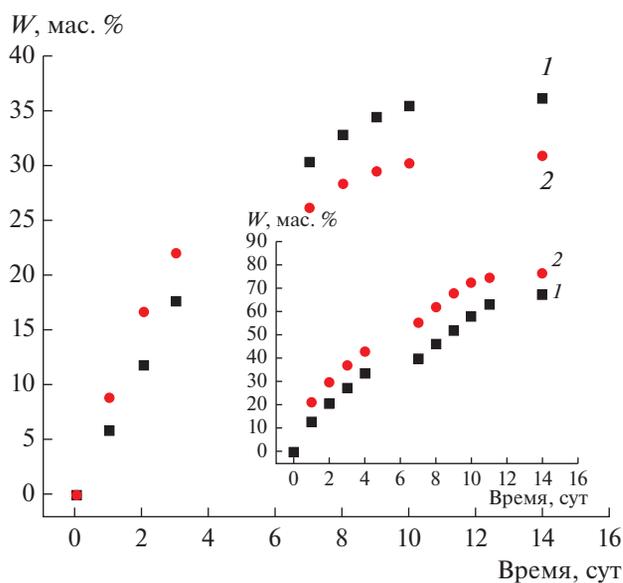


Рис. 9. Кинетические кривые выхода мирамистина из МЧК-1, покрытых ПДА оболочкой, в воду (1) и в ФБР с pH ≈ 5 (2). На вставке приведены кинетические кривые выхода мирамистина из исходных МЧК-1, полученные в аналогичных условиях [3].

тельно больше, чем на порядок. Таким образом, наблюдается более высокая бактерицидная активность МЧК-1, чем можно было бы ожидать из данных по кинетике высвобождения из них мирамистина и куркумина при соответствующем значении pH. При этом пустые частицы SiO₂ не обла-

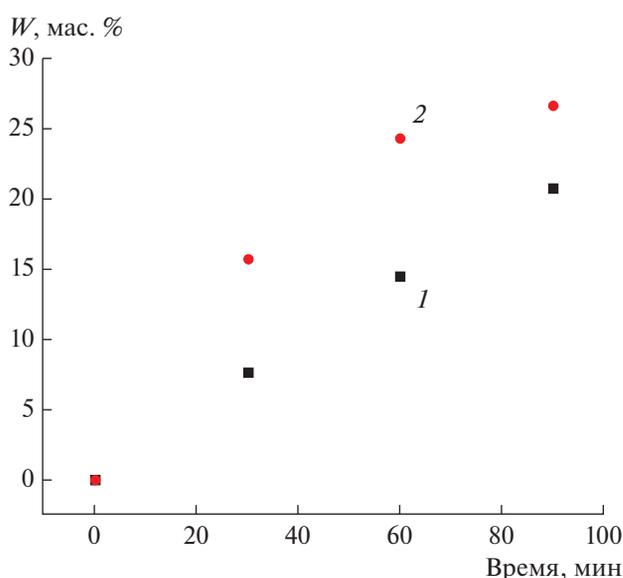


Рис. 10. Кинетические кривые самопроизвольного (1) и индуцированного лазерным излучением (2) выхода мирамистина из МЧК-1, покрытых ПДА-оболочкой, в воду.

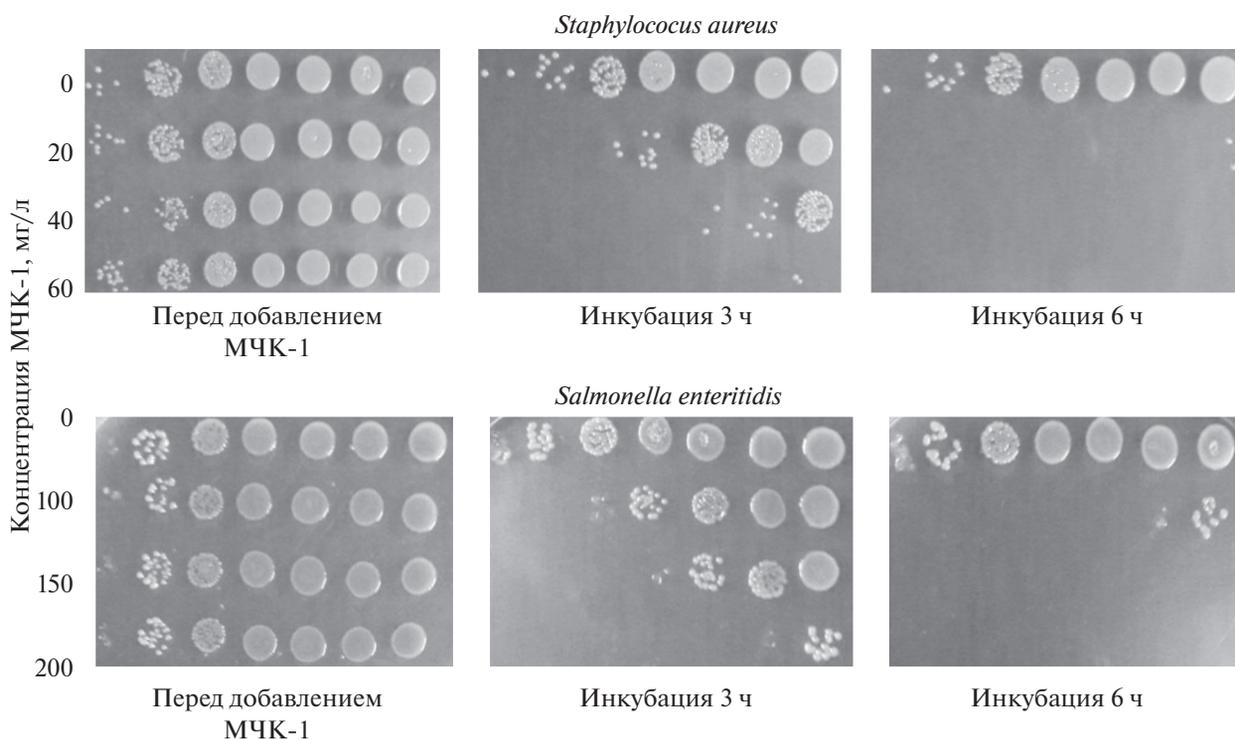


Рис. 11. Гибель клеток *S. aureus* и *S. enteritidis* в зависимости от дозы МЧК-1 и времени их воздействия. Фотографии капель, полученных последовательным 10-кратным разведением, на агаре (в каждом ряду справа налево от 10^0 до 10^{-6} обработанных культур).

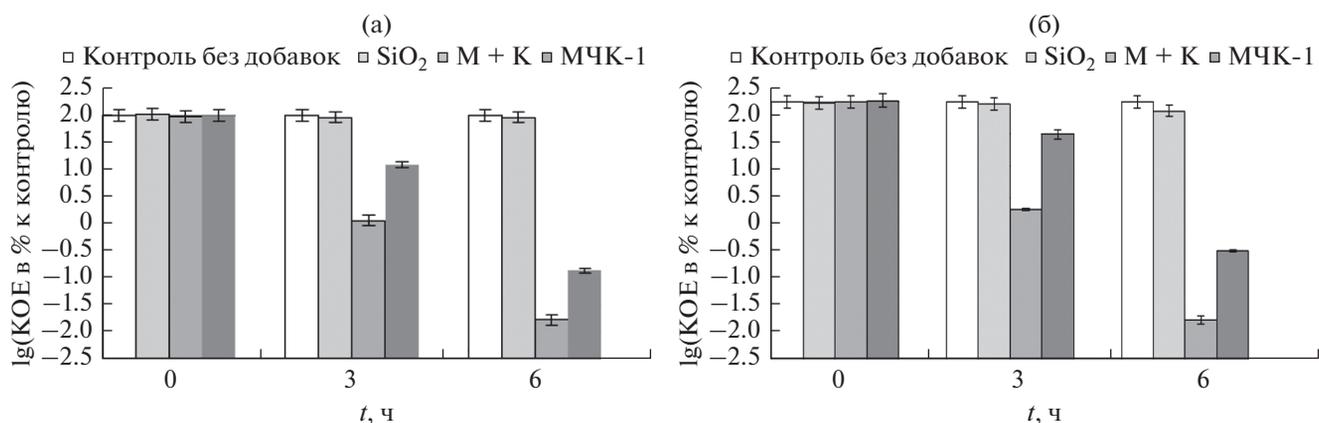


Рис. 12. Выживаемость *S. aureus* (а) и *S. enteritidis* (б) в течение 0, 3 и 6 ч при воздействии: (а) 5 мг/л SiO₂, 10 мг/л смеси мирамистина и куркумина (М + К) или 15 мг/л МЧК-1; (б) 25 мг/л SiO₂, 50 мг/л смеси М + К или 75 мг/л МЧК-1.

дают бактерицидным действием (рис. 12), что отмечалось и ранее [15, 16].

Как следует из данных, приведенных на рис. 12, для сальмонеллы повышение бактерицидной активности МЧК-1 по сравнению с раствором смеси мирамистина и куркумина менее выражено, чем для стафилококка, по-видимому, из-за наличия микрокапсулы вокруг ее клеток.

Повышенную бактерицидную активность нагруженных бактерицидом МЧК по сравнению с ожидаемой на основании данных о кинетике высвобождения из них бактерицида наблюдали и в [16]. В этой работе полученный эффект объяснили специфическим повышением бактерицидной активности темплата внутри кремнеземных контейнеров. Нам же представляется, что данные по кинетике высвобождения бактерицида из

МЧК в чистую воду или буферный раствор могут не соответствовать кинетике его высвобождения в клеточной суспензии. В присутствии клеток высвобождение бактерицида из МЧК может происходить быстрее не только вследствие сдвига равновесия из-за поглощения бактерицида клетками, но и из-за возможного разрушения кремнеземных контейнеров при контакте с клетками и их метаболитами. Кроме того, нельзя исключить присутствия в порах некоторого количества продуктов щелочного гидролиза куркумина [3], которые также могут проявлять биологическую активность [18]. Для выяснения причины наблюдаемого эффекта требуются дальнейшие исследования.

В целом полученные результаты позволяют говорить о том, что мирамистин и куркумин не теряют своей бактерицидной активности в МЧК и могут быть весьма эффективными в уничтожении как грамположительных, так и грамотрицательных микроорганизмов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные результаты свидетельствуют о том, что одностадийный подход к синтезу и загрузке МЧК может быть адаптирован для одновременного капсулирования нескольких функциональных соединений путем использования гибридных темплатов, представляющих собой мицеллы функционального ПАВ, содержащие гидрофобный солибилизатор. При этом, варьируя условия золь-гель процесса, можно управлять не только структурно-морфологическими характеристиками и емкостью получаемых МЧК, но, отчасти, и кинетикой их разгрузки. Такая возможность появляется, в частности, вследствие влияния условий синтеза частиц на гидролитическую стабильность кремнеземной матрицы.

Кроме того показано, что модификация поверхности МЧК фоточувствительным полимером ПДА позволяет обеспечить их “вскрытие” под действием излучения ближнего ИК-диапазона.

Продемонстрирована перспективность использования МЧК, синтезированных на мицеллах мирамистина с солибализованным куркумином, для борьбы с различными патогенными микроорганизмами.

БЛАГОДАРНОСТИ

Часть экспериментов была выполнена с использованием оборудования ЦКП ИФХЭ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по заданию Министерства науки и высшего образования РФ, а также в рамках отрасле-

вой научно-исследовательской программы Роспотребнадзора на период 2021–2025 гг. и при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00703).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дементьева О.В. // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. С. 523.
2. He Q., Gao Y., Zhang L., Zhang Z., Gao F., Ji X., Li Y., Shi J. // *Biomaterials*. 2011. V. 32. P. 7711.
3. Naumova K.A., Dement'eva O.V., Senchikhin I.N., Rudoy V.M. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2021. V. 316. 110911.
4. Hussain Z., Thu H.E., Ng S.-F., Khan S., Katas H. // *Colloids Surf. B*. 2017. V. 150. P. 223.
5. Salehi B., Stojanović-Radić Z., Matejić J., Sharifi-Rad M., Anil Kumar N.V., Martins N., Sharifi-Rad J. // *Eur. J. Med. Chem.* 2019. V. 163. P. 527.
6. Leung M.H.M., Colangelo H., Kee T.W. // *Langmuir*. 2008. V. 24. P. 5672.
7. Sahu A., Kasoju N., Goswami P., Bora U. // *J. Biomater. Appl.* 2011. V. 25. P. 619.
8. Наумова К.А., Дементьева О.В., Зайцева А.В., Рудой В.М. // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 478.
9. Trewyn B.G., Whitman C.M., Lin V.S.Y. // *Nano Lett.* 2004. V. 4. P. 2139.
10. Дементьева О.В., Сенчихин И.Н., Карцева М.Е., Огарев В.А., Зайцева А.В., Матушкина Н.Н., Рудой В.М. // Коллоид. журн. 2016. Т. 78. С. 539.
11. Voegtlin A.C., Ruth F., Guth J.L., Patarin J., Huve L. // *Micropor. Mater.* 1997. V. 9. P. 95.
12. Wang Z., Duan Y., Duan Y. // *J. Control. Release*. 2018. V. 290. P. 56.
13. Shao M., Chang C., Liu Z., Chen K., Zhou Y., Zheng G., Huang Z., Xu H., Xu P., Lu B. // *Colloids Surf. B*. 2019. V. 183. 110427.
14. *Colloidal Silica. Fundamentals and Applications* / Ed. by Bergna H.E., Roberts W.O. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2006.
15. Dement'eva O.V., Naumova K.A., Zhigletsova S.K., Klykova M.V., Somov A.N., Dunaytsev I.A., Senchikhin I.N., Volkov V.V., Rudoy V.M. // *Colloids Surf. B*. 2020. V. 185. 110577.1
16. Dubovoy V., Ganti A., Zhang T., Al-Tameemi H., Cerezo J.D., Boyd J.M., Asefa T. // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. V. 140. P. 13534.
17. Мирамистин. Результаты клинических исследований в терапии, педиатрии, оториноларингологии. М.: ООО “Лига-Принт”, 2013.
18. Shen L., Ji H.-F. // *Trends Mol. Med.* 2012. V. 18. P. 138.

УПРУГИЕ СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

© 2021 г. А. К. Зарипов*

Таджикский национальный университет,
просп. Рудаки, 17, Душанбе, 734025 Таджикистан

*e-mail: afzal.z@mail.ru

Поступила в редакцию 22.06.2021 г.

После доработки 02.08.2021 г.

Принята к публикации 06.08.2021 г.

На основе метода статистической теории и микроскопического выражения тензора напряжения для модели двухкомпонентной магнитной жидкости получены аналитические выражения для динамических релаксационного и структурного релаксационных процессов. На основе полученных выражений исследована частотная дисперсия динамических модулей упругости магнитных жидкостей. Показано, что при высоких частотах объемный и сдвиговый модули упругости перестают зависеть от частоты и стремятся к значениями “твердоподобных” модулей упругости K_∞ и μ_∞ . Вычислено отношение $K_r(\omega)/\mu(\omega)$ в широком интервале изменения частоты. Полученные значения $K_r(\omega)/\mu(\omega)$ лежат в интервале, соответствующем предсказаниям феноменологической релаксационной теории. Также проведен численный расчет зависимостей модулей упругости магнитных жидкостей от напряженности внешнего магнитного поля и показано, что в согласии с литературными данными изомодульные объемный и сдвиговый модули упругости нелинейно возрастают с увеличением напряженности поля.

DOI: 10.31857/S0023291221060185

ВВЕДЕНИЕ

Управление физическими свойствами жидкостей с помощью внешнего магнитного поля позволяет получить новые решения ряда технических и инженерных задач. Магнитные жидкости, как искусственно синтезированные материалы, легко управляются слабыми магнитными полями. Помещая магнитную жидкость во внешнее магнитное поле, можно легко изменять ее поведение и физические свойства, такие как вязкость, упругость, теплопроводность, оптическая проницаемость [1, 2].

Опубликовано достаточно большое число работ, посвященных исследованию вязкостных свойств магнитных жидкостей (см., например, [3–6]), которые позволяют решить задачи, связанные с их применением в качестве смазывающих материалов, измерительных приборов, герметизирующих устройств. Вместе с тем многие колебательные системы, созданные на основе магнитных жидкостей, такие как амортизаторы и демпфирующие устройства, датчики перемещения и акустические системы, основаны на упругих колебаниях магнитных жидкостей [6, 7]. Следовательно, требуется детальный теоретический анализ упругих свойств магнитных жидкостей.

В [8] теоретически исследованы магнито-реологические свойства магнитных жидкостей с кластерными частицами и показано, что предложенная модель объясняет обнаруженные в экспериментах эффекты длительной релаксации напряжения с характерным временем и существованием остаточного напряжения, сохраняющегося после прекращения течения среды.

Механическая реакция эластомерных композитов с железными частицами на приложенное магнитное поле исследована в [9]. Показано, что модуль упругости композита под воздействием магнитного поля увеличивается на 30–40%. Также изучено влияние частоты на модуль упругости и показано, что возрастание частоты приводит к увеличению этого модуля композитного материала.

Упругие свойства магнитных гелей, представляющих собой намагничивающиеся частицы, распределенные в мягкой и упругой матрице, исследованы в [10, 11].

В [12] представлены результаты теоретического изучения эффективного модуля сдвига магнитного геля, состоящего из намагниченных частиц, изотропно распределенных в упругой матрице. Там же, на основе аналогии между решениями задач о вязком течении и упругих свойствах, а также известных результатов теории намагничиваемо-

сти макроскопическое напряжение композита представили в виде

$$\sigma = \sigma_{el} + \sigma_m, \quad (1)$$

где $\sigma_{el} = G_{el}\gamma$ – напряжение сдвига в упругом композите с твердыми частицами, G_{el} – соответствующий модуль сдвига композита, $\sigma_m = \frac{1}{2}\phi\mu_0\langle M_x \rangle$ – часть общего напряжения, создаваемая приложенным магнитным полем, $\langle M_x \rangle$ – соответствующая составляющая намагниченности, усредненная по всем относительным положениям частиц в композите, ϕ – объемная концентрация частиц, μ_0 – магнитная проницаемость вакуума.

На основе результатов работы Бэтчелора и Грина [13] эффективный модуль сдвига G_{el} представлен в виде

$$G_{el} = G_0(1 + 2.5\phi + 5.2\phi^2), \quad (2)$$

где G_0 является модулем сдвига материала матрицы композита.

Как известно, формула (2) для обычных суспензий и композитных материалов хорошо описывает экспериментальные данные при концентрации частиц твердой фазы до 10–15%. Для более точного определения модуля сдвига феррожидкостей, магнитных суспензий и магнитных гелей, необходимо учесть магнитное взаимодействие между твердыми частицами.

В [12] при учете магнитного взаимодействия твердых частиц показано, что при незначительной магнитоиндуцированной анизотропии приложенное поле приводит к уменьшению модуля сдвига, тогда как сильная анизотропия может вызвать его увеличение с возрастанием напряженности магнитного поля.

Целью настоящей работы является теоретическое исследование упругих свойств магнитных жидкостей и влияния внешнего магнитного поля на сдвиговый и объемный модули упругости.

ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ И УРАВНЕНИЯ

Одним из основных свойств жидкостей является их текучесть и способность к свободному изменению формы. При изменении формы в жидкости не возникает сил, стремящихся вернуть ее в первоначальное состояние, т.е. жидкости не обладают упругими свойствами по отношению к изменениям формы. В то же время жидкости проявляют идеальные упругие свойства по отношению к изменению объема. Следовательно, единственной упругой реакцией жидкости на медленное внешнее воздействие является ее сопротивление всестороннему сжатию, характеризующееся коэффициентом изотермической сжимаемости β_T

или соответствующим адиабатическим объемным модулем упругости K_s .

Если жидкость подвергается очень быстрым внешним воздействиям, в ней обнаруживаются упругие свойства такого же рода, как в упругом твердом теле. В жидкостях, наряду с вязким течением, проявляется упругость, при этом жидкости, становясь неньютоновскими, подчиняются обобщенному закону Гука, а их реологическое уравнение является уравнением Кельвина–Фойгта или уравнением Максвелла. Тензор напряжения, возникающего в жидкости, складывается из упругого напряжения, пропорционального деформации среды \mathbf{u} , и вязкого напряжения, пропорционального скорости деформации $\dot{\mathbf{u}}$ [14]:

$$\sigma^{\alpha\beta} = -P\delta^{\alpha\beta} + K\text{div}\mathbf{u}\delta^{\alpha\beta} + \eta_v\text{div}\dot{\mathbf{u}}\delta^{\alpha\beta} + 2\mu\left(\dot{u}^{\alpha\beta} - \frac{1}{3}\text{div}\mathbf{u}\delta^{\alpha\beta}\right) + 2\eta_s\left(\dot{u}^{\alpha\beta} - \frac{1}{3}\text{div}\dot{\mathbf{u}}\delta^{\alpha\beta}\right). \quad (3)$$

В этом случае каждому виду переноса соответствуют определенный модуль упругости, т.е. между уравнениями теории упругости и соответствующими уравнениями движения вязких жидкостей можно обнаружить аналогию, где кинетическим коэффициентам объемной η_v и сдвиговой η_s вязкости соответствуют объемный K и сдвиговый μ модули упругости.

Ранее [15–17] были исследованы вязкостные свойства магнитных жидкостей для модели двухкомпонентной системы, состоящей из ферритной (далее обозначаемой индексом f) и молекулярной (индекс s) частей. На основе полученных аналитических выражений для динамических коэффициентов объемной $\eta_v(\omega)$ и сдвиговой $\eta_s(\omega)$ вязкости магнитных жидкостей были проведены численные расчеты зависимости коэффициентов переноса от частоты внешнего возмущения и термодинамических параметров системы. Полученные результаты показали удовлетворительное согласие с литературными данными.

В [15, 16] на основе кинетических уравнений для одночастичной $f_i(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1, t)$ и двухчастичной $f_{2i}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t)$ функций распределения частиц магнитной жидкости

$$\begin{aligned} & \frac{\partial f_{li}}{\partial t} + \frac{p_{li}^\alpha}{m_i} \frac{\partial f_{li}}{\partial q_{li}^\alpha} + F^\alpha(\mathbf{q}_1, t) \frac{\partial f_{li}}{\partial p_{li}^\alpha} - \\ & - \int \frac{\partial \Phi_i(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2)}{\partial q_1^\alpha} \frac{\partial f_{2i}}{\partial p_1^\alpha} d\mathbf{q}_2 d\mathbf{p}_2 = \\ & = \beta_i \frac{\partial}{\partial p_{li}^\alpha} \left[\frac{\tilde{p}_{li}^\alpha}{m_i} f_{li} + kT(\mathbf{q}_1, t) \frac{\partial f_{li}}{\partial p_{li}^\alpha} \right], \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_{2i}}{\partial t} + \sum_{n=1}^2 \left[\frac{p_n^\alpha}{m_i} \frac{\partial f_{2i}}{\partial q_n^\alpha} + F^\alpha(\mathbf{q}_n, t) \frac{\partial f_{2i}}{\partial p_n^\alpha} - \frac{\partial \Phi_i(|\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2|)}{\partial q_n^\alpha} \frac{\partial f_{2i}}{\partial p_n^\alpha} - \int \frac{\partial \Phi_i(|\mathbf{q}_n - \mathbf{q}_3|)}{\partial q_n^\alpha} \frac{\partial f_{3i}}{\partial p_n^\alpha} d\mathbf{q}_3 d\mathbf{p}_3 \right] = \\ = \sum_{n=1}^2 \beta_i \frac{\partial}{\partial p_n^\alpha} \left[\frac{\tilde{p}_n^\alpha}{m_i} + kT(\mathbf{q}_n, t) \frac{\partial}{\partial p_n^\alpha} \right] f_{2i} \end{aligned} \quad (5)$$

получена система уравнений обобщенной гидродинамики, в которой микроскопическое выражение для тензора напряжения имеет вид

$$\begin{aligned} \sigma^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_1, t) = - \sum_{i=f,s} K_i^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_1, t) + \\ + \sum_{i=f,s} \frac{\sigma_i^3}{2} \int \frac{\partial \Phi_i(r)}{\partial r} \frac{r^\alpha r^\beta}{r} n_{2i}(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t) d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (6)$$

где $K_i^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_1, t) = P_{ki}(\mathbf{q}_1, t) \delta^{\alpha\beta} + k_i^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_1, t)$ – кинетическая часть тензора потока импульса i -ой подсистемы, $P_{ki}(\mathbf{q}_1, t) = \frac{1}{3} \int \frac{p_i^2}{m_i} f_{li}(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_i, t) d\mathbf{p}_i$ – кинетическая часть неравновесного давления, $k_i^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_1, t) = \int \frac{1}{m_i} \left(p_i^\alpha p_i^\beta - \frac{1}{3} p_i^2 \delta^{\alpha\beta} \right) f_{li}(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_i, t) d\mathbf{p}_i$ – кинетическая часть вязкого тензора напряжения, $n_{2i}(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t)$ – неравновесная бинарная плотность, σ_i – диаметр частицы соответствующей подсистемы, $r = |\mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_1|/\sigma = x/\sigma$ – безразмерное расстояние между частицами. Уравнения для $P_k(\mathbf{q}_1, t)$ и $k^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_1, t)$, полученные на основе уравнения (4), приведены в [18], где найдены их решения.

Согласно (6) тензор напряжения магнитной жидкости определяется посредством функций бинарной плотности частиц $n_{2i}(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t)$, для которых необходимо иметь уравнение. Интегрируя уравнение (5) по импульсам \mathbf{p}_1 и \mathbf{p}_2 , после некоторых преобразований получим обобщенное уравнение Смолуховского для возмущенной части неравновесной функции бинарной плотности частиц i -ой подсистемы магнитной жидкости в конфигурационном пространстве [16]:

$$\frac{\partial n_{2i}'}{\partial t} + \omega_{0i} \hat{L}_i n_{2i}'(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t) = R_i(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t), \quad (7)$$

где $R_s(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t) = -\varphi_s(r) \operatorname{div} \mathbf{u} - \varphi_s^{\alpha\beta}(r) \left\{ \frac{\partial \dot{u}^\alpha}{\partial q_1^\beta} \right\}$,

$$\begin{aligned} R_i(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t) = \\ = - \left[\varphi_i(r) + \frac{n_i^2 \mu_0}{9\beta_i} (\mathbf{m} \nabla) \left(\frac{\partial H}{\partial \dot{u}} \right)_{n_i, T} r \left(\frac{\partial g_i}{\partial r} \right) \right] \operatorname{div} \mathbf{u} - \\ - \varphi_i^{\alpha\beta}(r) \left[1 + \frac{\mu_0}{6\beta_i} (\mathbf{m} \nabla) \left(\frac{\partial H}{\partial \dot{u}} \right)_{n_i, T} \right] \left\{ \frac{\partial \dot{u}^\alpha}{\partial q_1^\beta} \right\}, \\ \varphi_i(r) = 2n_i^2 g_i \left\{ 1 + \frac{1}{6} \frac{\partial \ln g_i}{\partial \ln r} - \right. \\ \left. - \frac{1}{2} \left[n_i \left(\frac{\partial \ln g_i}{\partial n_i} \right)_T + \gamma_i T \left(\frac{\partial \ln g_i}{\partial T} \right)_{n_i} \right] \right\}, \\ \gamma_i = \frac{1}{n_i C_{Vi}} \left(\frac{\partial P_i}{\partial T} \right)_{n_i}, \\ \varphi_i^{\alpha\beta}(r) = 2n_i^2 \frac{\left(r^\alpha r^\beta - \frac{1}{3} r^2 \delta^{\alpha\beta} \right)}{r} \frac{\partial g_i}{\partial r}, \\ \left\{ \frac{\partial \dot{u}^\alpha}{\partial q_1^\beta} \right\} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \dot{u}^\alpha}{\partial q_1^\beta} + \frac{\partial \dot{u}^\beta}{\partial q_1^\alpha} - \frac{2}{3} \delta^{\alpha\beta} \operatorname{div} \mathbf{u} \right), \end{aligned}$$

$\hat{L}_i = -\frac{\partial}{\partial r^\alpha} \left[\frac{\partial}{\partial r^\alpha} - \frac{\partial}{\partial r^\alpha} \ln g_i(r) \right]$ – оператор Смолуховского в конфигурационном пространстве, $\omega_{0i} = 1/\tau_{0i} = 2kT/\beta_i \sigma_i^2$, n_i , β_i , C_{Vi} , P_i и g_i – соответствующие i -ой подсистеме характеристическая частота, числовая плотность, коэффициент трения, теплоемкость, давление и радиальная функция распределения, T – температура системы, H – внешнее магнитное поле, \mathbf{m} – магнитный момент магнитной частицы, \mathbf{u} – вектор смещения.

Решение уравнения для $n_{2i}'(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t)$, приведенное в [16], имеет следующий вид:

$$n_{2i}'(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t) = \int_0^t dt_1 \int_{-\infty}^{\infty} G_i(r, r_1, t - t_1) R_i(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}_1, t_1) d\mathbf{r}_1. \quad (8)$$

Функция

$$\begin{aligned} G_i(r, r_1, t - t_1) = 2(2\pi)^{-3} (rr_1)^{-1} \left(\frac{\pi}{\omega_{0i}(t - t_1)} \right)^{1/2} \times \\ \times \left\{ \exp \left[-\frac{(r - r_1)^2}{4\omega_{0i}(t - t_1)} \right] - \exp \left[-\frac{(r + r_1)^2}{4\omega_{0i}(t - t_1)} \right] \right\}, \end{aligned}$$

являясь функцией Грина или фундаментальным решением однородного уравнения Смолуховского, описывает пространственно-временное поведение неравновесной бинарной плотности $n_{2i}(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t)$ под действием приложенной гидродинамической силы $R_i(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t)$.

Из анализа (7) и (8) видно, что процесс перестройки структуры магнитной жидкости носит диффузионный характер и описывается непрерывным спектром времен релаксации.

Теперь, записывая неравновесную бинарную плотность в виде, состоящем из локально-равновесной и возмущенной частей:

$$n_{2i}(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t) = n_{2i}^0(|\mathbf{r}|, n_i(\mathbf{q}_1, t), T(\mathbf{q}_1, t)) + n'_{2i}(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t), \quad (9)$$

где $n_{2i}^0(|\mathbf{r}|, n_i(\mathbf{q}_1, t), T(\mathbf{q}_1, t)) = n_{2i}^0(|\mathbf{r}|) + \left(\frac{\partial n_{2i}^0(|\mathbf{r}|)}{\partial n_i}\right)_T \times n'_i(\mathbf{q}_1, t) + \left(\frac{\partial n_{2i}^0(|\mathbf{r}|)}{\partial T}\right)_{n_i} T'(\mathbf{q}_1, t)$, $n_{2i}^0(|\mathbf{r}|) = n_i^2 g_i(|\mathbf{r}|)$ – равновесная бинарная плотность, далее подставляя решение (8) в определение (9) и учитывая его вместе с решениями $P_{ki}(\mathbf{q}_1, t)$ и $k_i^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_1, t)$ из [17] в (6), и совершив после этого в нем фурье-преобразование по времени, получим:

$$\begin{aligned} \sigma^{\alpha\beta}(\omega) = & -\sum_{i=f,s} P_{ki}(0)\delta^{\alpha\beta} + \sum_{i=f,s} (1 + \gamma_i)P_{ki}(0)\text{divu}\delta^{\alpha\beta} - \\ & - \sum_{i=f,s} \frac{i\omega\tau_{li}}{1 - i\omega\tau_{li}} 2P_{ki}(0) \left\{ \frac{\partial \dot{u}^\alpha}{\partial q_1^\beta} \right\} + \\ & + \sum_{i=f,s} \frac{\sigma_i^3}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial \Phi_i}{\partial r} r^{\alpha} r^{\beta} n_{2i}^0(|\mathbf{r}|, n_i, T) d\mathbf{r} + \\ & + \sum_{i=f,s} \frac{\sigma_i^3}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial \Phi_i}{\partial r} r^{\alpha} r^{\beta} \int_{-\infty}^{\infty} G_{0i}(r, r_1, \omega) R_i(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}_1, \omega) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (10)$$

где $G_{0i}(r, r_1, \omega) = \int_0^t e^{i\omega(t-t_1)} G_i(r, r_1, t - t_1) dt_1$.

Используя в (10) термодинамические соотношения

$$\begin{aligned} P_i(0) = & P_{ki}(0) - \frac{n_i^2 \sigma_i^3}{6} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial \Phi_i}{\partial r} g_i r d\mathbf{r}, \quad \left(\frac{\partial P_i(0)}{\partial n_i}\right)_T = \\ = & kT - \frac{n_i^2 \sigma_i^3}{6} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial \Phi_i}{\partial r} \left(\frac{\partial g_i}{\partial n_i}\right)_T r d\mathbf{r}, \quad \left(\frac{\partial P_i(0)}{\partial T}\right)_{n_i} = n_i T - \\ - & \frac{n_i^2 \sigma_i^3}{6} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial \Phi_i}{\partial r} \left(\frac{\partial g_i}{\partial T}\right)_{n_i} r d\mathbf{r} \end{aligned}$$

и фурье-образ $R_i(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}_1, \omega)$, выражение для тензора напряжения приводим к следующему виду:

$$\begin{aligned} \sigma^{\alpha\beta}(\omega) = & -\sum_{i=f,s} P_i(0)\delta^{\alpha\beta} + \\ & + \left[\sum_{i=f,s} \left(K_{Si} + i\omega \frac{n_i^2 \sigma_i^3}{6} \int_{-\infty}^{\infty} r \frac{\partial \Phi_i}{\partial r} \times \right. \right. \\ & \times \int_{-\infty}^{\infty} G_{0i}(r, r_1, \omega) \Phi_i^*(r_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r} \left. \left. + i\omega \frac{n_i^2 \sigma_i^3}{54} \times \right. \right. \\ & \times \int_{-\infty}^{\infty} r \frac{\partial \Phi_f}{\partial r} \int_{-\infty}^{\infty} G_{0f}(r, r_1, \omega) \times \\ & \times \left. \left. \frac{\mu_0}{\beta_f} (\mathbf{m}\nabla) \frac{\partial H}{\partial u} \frac{\partial g_f}{\partial r_1} r_1 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r} \right] \text{divu}\delta^{\alpha\beta} + \\ & + \left[i\omega \sum_{i=f,s} \left(-\frac{2n_i k T \tau_{li}}{1 - i\omega\tau_{li}} + \frac{n_i^2 \sigma_i^3}{15} \int_{-\infty}^{\infty} r \frac{\partial \Phi_i}{\partial r} \times \right. \right. \\ & \times \int_{-\infty}^{\infty} G_{0i}(r, r_1, \omega) \frac{\partial g_i}{\partial r_1} r_1 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r} \left. \left. + i\omega \frac{n_i^2 \sigma_i^3}{45} \int_{-\infty}^{\infty} r \frac{\partial \Phi_f}{\partial r} \times \right. \right. \\ & \times \int_{-\infty}^{\infty} G_{0f}(r, r_1, \omega) \frac{\mu_0}{\beta_f} (\mathbf{m}\nabla) \frac{\partial H}{\partial u} \frac{\partial g_f}{\partial r_1} r_1 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r} \left. \left. \right] \left\{ \frac{\partial u^\alpha(\omega)}{\partial q_1^\beta} \right\}. \end{aligned} \quad (11)$$

Из выражения (11) видно, что, как и в (1), в присутствии магнитного поля тензор напряжения в магнитной жидкости складывается из напряжения, возникающего в отсутствие поля, и напряжения, создаваемого приложенным полем.

Далее в (11), применяя к реальной и мнимой частям функции $G_{0i}(r, r_1, \omega)$ косинус и синус преобразования Фурье соответственно и сравнивая полученное выражение с фурье-образом (3) для динамических релаксационного объемного $K_r(\omega) = K(\omega) - K_s$ и сдвигового $\mu(\omega)$ модулей упругости магнитной жидкости, получим:

$$\begin{aligned} K_r(\omega) = & \sum_{i=f,s} \frac{n_i^2 \sigma_i^3 \omega}{24\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial \Phi_i}{\partial r} \int_{-\infty}^{\infty} \Gamma_i(r, r_1, \omega) \Phi_i^*(r_1) r_1^{-1} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r} + \\ & + \frac{n_i^2 \sigma_i^3 \omega}{216\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial \Phi_f}{\partial r} \int_{-\infty}^{\infty} \Gamma_f(r, r_1, \omega) \frac{\mu_0}{\beta_f} (\mathbf{m}\nabla) \frac{\partial H}{\partial u} \frac{\partial g_f}{\partial r_1} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}, \\ \mu(\omega) = & \sum_{i=f,s} \frac{n_i k T (\omega\tau_{li})^2}{1 + (\omega\tau_{li})^2} + \sum_{i=f,s} \frac{n_i^2 \sigma_i^3 \omega}{120\pi} \times \\ & \times \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial \Phi_i}{\partial r} \int_{-\infty}^{\infty} \Gamma_i(r, r_1, \omega) \frac{\partial g_i}{\partial r_1} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r} + \frac{n_i^2 \sigma_i^3 \omega}{360\pi} \times \\ & \times \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial \Phi_f}{\partial r} \int_{-\infty}^{\infty} \Gamma_f(r, r_1, \omega) \frac{\mu_0}{\beta_f} (\mathbf{m}\nabla) \frac{\partial H}{\partial u} \frac{\partial g_f}{\partial r_1} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (12)$$

Здесь

$$\Phi_i^*(r_i) = \frac{r_i}{3} \frac{\partial g_i}{\partial r_i} = n_i \left(\frac{\partial g_i}{\partial n_i} \right)_T - \gamma_i T \left(\frac{\partial g_i}{\partial T} \right)_{n_i},$$

$$\Gamma_i(r, r_i, \omega) = -\frac{\tau_{0i}}{2} \left(\frac{2}{\omega \tau_{0i}} \right)^{1/2} \times$$

$$\times \left[(\sin \varphi_{1i} + \cos \varphi_{1i}) e^{-\varphi_{1i}} - (\sin \varphi_{2i} + \cos \varphi_{2i}) e^{-\varphi_{2i}} \right],$$

$$\varphi_{(1,2)i}(r, r_i, \omega) = \left(\frac{\omega \tau_{0i}}{2} \right)^{1/2} (r \mp r_i), \quad \tau_{1i} = \frac{m_i}{2\beta_i} - \text{время}$$

трансляционной релаксации вязкого тензора напряжений, $\tau_{0i} = \frac{\beta_i \sigma_i^2}{2kT}$ – феноменологическое время структурной релаксации.

Выражения (12) позволяют определить динамические модули упругости магнитной жидкости в широком диапазоне изменения частоты и термодинамических параметров состояния. Первое слагаемое $\mu(\omega)$ учитывает трансляционную релаксацию в магнитной жидкости с характерными временами τ_{1i} . Потенциальные части $K(\omega)$ и $\mu(\omega)$ содержат функции $\Gamma_i(r, r_i, \omega)$ с характерными временами τ_{0i} и определяют вклад структурной релаксации в модули упругости.

ЧИСЛЕННЫЕ РАСЧЕТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для проведения численных расчетов в (12) необходимо выбрать явный вид потенциальных энергий взаимодействия Φ_i между структурными единицами каждой подсистемы и соответствующие радиальные функции распределения g_i .

Энергию взаимодействия молекулярной подсистемы выбираем в виде модели Штокмайера

$$\Phi_s(\mathbf{r}) = \Phi_s^{L-J}(r) + \Phi^{pp}(\mathbf{r}), \quad (13)$$

где $\Phi_s^{L-J}(r) = 4\epsilon_s(r^{-12} - r^{-6})$, $\Phi^{pp}(\mathbf{r}) = \frac{p^2}{4\pi\epsilon_0\sigma_s^3} \times$

$$\times \left[\frac{(\mathbf{e}_a \mathbf{e}_b)}{r_{ab}^3} - \frac{3(\mathbf{e}_a \mathbf{r}_{ab})(\mathbf{e}_b \mathbf{r}_{ab})}{r_{ab}^5} \right].$$

В магнитной подсистеме, считая феррочастицы сферическими однодоменными частицами, покрытыми слоем поверхностно-активного вещества, и находящимися под действием внешнего магнитного поля, представим их взаимодействие в виде

$$\Phi_f(\mathbf{r}, \mathbf{H}) = \Phi_f^{L-J}(r) + \Phi^{mm}(\mathbf{r}) + \Phi^H(\mathbf{H}), \quad (14)$$

где $\Phi_f^{L-J}(r) = 4\epsilon_f(r^{-12} - r^{-6})$, $\Phi^{mm}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0 m^2}{4\pi\sigma_f^3} \times$

$$\times \left[\frac{(\mathbf{e}_a \mathbf{e}_b)}{r_{ab}^3} - \frac{3(\mathbf{e}_a \mathbf{r}_{ab})(\mathbf{e}_b \mathbf{r}_{ab})}{r_{ab}^5} \right], \quad \Phi^H(\mathbf{H}) = -\mu_0 m \mathbf{H}.$$

При переходе к сферической системе координат выражение для энергии диполь-дипольного взаимодействия примет вид:

$$\Phi^{dd}(r, \theta_a, \theta_b, \varphi_a - \varphi_b) = -A^d \frac{d^2}{r^3} \times$$

$$\times (2 \cos \theta_a \cos \theta_b - \sin \theta_a \sin \theta_b \cos(\varphi_a - \varphi_b)), \quad (15)$$

где при $d = p$ и $d = m$ имеем соответственно

$$A^p = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\sigma_s^3} \quad \text{и} \quad A^m = \frac{\mu_0}{4\pi\sigma_f^3}.$$

Непосредственная подстановка потенциалов (13)–(15) в выражении (12) приводит к сложным математическим трудностям. С целью упрощения задачи, следуя работам [19, 20], для двух ближайших частиц момент первой частицы принимаем направленным вдоль радиус-вектора, соединяющего ее со второй частицей, и, соответственно, в (15), положив $\theta_a = 0$, $\theta_b = \theta$ (рис. 1), энергию взаимодействия двух диполей выражаем в виде

$$\Phi^{dd}(r, \theta) = -A^d \frac{d^2}{r^3} \cos \theta.$$

Аналогично, направляя вектор магнитного поля \mathbf{H} параллельно оси z системы, для потенциальной энергии магнитодипольного взаимодействия феррочастиц получим:

$$\Phi^H(H, \theta) = -\mu_0 m H \cos \theta.$$

Радиальные функции распределения в соответствии с [21] выбираем в виде

$$g_s(r, n_s, T) = y_s(\rho^*) \exp[-\Phi_s(\mathbf{r})/kT], \quad (16)$$

$$g_f(r, T, H) = \exp[-\Phi_f(\mathbf{r}, \mathbf{H})/kT],$$

где $y_s(\rho^*) = (2 - \rho_s^*) / (2(1 - \rho_s^*)^3)$ – контактная функция Карнахана–Старлинга для молекулярной подсистемы, соответствующей системе с плотноупакованными твердыми частицами, $\rho_s^* = \pi\sigma_s^3 n_s / 6$.

Подставляя (13), (14) и (16) в выражение (12), приведем их к виду, удобному для проведения численных расчетов:

$$K_f(\omega) = \sum_{i=f,s} \frac{4\epsilon_i n_i^2 \sigma_i^3 \omega}{kT} B_{vi}, \quad (17)$$

$$\mu(\omega) = \sum_{i=f,s} \frac{n_i kT (\omega \tau_{1i})^2}{1 + (\omega \tau_{1i})^2} + \sum_{i=f,s} \frac{4\epsilon_i n_i^2 \sigma_i^3 \omega}{kT} B_{si},$$

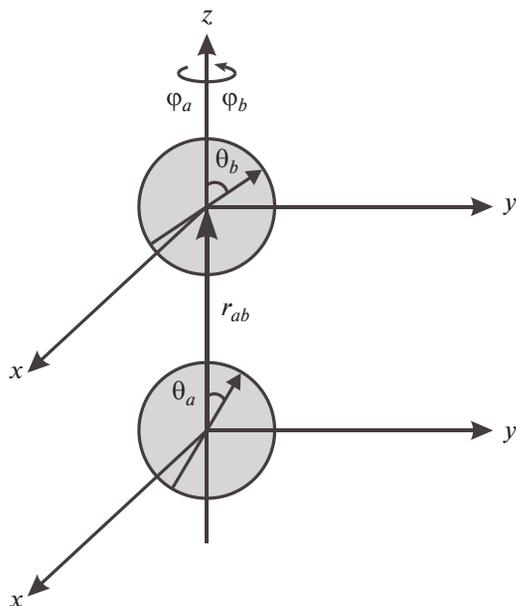


Рис. 1. Схематическое представление взаимодействия двух диполей в сферической системе координат.

где

$$\begin{aligned}
 B_{vs} &= \int_0^\infty (r^{-5} - 2r^{-11}) dr \int_0^\infty \Gamma_s(r, r_1, \omega) y_s(\rho^*) \times \\
 &\times \exp\left[-\frac{\Phi_s^{L-J}}{kT}\right] \left[\left(16\pi\epsilon_s \left((4 - \gamma_s)r_1^{-11} - \right. \right. \right. \\
 &- (2 - \gamma_s)r_1^{-5} \Big) + \frac{2p^2}{\epsilon\epsilon_0\sigma_s^3 r_1^2} - 4\pi\gamma_s k T r_1 - \\
 &- 4\pi k T y'_s(\rho^*) r_1 \Big) \frac{sha_s}{a_s} + (4\pi\gamma_s k T a_s r - \\
 &\left. \left. \left. - \frac{2p^2}{\epsilon\epsilon_0\sigma_s^3 r_1^2} \right) \frac{cha_s}{a_s} \right] dr_1, \\
 B_{vf} &= \int_0^\infty (r^{-5} - 2r^{-11}) dr \int_0^\infty \Gamma_f(r, r_1, \omega) \times \\
 &\times \exp\left[-\frac{\Phi_f^{L-J}}{kT}\right] \left[\left(\left(32\pi\epsilon_f (2r_1^{-11} - r_1^{-5}) + \frac{2\mu_0 m^2}{\sigma_f^3 r_1^2 a_f} \right) \times \right. \right. \\
 &\times \left(1 + \frac{\mu_0 m H \tau_{of}}{3\beta_f l^2} \right) - 4\pi\gamma_f (4\epsilon_f (r_1^{-11} - r_1^{-5}) + k T r_1) \Big) \frac{sha_f}{a_f} + \\
 &\left. \left. \left. + \left(4\pi\gamma_f k T a_f r_1 - \frac{2\mu_0 m^2}{\sigma_f^3 r_1^2} \left(1 + \frac{\mu_0 m H \tau_{of}}{3\beta_f l^2} \right) \right) \frac{cha_f}{a_f} \right] dr_1,
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 B_{ss} &= \int_0^\infty (r^{-5} - 2r^{-11}) dr \int_0^\infty \Gamma_s(r, r_1, \omega) y_s(\rho^*) \times \\
 &\times \exp\left[-\frac{\Phi_s^{L-J}}{kT}\right] \left[\left(\frac{96\pi\epsilon_s (2r_1^{-11} - r_1^{-5})}{5} + \frac{6p^2}{5\epsilon\epsilon_0\sigma_s^3 r_1^2 a_s} \right) \frac{sha_s}{a_s} - \right. \\
 &\left. - \frac{6p^2}{5\epsilon\epsilon_0\sigma_s^3 r_1^2} \frac{cha_s}{a_s} \right] dr_1,
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 B_{sf} &= \int_0^\infty (r^{-5} - 2r^{-11}) dr \int_0^\infty \Gamma_f(r, r_1, \omega) \exp\left[-\frac{\Phi_f^{L-J}}{kT}\right] \times \\
 &\times \left(1 + \frac{\mu_0 m H \tau_{of}}{3\beta_f l^2} \right) \left[\left(\frac{96\pi\epsilon_f (2r_1^{-11} - r_1^{-5})}{5} + \frac{6\mu_0 m^2}{5\sigma_f^3 r_1^2 a_f} \right) \frac{sha_f}{a_f} - \right. \\
 &\left. - \frac{6\mu_0 m^2}{5\sigma_f^3 r_1^2} \frac{cha_f}{a_f} \right] dr_1,
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 a_s &= \frac{p^2}{2\pi\epsilon\epsilon_0\sigma_s^3 r_1^3 kT}, \quad a_f = \frac{\mu_0 m^2}{2\pi\sigma_f^3 r_1^3 kT} + \frac{\mu_0 m H}{kT}, \quad y'_s(\rho^*) = \\
 &= \frac{\rho_s^* (5 - 2\rho_s^*)}{(1 - \rho_s^*)(2 - \rho_s^*)}, \quad \epsilon_f, \epsilon_s - \text{глубины потенциальных} \\
 &\text{ям для соответствующих подсистем, } l - \text{характерный} \\
 &\text{размер системы.}
 \end{aligned}$$

Учитывая в (17), что $n_f = \frac{N_f}{V} = \frac{\rho_f N_A}{\mu_f} \varphi$,

$n_s = \frac{N_s \rho_s N_A}{V \mu_s} (1 - \varphi)$ и раскрывая суммы, получим:

$$\begin{aligned}
 K_r &= \frac{4\epsilon_s \sigma_s^3 \rho_s^2 N_A^2 \omega}{kT \mu_s^2} B_{vs} (1 - \varphi)^2 + \\
 &+ \frac{4\epsilon_f \sigma_f^3 \rho_f^2 N_A^2 \omega}{kT \mu_f^2} B_{vf} \varphi^2 = \\
 &= K_s (1 + 2.5\varphi) + (K_s - 4.5K_s/\varphi + K_f) \varphi^2, \\
 \mu &= \frac{kT(\omega\tau_{is})^2 \rho_s N_A (1 - \varphi) + kT(\omega\tau_{if})^2 \rho_f N_A \varphi}{1 + (\omega\tau_{is})^2 \mu_s} \varphi + (18) \\
 &+ \frac{4\epsilon_s \sigma_s^3 \rho_s^2 N_A^2 \omega}{kT \mu_s^2} B_{ss} (1 - \varphi)^2 + \frac{4\epsilon_f \sigma_f^3 \rho_f^2 N_A^2 \omega}{kT \mu_f^2} B_{sf} \varphi^2 = \\
 &= \mu_s (1 + 2.5\varphi) + \\
 &+ (\mu_{sp} + (\mu_{fk} - \mu_{sp} - 3.5\mu_s)/\varphi + \mu_{fp}) \varphi^2.
 \end{aligned}$$

Видно, что в пределе $\varphi \rightarrow 0$ объемный и сдвиговый модули упругости магнитных жидкостей стремятся к значениям модулей упругости жидкости-основы K_s и μ_s соответственно. Если в (18) при малых значениях концентрации не учитывать квадратичные зависимости по φ , выражения для модулей упругости принимает вид выражения, приведенного в [12, 13, 22], аналогичного выражению Эйнштейна для эффективной вязкости разбавленных суспензий.

Таблица 1. Численные значения коэффициентов трения и времен релаксации для магнитных жидкостей

Магнитная жидкость	T, К	ρ , кг/м ³		$\beta \times 10^{13}$, кг/с		$\tau \times 10^{13}$, с				H, кА/м
		ρ_s	ρ_f	β_s	β_f	τ_{1s}	τ_{0s}	τ_{1f}	τ_{0f}	
На основе керосина	293	819	5340	19.4	3.51 6.61	1.0	216	5.49 2.91	2101 3959	0 200
	303	814	5310	17.9	3.5 6.51	1.09	193	5.5 2.95	2025 3770	0 200
На основе воды	293	998.2	5340	4.03	3.51 6.61	0.37	49.4	5.49 2.91	2101 3959	0 200
	303	995.7	5310	3.98	3.5 6.51	0.37	47.2	5.5 2.95	2025 3770	0 200

Для определения области частотной дисперсии динамических модулей упругости $K_r(\omega)$ и $\mu(\omega)$ необходимо вычислить характерные времена $\tau_{li} = m_i/2\beta_i$ и $\tau_{oi} = \beta_i\sigma_i^2/2kT$, которые определяются через соответствующие коэффициенты внутреннего трения β_i . Как известно, в статистической теории коэффициент трения определяется на основе обобщенной теории броуновского движения, в которой устанавливается его связь с межмолекулярными силами и параметрами состояния системы. Отметим, что исследователями для нахождения коэффициента трения на основе различных приближений предложены несколько моделей [23, 24], однако проблема его определения на основе статистических методов до сих пор остается нерешенной. Анализ, проведенный в [24], показал, что наиболее удовлетворительным для расчета коэффициентов внутреннего трения магнитной жидкости является полуфеноменологическое выражение, полученное Кирквудом в виде

$$\beta_i^2 = \frac{1}{3} m_i n_i \int \nabla^2 \Phi_i(r) g_i(r) dr.$$

С учетом выбранных потенциальных энергий и радиальных функций распределения последнее выражение приводится к виду

$$\beta_i^2 = 160\pi\rho_i\varepsilon_i\sigma_i \int_0^\infty g_{0i}(r)(4.4r^{-12} - r^{-6}) \frac{sh a_i}{a_i} dr + \frac{16\pi\rho_i\sigma_i kT}{3} \int_0^\infty g_{0i}(r) \left(cha_i - \frac{sh a_i}{a_i} \right) dr, \quad (19)$$

где $g_{0s}(r) = y_s(\rho^*) \exp[-\Phi_s^{L-J}(r)/kT]$, $g_{0f}(r) = \exp[-\Phi_f^{L-J}(r)/kT]$.

В табл. 1 приведены результаты численных расчетов коэффициентов трения, проведенных на основе (19), и соответствующие значения времен релаксации магнитных жидкостей, приго-

товленных на основе керосина ($\sigma_s = 0.43$ нм, $\varepsilon_s = 0.6kT$, $\varepsilon = 2.1$, $p = 8.3 \times 10^{-30}$ Клм) или воды ($\sigma_s = 0.27$ нм, $\varepsilon_s = 1.27kT$, $\varepsilon = 81$, $p = 6.2 \times 10^{-30}$ Клм) и частиц Fe_3O_4 , при $m = 10^{-20}$ Дж/Тл, $\sigma_f = 5$ нм, $\varepsilon_f = 0.37kT$.

Видно, что трансляционная релаксация в обеих подсистемах магнитных жидкостей протекает очень быстро. Времена структурной релаксации всегда на 2–3 порядка меньше времени трансляционной релаксации.

Далее на основе (17) были проведены численные расчеты частотных зависимостей релаксационного объемного и сдвигового модулей упругости магнитных жидкостей на основе керосина и воды. Результаты расчетов продемонстрированы на рис. 2 и 3. Кривые 1 и 3 соответствуют объемной концентрации $\phi = 0.03$, кривые 2 и 4 – $\phi = 0.1$.

Данные, приведенные на рис. 2 и 3, показывают, что с увеличением частоты внешнего возмущения модули упругости возрастают и качественно согласуются с результатами экспериментов [9], проведенных для композитных материалов с частицами железа. Для обеих магнитных жидкостей дисперсия объемного и сдвигового модулей упругости начинается примерно с частоты 10^8 Гц и при высоких частотах стремится к постоянному значению, соответствующая теоретическим выводам [25, 26]. Согласно рис. 3, для магнитной жидкости на основе воды модули упругости в низкочастотной области возрастают с концентрацией магнитной фазы, напротив, при высоких частотах увеличение ее концентрации приводит к уменьшению модулей упругости. Такой эффект для магнитной жидкости на основе керосина не наблюдается.

На рис. 4 и 5 приведены зависимости величины $K_r(\omega)/\mu(\omega)$ от частоты для магнитных жидкостей на основе керосина и воды. С увеличением частоты значение $K_r(\omega)/\mu(\omega)$ для магнитной жид-

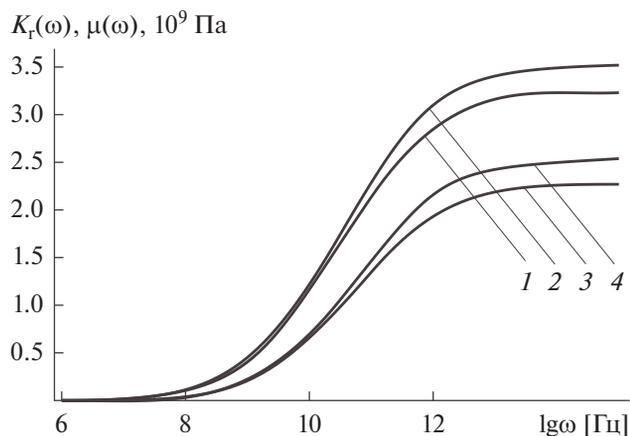


Рис. 2. Зависимости $K_r(\omega)$ (1, 2) и $\mu(\omega)$ (3, 4) от частоты для магнитной жидкости на основе керосина при $T = 293$ К. Кривые 1 и 3 соответствуют объемной концентрации $\varphi = 0.03$, кривые 2 и 4 – $\varphi = 0.1$.

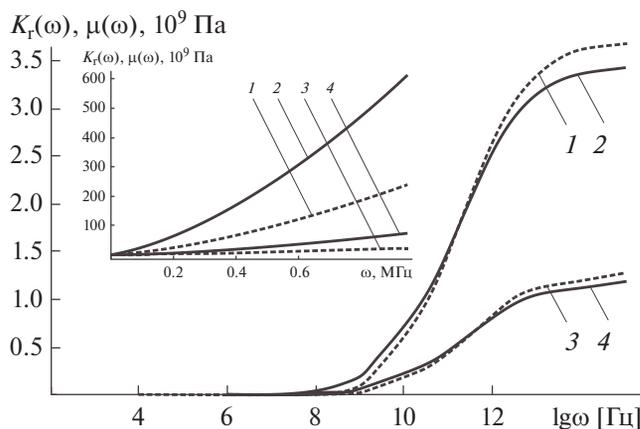


Рис. 3. Зависимости $K_r(\omega)$ (1, 2) и $\mu(\omega)$ (3, 4) от частоты для магнитной жидкости на основе воды при $T = 293$ К. Кривые 1 и 3 соответствуют объемной концентрации $\varphi = 0.03$, кривые 2 и 4 – $\varphi = 0.1$.

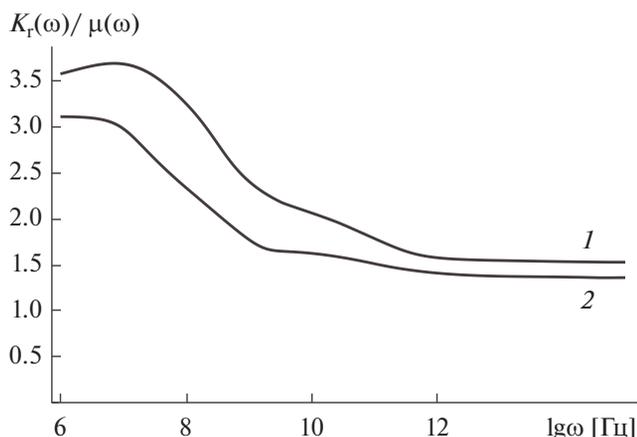


Рис. 4. Зависимости отношения $K_r(\omega)/\mu(\omega)$ от частоты для магнитной жидкости на основе керосина при $\varphi = 0.03$ (1) и $\varphi = 0.1$ (2); $T = 293$ К.

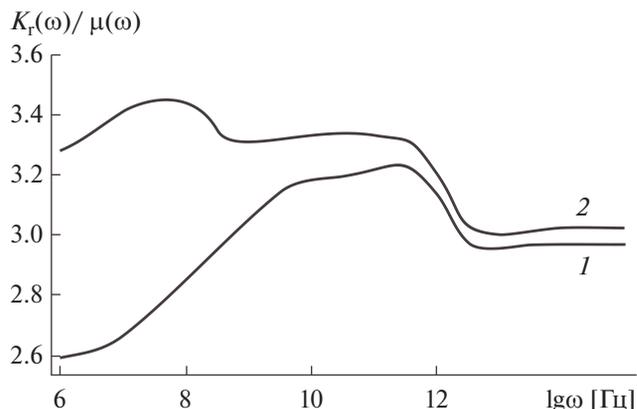


Рис. 5. Зависимости отношения $K_r(\omega)/\mu(\omega)$ от частоты для магнитной жидкости на основе воды при $\varphi = 0.03$ (1) и $\varphi = 0.1$ (2); $T = 293$ К.

кости на основе керосина при $\varphi = 0.1$ изменяется от 4 до 1.5, а для магнитной жидкости на основе воды при той же концентрации отношение $K_r(\omega)/\mu(\omega)$ лежит в пределах 3.5–3, что обусловлено вкладом структурной релаксации и согласуется с выводами феноменологической релаксационной теории [27, 28]. Для обеих жидкостей в области высоких частот отношение модулей упругости остается постоянным. Согласно [28], отношение высокочастотных модулей упругости K_∞/μ_∞ для сильно ассоциированных жидкостей определено больше, чем для углеводородных и полимерных жидкостей. Это различие, по-видимому, связано [28] со слабостью ван-дер-ваальсовых сил в углеводородных и полимерных жидкостях по сравнению с относительно сильными

водородными связями, существующими в ассоциированных жидкостях. Такой же результат можно наблюдать на рис. 4 и 5: для магнитной жидкости на основе керосина $K_\infty/\mu_\infty \approx 1.5$, а для магнитной жидкости на основе воды $K_\infty/\mu_\infty \approx 3$.

На рис. 6 и 7 продемонстрированы результаты численных расчетов зависимостей изочастотных ($\omega = 10^{12}$ Гц) релаксационного объемного и сдвигового модулей упругости магнитных жидкостей на основе керосина и воды от напряженности внешнего магнитного поля.

Согласно рис. 6 и 7, как объемный, так и сдвиговый модули упругости обеих магнитных жидкостей монотонно возрастают с увеличением H магнитного поля. Также видно, что увеличение

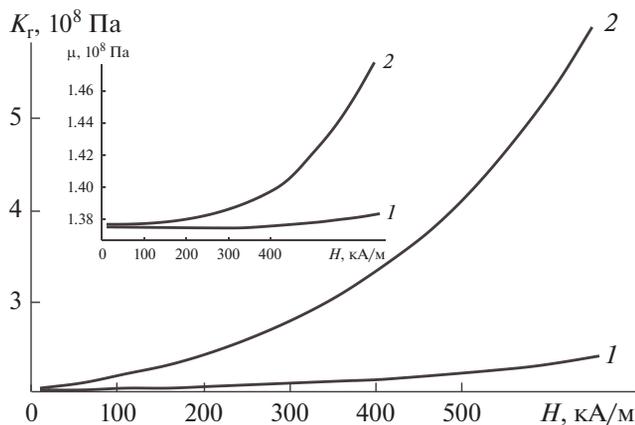


Рис. 6. Зависимости релаксационного объемного и сдвигового модулей упругости магнитной жидкости на основе керосина от напряженности магнитного поля при $\varphi = 0.03$ (1) и $\varphi = 0.1$ (2).

концентрации магнитных частиц приводит к более быстрому возрастанию модулей упругости с увеличением значения H . Возрастание модулей упругости магнитных жидкостей в зависимости от приложенного магнитного поля аналогично магнитовязкому эффекту, наблюдаемому в экспериментах, и подтверждает правильность учета диполь-дипольного взаимодействия магнитных частиц и их взаимодействия с внешним магнитным полем. Проведенные расчеты зависимости модулей упругости от напряженности магнитного поля находятся в качественном согласии с результатами экспериментальных и теоретических исследований [8, 9, 11].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе кинетических уравнений для одночастичных и двухчастичных функций распределения получены аналитические выражения для динамических релаксационного объемного $K_r(\omega)$ и сдвигового $\mu(\omega)$ модулей упругости магнитной жидкости, потенциальные части которых определены через равновесные потенциальные энергии межчастичного взаимодействия $\Phi_i(\mathbf{r})$ и равновесные радиальные функции распределения $g_i(r, n_i, T)$. Показано, что в пределе малых концентраций выражения для модулей упругости трансформируются в выражение для модуля сдвига, полученное Бэтчелером и Кристенсенем [13, 22].

Исследована частотная зависимость динамических модулей упругости магнитных жидкостей на основе керосина и воды, и установлено, что область дисперсии модулей упругости, как следствие учета структурной релаксации, является широкой, и при высоких частотах, как и в [25, 26], они стремятся к постоянным значениям высоко-

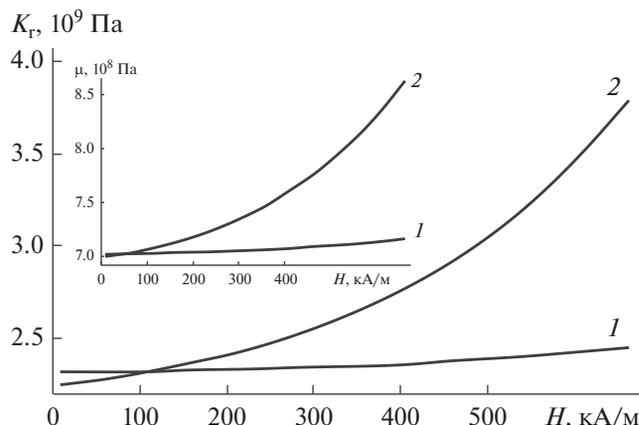


Рис. 7. Зависимости релаксационного объемного и сдвигового модулей упругости магнитной жидкости на основе воды от напряженности магнитного поля при $\varphi = 0.03$ (1) и $\varphi = 0.1$ (2).

частотных модулей упругости K_∞ и μ_∞ . Показано, что отношение модулей упругости для магнитных жидкостей при изменении частоты лежит в пределах интервала 1.5–4, который согласуется с интервалом 0.5–10, указанным в [27].

Проведенные численные расчеты зависимости модулей упругости магнитных жидкостей от напряженности внешнего магнитного поля при различных значениях концентрации магнитной фазы показали их возрастание с увеличением напряженности внешнего поля, аналогичное магнитовязкому эффекту.

На основе полученных результатов можно заключить, что учет потенциала диполь-дипольного взаимодействия магнитных частиц и их взаимодействия с внешним магнитным полем в аналитических выражениях для модулей упругости позволяет адекватно описать упругие свойства магнитных жидкостей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Применение нанодисперсных систем в технике, медицине, биологии и экологии // Сб. научных трудов 19-ой Международной Плесской научной конференции по нанодисперсным магнитным жидкостям. Иваново: 2020.
2. *Такетоми С., Тикадзуми С.* Магнитные жидкости. М.: Мир. 1993.
3. *Odenbach S.* Colloidal Magnetic Fluids: Basics, Development and Application of Ferrofluids. Berlin: Springer, 2009.
4. *Sreekumari A., Ilg P.* // Phys. Rev. 2015. V. 92. 012306.
5. *Zubarev A.Yu., Iskakova L.Yu.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2006. V. 18. P. S2771.
6. *Берковский В.М., Медведев В.Ф., Краков М.С.* Магнитные жидкости. М.: Химия, 1989.

7. *Полунин В.М.* Акустические свойства нанодисперсных магнитных жидкостей. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012.
8. *Зубарев А.Ю., Чириков Д.Н.* // Коллоид. журн. 2013. Т. 75. С. 567.
9. *Jolly M.R., Carlson J.D., Mucoz B.C., Bullions T.A.* // J. Intell. Mater. Syst. Struct. 1996. V. 6. P. 613.
10. *Lopez-Lopez M.T., Iskakova L.Yu., Zubarev A.Yu.* // Physica A. 2017. V. 486. P. 908.
11. *Borin D., Chirikov D., Zubarev A.* // Sensors. 2018. V. 18. P. 2054.
12. *Lopez-Lopez M.T., Borin D.Yu., Zubarev A.Yu.* // Phys. Rev. 2017. V. 96. P. 022605.
13. *Batchelor G.K., Green J.T.* // J. Fluid Mech. 1972. V. 56. P. 4101.
14. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Механика сплошных сред. М.: Гос. изд-во техн.-теорет. лит., 1953.
15. *Комилов К., Зарипов А.К., Убайди А.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. С. 1279.
16. *Комилов К., Зарипов А.К., Убайди А.* // Вестник ТНУ. Серия естественных. наук. 2021. № 1. С. 121.
17. *Зарипов А.К.* // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. С. 412.
18. *Одинаев С., Комилов К., Зарифов А.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. С. 864.
19. *Литинский Г.Б.* // Журн. структ. химии. 2004. Т. 45. С. 86.
20. *Менделев В.С.* Магнитные свойства феррожидкостей с цепочечными агрегатами. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Екатеринбург: Уральский государственный университет им. А.М. Горького, 2009.
21. *Юхновский И.Р., Головкин М.Ф.* Статистическая теория классических равновесных систем. Киев: Наукова думка, 1980.
22. *Кристенсен Р.М.* Введение в механику композитов. М.: Мир, 1982.
23. *Крокстон К.* Физика жидкого состояния. Статистическое введение. М.: Мир, 1978.
24. *Комилов К., Зарипов А.К.* // Вестник фил. МГУ им. М.В. Ломоносова в г. Душанбе. 2018. № 1(2). С. 64.
25. *Фишер И.З.* Статистическая теория жидкостей. М.: Физматгиз, 1961.
26. *Zwanzig R., Mountain R.D.* // J. Chem. phys. 1965. V. 43. P. 4464.
27. *Михайлов И.Г., Соловьев В.А., Сырников Ю.П.* Основы молекулярной акустики. М.: Наука, 1964.
28. *Физическая акустика. Свойства газов, жидкостей и растворов / Под ред. Мэзона У. Т. 2.* М.: Мир, 1968.

УДК 541.18

РОСТ ФОСФОНИЕВЫХ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ: КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА

© 2021 г. М. Е. Карцева^{1, *}, Е. М. Шишмакова¹,
О. В. Дементьева^{1, **}, В. М. Рудой¹

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

*e-mail: maryakar@mail.ru

**e-mail: dema_ol@mail.ru

Поступила в редакцию 05.07.2021 г.

После доработки 11.07.2021 г.

Принята к публикации 13.07.2021 г.

Обнаружено, что добавление аммиачной воды к золю золота, полученному методом Даффа, индуцирует укрупнение его частиц. Исследованы особенности кинетики роста таких частиц в щелочных растворах аммиака и гидроксида натрия. С применением модифицированной модели Колмогорова–Джонсона–Мела–Аврами для системы с максимальной концентрацией $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ установлен агрегативный механизм роста наночастиц, а для остальных систем – смешанный механизм, включающий также оствальдовское созревание. Показано, что, варьируя концентрацию аммиачной воды и время предварительной выдержки исходного золя, можно управлять размером и степенью дисперсности итоговых частиц, а гидроксид натрия такой способностью не обладает. Высказано предположение о том, что разрушение стабилизирующих ультрамалые частицы фосфиновых комплексов золота с последующим формированием его аммиачных комплексов является наиболее вероятным объяснением воздействия аммиачной воды на золь Даффа.

DOI: 10.31857/S0023291221060057

ВВЕДЕНИЕ

Неугасаемый интерес исследователей к коллоидным наночастицам (НЧ) металлов, в частности золота, продиктован их удивительно широким спектром уникальных физико-химических и физических свойств и возможностей практического применения. Несмотря на обширные и длительные исследования в данной области, проблема управления размером сферических НЧ металла до сих пор не теряет своей актуальности, поскольку эта характеристика во многом определяет их каталитические, а также электронно-оптические свойства, например локализованный поверхностный плазмонный резонанс (ЛППР) [1–3].

Основным способом укрупнения металлических наносфер является так называемый “затравочный рост”, т.е. их доразривание в растворе, содержащем ионы соответствующего металла и слабый восстановитель [4–6]. Такой метод применяется также при получении композитных частиц путем формирования золотой оболочки на поверхности диэлектрического ядра [7, 8], когда в качестве затравочных используют ультрамалые фосфониевые НЧ золота, синтезированные по методу Даффа [9]. Сами по себе такие ультрама-

лые НЧ золота (диаметром меньше трех нанометров) обладают совершенно особыми свойствами, например каталитическими, обусловленными, в частности, несовершенством кристаллической решетки [9].

В последние годы наблюдается значительный прогресс в понимании механизмов нуклеации и роста НЧ благодаря постоянному усовершенствованию методов исследования. Авторы обзора [10], основываясь на анализе своих и литературных данных, утверждают, что помимо традиционных процессов гомогенной нуклеации и роста НЧ по Ла Меру, а также классического механизма оствальдовского созревания, одну из главных ролей в ходе синтеза частиц играет механизм их агрегативного роста. Ими продемонстрировано, что S-образная форма кинетической кривой на этапе агрегативного роста частиц повторяет форму кривой, характерной для образования НЧ по традиционному механизму. При этом, в отличие от трудноуправляемой стадии классической (“потомной”) нуклеации, возможно варьирование скорости процесса формирования первичных агрегатов из малых НЧ путем введения различных добавок, влияющих на устойчивость коллоидной системы.

Именно эта возможность и была положена в основу нашего экспериментального исследования, которое заключается в анализе кинетических закономерностей укрупнения ультрамалых НЧ фосфониевого гидрозоля золота при добавлении к нему щелочных растворов (аммиачной воды или гидроксида натрия) различной концентрации. Также в работе рассматривается влияние времени предварительной выдержки (степени “старения”) исходного золя золота на кинетику процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез золя, содержащего ультрамалые НЧ золота, проводили по методу Даффа [9]. К 45.5 мл деионизированной воды добавляли при перемешивании 1.5 мл 0.2 М раствора NaOH, 1 мл водного раствора хлорида тетраакс(гидроксиметил)фосфония (ТГФХ) концентрации 9.6 мг/мл и, спустя 5 мин, 2 мл 1%-ного раствора HAuCl₄ (все реагенты марки ACS Reagent, Sigma-Aldrich). Реакционная смесь мгновенно приобретала темно-коричневую окраску, что свидетельствовало об образовании ультрамалых частиц Au (это подтверждается и отсутствием полосы ЛППР в спектре поглощения гидрозоля).

Для экспериментов по укрупнению частиц использовали как свежесинтезированный золь золота, так и предварительно выдержанный в течение разных промежутков времени (от 1 сут до 1 г.) при 4°C.

Эксперименты проводили следующим образом. Разбавленный в 2 раза водой золь золота смешивали с раствором NH₃·H₂O (ACS Reagent, Sigma-Aldrich) до получения нескольких итоговых концентраций по аммиаку: 1.1, 5.5×10^{-2} , 4.8×10^{-3} , 9.5×10^{-4} М. Для сравнительных экспериментов использовали смеси золя золота с раствором NaOH с итоговыми концентрациями по щелочи 5.5×10^{-2} , 4.8×10^{-3} и 9.5×10^{-4} М. Все образцы перемешивали на шейкере Ротамикс (ПанЭко, Россия) в течение 1 ч, затем оставляли в покое при комнатной температуре без доступа света. Спустя разные промежутки времени из них отбирали пробы и отмывали частицы от реакционной среды. Для этого НЧ сначала осаждали с помощью центрифуги Universal 320R (Hettich, Германия) при скорости вращения ротора 14000 об./мин, а затем редицергировали в деионизированной воде, которую получали на установке Arium 611 (Sartorius AG, Германия). Процедуру центрифугирования/редисцергирования повторяли 2 раза.

Изменение оптической плотности гидрозолей золота во времени регистрировали с помощью двухлучевого сканирующего спектрофотометра Evolution 300 (Thermo Electron Corp., Англия) в диапазоне длин волн от 300 до 850 нм.

Значения среднего диаметра частиц золей определяли методом динамического рассеяния света (ДРС) с помощью спектрометра Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания). Измерения проводили при 25°C; экспериментальные данные усредняли по пяти последовательным циклам измерений, каждый из которых, в свою очередь, был результатом автоматической обработки 10–15 “прогонов”. Морфологию частиц золота изучали с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения (ПЭМВР) Leo 912 AB Omega (K. Zeiss, Германия) при ускоряющем напряжении 100 кВ. Для этого каплю золя помещали на медную сеточку, покрытую пленкой углерода, и высушивали.

Значения pH золей определяли с помощью иономеров И-500 (НПК Аквилон, Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние аммиачной воды на свежесинтезированный золь золота

На рис. 1 представлены нормированные спектры, отражающие изменения экстинкции свежесинтезированного золя Au в течение 7 суток после смешения с аммиачной водой. Спектр исходного фосфониевого золя представляет собой кривую, плавно спадающую в диапазоне от 300 до 850 нм (она показана прерывистой линией). По мнению Даффа с соавт., такая спектральная картина характерна для кластеров Au диаметром меньше 2.5 нм, в которых плазмонный резонанс подавляется за счет размерных эффектов [9]. Для смесей этого золя с аммиачной водой наблюдается постепенное нарастание оптической плотности в видимой области спектра и появляется полоса ЛППР с максимумом вблизи 520 нм, характерная для сферических частиц золота размером 10–30 нм (рис. 1, кривые 1–5). Очевидно, что для системы с большим содержанием щелочи нарастание полосы ЛППР происходит более интенсивно, а сама полоса является более узкой и симметричной. Это говорит о сравнительно быстром укрупнении частиц золота и более узком распределении их по размеру в системе, содержащей 1.1 М аммиака (рис. 1а). Отметим, что на рис. 1 в качестве примера приведены спектры только двух исследованных в работе золей – с максимальной и минимальной концентрацией аммиака. Что касается поведения остальных образцов, то для них сохраняется описанная выше тенденция.

Спектральные данные подтверждаются также результатами измерений ДРС (см. табл. 1). Средний диаметр НЧ золота, составлявший изначально 2.6 ± 0.4 нм, увеличивается со временем, причем этот эффект пропорционален концентрации щелочи.

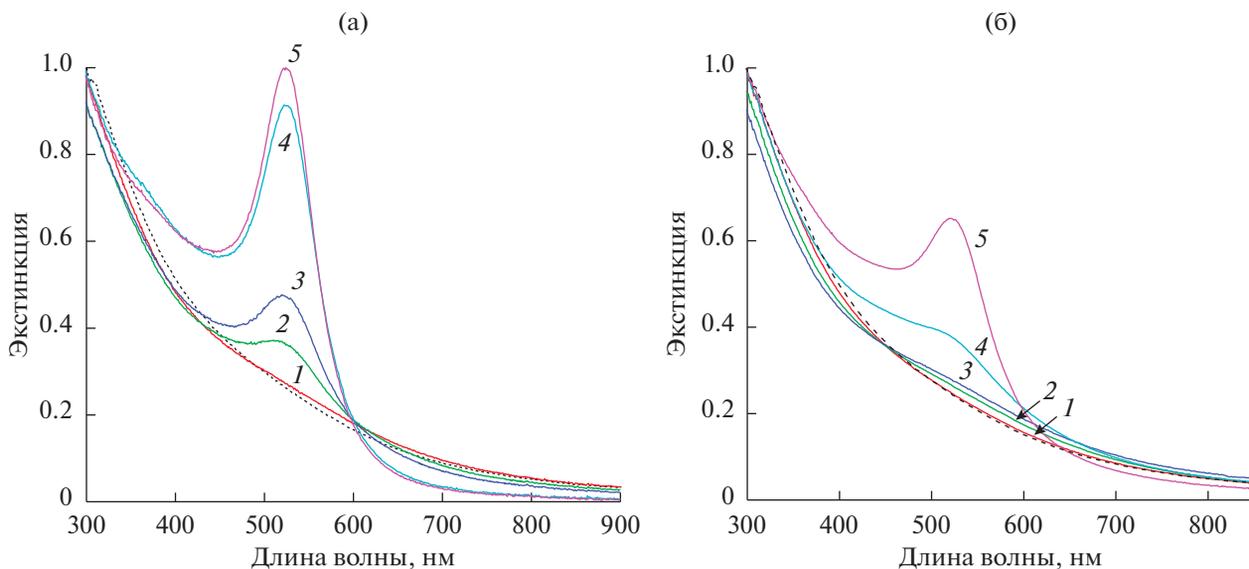


Рис. 1. Нормированные спектры экстинкции свеже синтезированного золя золота, зарегистрированные спустя различные промежутки времени после его смешения с аммиачной водой: 1 (1), 4 (2), 6 (3), 24 (4) и 168 ч (5); прерывистой линией обозначен спектр исходного золя золота. Концентрация $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: (а) 1.1 М, (б) 9.5×10^{-4} М.

Анализ морфологии полученных частиц показал, что после выдержки в щелочной среде в течение нескольких суток ультрамалые НЧ образуют поликристаллические квазисферы. Вероятно, вследствие особых свойств ультрамалых фосфорных НЧ Au происходит достаточно быстрая их коалесценция. В качестве иллюстрации на рис. 2 приведены ПЭМВР-фотографии исходных НЧ золота и укрупненных частиц, сформировавшихся спустя 4 сут после добавления в золь аммиачной воды.

Обнаружение на качественном уровне зависимости скорости укрупнения ультрамалых НЧ от концентрации щелочи, основанное на результатах анализа спектральных данных, позволило сделать следующий шаг – поиск количественных кинетических закономерностей этого процесса. При этом мы опирались на расчеты, приведенные

Таблица 1. Средний диаметр частиц золота (нм) спустя 1 и 7 сут после смешения золя с аммиачной водой, измеренный методом ДРС

Концентрация $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, М	Время, сут	
	1	7
1.1	23.5 ± 0.5	23.9 ± 0.2
5.5×10^{-2}	14.2 ± 0.9	16.8 ± 0.5
4.8×10^{-3}	8.9 ± 0.6	11.8 ± 0.5
9.5×10^{-4}	5.5 ± 0.4	8.5 ± 0.1

в обзоре [10], авторы которого убедительно показали, что одну из ведущих ролей в формировании НЧ наряду с классической нуклеацией и оствальдовским созреванием играет стадия агрегативного роста, знание кинетических характеристик которой позволяет управлять как итоговым размером частиц, так и степенью их полидисперсности.

На рис. 3 приведены зависимости отношения прироста среднего объема частицы в реакционной среде ($\Delta \bar{V}$) к его максимальному приросту ($\Delta \bar{V}_{\text{max}}$) от времени t для свеже синтезированных ультрамалых НЧ золота в смесях с аммиачной водой различной концентрации. Видно, что зависимость, отвечающая максимальному содержанию аммиачной воды в системе, достаточно хорошо описывается в рамках модели Колмогорова–Джонсона–Мела–Аврами (КДМА)¹, согласно которой изменение объемной доли выделяющейся новой фазы во времени может быть выражено следующим уравнением [13]:

$$\frac{\Delta \bar{V}(t)}{\Delta \bar{V}_{\text{max}}} = 1 - \exp\left[-(k_g t)^n\right],$$

где k_g и n – подгоночные параметры, равные в условиях нашего эксперимента 0.212 и 3 соответственно. При строгом применении модели КДМА k_g – это параметр скорости, а n – показатель Ав-

¹ Согласно [11, 12] эта модель, созданная для описания фазовых переходов в расплавах твердых тел, может быть применена и к другим процессам, связанным с нуклеацией и ростом частиц и характеризующимся S-образным кинетическим профилем.

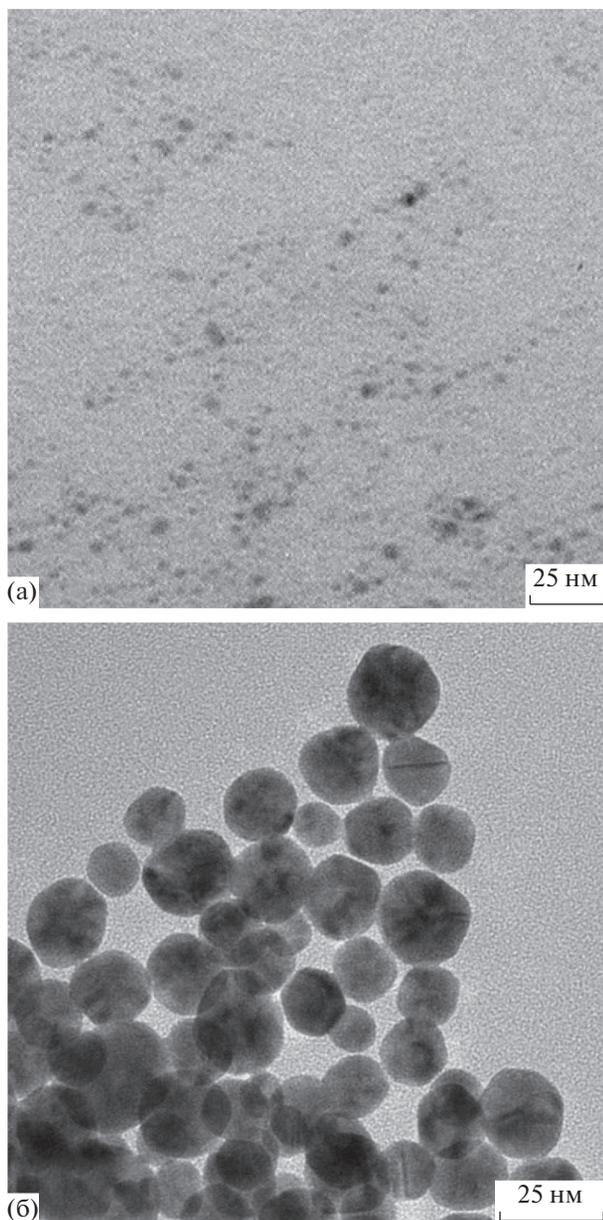


Рис. 2. Микрофотографии исходных ультрамалых НЧ золота (а) и укрупненных частиц, образовавшихся спустя четверо суток после введения в золь золота $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в концентрации 1.1 М (б).

рами, связанный с механизмом нуклеации и роста частиц новой фазы.

Отметим, что, применив эту модель к процессу агрегативного роста НЧ в растворах, авторы [10] не смогли дать строгую физическую интерпретацию параметра n , а k_g рассматривали как параметр, характеризующий скорость агрегативного роста, не связанный с нуклеацией. Тем не менее, по их мнению, данная модель может быть использована для сравнения процессов роста НЧ в

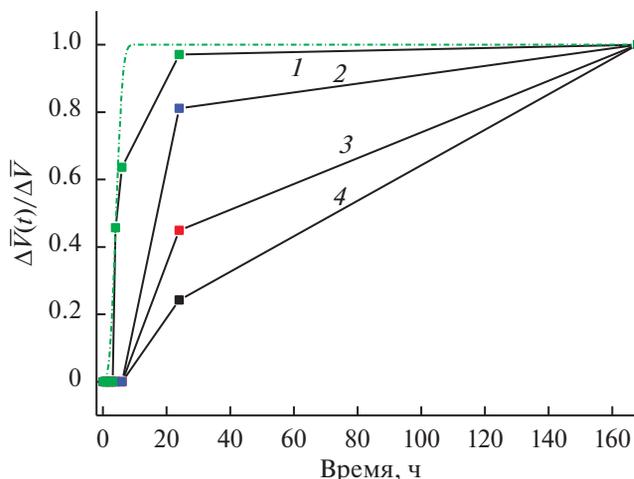


Рис. 3. Кинетические кривые роста свеже синтезированных ультрамалых НЧ золота в присутствии аммиачной воды в концентрации 1 – 1.1, 2 – 5.5×10^{-2} , 3 – 4.8×10^{-3} , 4 – 9.5×10^{-4} М. Штрихпунктирная линия – описание зависимости 1 в рамках модели КДМА.

нескольких схожих системах. Учитывая, что модель КДМА достаточно хорошо описывает наши экспериментальные данные для системы с концентрацией 1.1 М по аммиаку, можно сделать вывод, что в этом случае механизм агрегативного роста является основным. Для систем с меньшей концентрацией аммиака, очевидно, имеет место смешанный механизм, включающий в себя на завершающей стадии процесс оствальдовского созревания, характеризующийся как раз прямой в координатах $r^3(t)$. При этом вклад оствальдовского созревания увеличивается с понижением концентрации щелочи.

Стадия образования (“нуклеации”) первичных агрегатов, длительность которой соответствует величине индукционного периода на кинетических кривых, приведенных на рис. 3, задает степень полидисперсности конечной системы. Для системы, содержащей наибольшее количество аммиачной воды, эта стадия является самой короткой (кривая 1 на рис. 3). Таким образом, эта система должна характеризоваться наиболее узким распределением НЧ золота по размеру. Это предположение согласуется с первоначально сделанными выводами на основании спектров экстинкции.

Влияние аммиачной воды на предварительно выдержанный золь золота

На рис. 4 представлены начальные этапы кинетических зависимостей нарастания интенсивности полосы ЛППР для золей золота разного

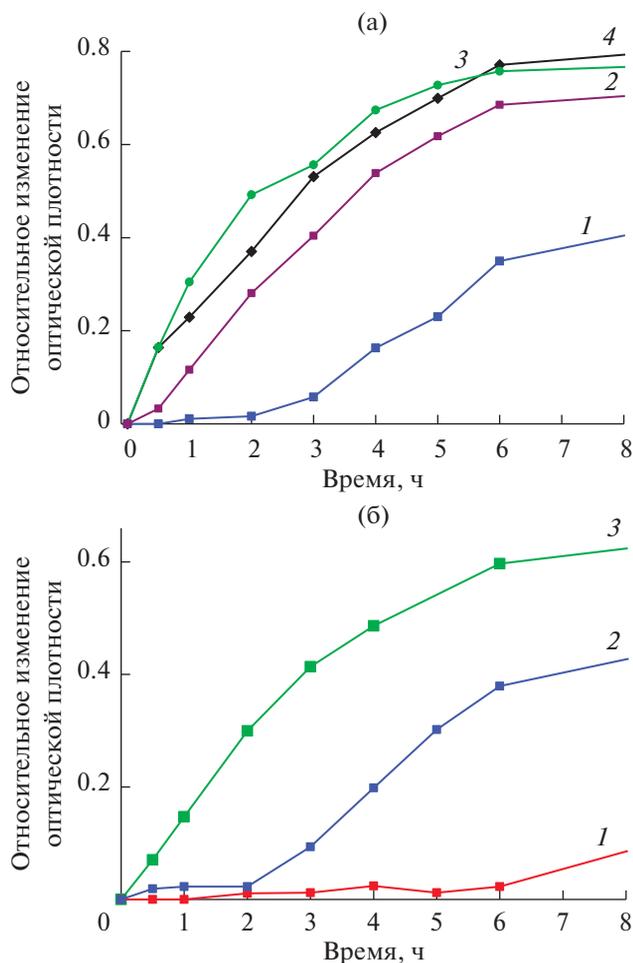


Рис. 4. Кинетические зависимости относительного изменения оптической плотности в максимуме поглощения для золя золота разного возраста после добавления аммиачной воды в концентрации 1.1 (а) и 5.5×10^{-2} М (б). Возраст золя: свежесинтезированный (1), 24 ч (2), 4 сут (3), 1 г (4).

возраста после добавления к ним аммиачной воды². Оказалось, что длительность индукционного периода, предшествующего быстрому росту интенсивности плазмонной полосы, т.е. стадии активного роста частиц, зависит как от концентрации аммиака (см. рис. 4а и 4б), так и от возраста золя золота. Рисунок 4а показывает, что в системе с высоким содержанием аммиака (1.1 М) длительность индукционного периода уменьшается с увеличением времени выдержки золя. Для системы с меньшей концентрацией аммиака (рис. 4б) поведение кинетических кривых аналогично, отличие состоит лишь в увеличении индукционного периода (это особенно заметно для свежесин-

² В каждом случае зарегистрированные значения оптической плотности нормировали на оптическую плотность исходного (т.е. до добавления щелочи) золя на той же длине волны.

тезированного золя и золя, выдержанного в течение 24 ч). На наш взгляд, эти результаты можно объяснить тем, что сам по себе золь Даффа изменяется в течение нескольких недель после синтеза [8, 9]. Это проявляется в изменении его рН, размера частиц, спектральных характеристик и, возможно, химии поверхности частиц. Очевидно, все это и обуславливает исчезновение индукционного периода. Более детальный анализ причин наблюдаемого эффекта требует проведения дальнейших экспериментов.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности управления устойчивостью золя, полученного методом Даффа, и контролируемого укрупнения его частиц с помощью добавок аммиачной воды, однако возникает вопрос, какие именно ионы ответственны за протекание этих процессов – OH^- или NH_4^+ ? Для ответа на него мы провели эксперименты с использованием свежесинтезированного золя золота и другой щелочи – NaOH .

Анализ роли ионов

В этой серии экспериментов использовали 3 концентрации NaOH : 9.5×10^{-4} , 4.8×10^{-3} , 5.5×10^{-2} М. Эти значения совпадали с концентрациями аммиачной воды в предыдущей серии экспериментов. Сравнение поведения систем с одинаковой концентрацией щелочи позволяет ответить на вопрос о влиянии катиона на устойчивость золя золота, а с одинаковым значением рН – о влиянии OH^- -аниона. На рис. 5 приведены кинетические кривые роста частиц в присутствии NaOH , аналогичные представленным на рис. 3, однако время наблюдения увеличено в несколько раз. Если сравнивать эти зависимости для двух разных щелочей на начальном временном промежутке в 168 ч (рис. 6), то становится очевидным близкое расположение кривых при концентрации щелочи 5.5×10^{-2} М и совершенно разное поведение систем в остальных двух случаях. При этом наблюдается многократное увеличение индукционного периода и очень низкая скорость роста НЧ в присутствии NaOH при понижении его концентрации.

Обратимся теперь к табл. 2, где указаны значения рН исследованных систем. Видно, что система с NaOH , близкая по скорости роста частиц к системе на основе аммиачной воды (5.5×10^{-2} М), характеризуется значительно более высоким значением рН (т.е. более высокой концентрацией гидроксид-анионов). Тот факт, что это практически не сказывается на скорости роста частиц, указывает, на наш взгляд, на определяющую роль катионов NH_4^+ в протекании этого процесса.

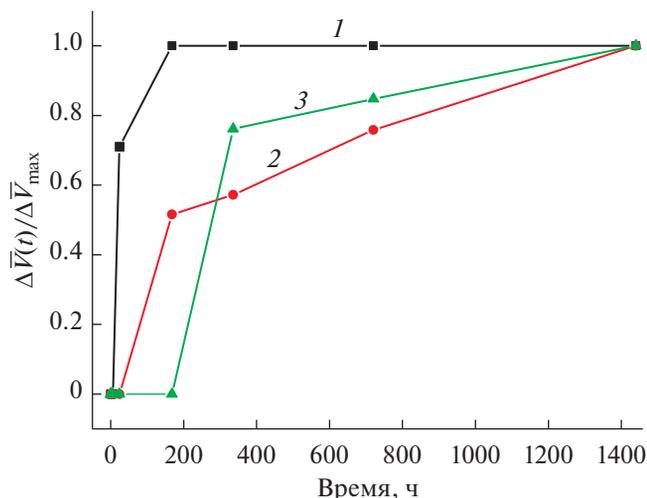


Рис. 5. Кинетические кривые роста свеже синтезированных ультрамалых НЧ золота в присутствии гидроксида натрия в концентрации 5.5×10^{-2} (1), 4.8×10^{-3} (2), 9.5×10^{-4} (3) М.

Нужно отметить, что агрегативная устойчивость золей, содержащих укрупненные частицы Au, также различается. Золи, полученные с помощью аммиачной воды, после отмытки от реакционной среды длительное время (в течение месяцев) сохраняют устойчивость. В то же время частицы золей, полученных в присутствии NaOH, особенно при его высокой концентрации, после перевода в воду агрегируют и выпадают в осадок.

Возможное объяснение этого факта кроется, по нашему мнению, в особенностях химии поверхности частиц золя Даффа, которые не вполне изучены до сих пор. Дафф с соавт. в [9] и последующих работах подробно не обсуждали этот вопрос, упомянув только об электростатической стабилизации золя. С развитием координационной химии появилось множество работ, посвященных комплексным соединениям золота, в частности, фосфиновым [14–16]. Основываясь на результатах исследования [14], можно заключить, что в процессе синтеза золя Даффа наряду с восстановлением ионов AuCl_4^- до металлического золота с помощью образующегося при щелочном гидролизе ТГФХ формальдегида протекает параллельная реакция их восстановления трис(гидрок-

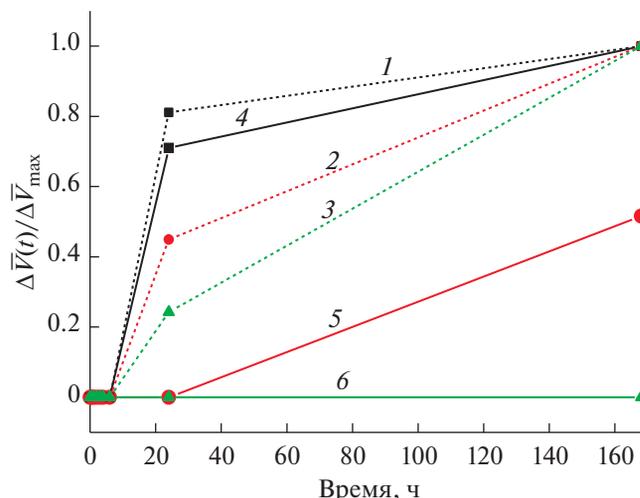


Рис. 6. Кинетические кривые роста свеже синтезированных ультрамалых НЧ золота в присутствии гидроксида натрия (сплошные линии) и аммиачной воды (прерывистые линии) в концентрации 5.5×10^{-2} (1, 4), 4.8×10^{-3} (2, 5), 9.5×10^{-4} (3, 6) М.

симетил)фосфином $\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ с образованием фосфиновых комплексов золота(I), стабилизирующих ультрамалые частицы золота. О присутствии комплексных ионов Au(I) и Au(III) в золе Даффа свидетельствует и работа другой группы ученых [17]. На наш взгляд, одной из причин наблюдаемого нами поведения системы может быть разрушение аммиаком фосфиновых комплексов золота и, возможно, формирование его аммиачных комплексов, стабилизирующих новые крупные частицы Au.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные результаты свидетельствуют о том, что путем добавления аммиачной воды к фосфониевому золю золота можно индуцировать его агрегацию и, варьируя концентрацию аммиака, а также время “старения” (предварительной выдержки) золя, управлять размером его частиц. При этом показано, что определяющую роль в протекании процесса укрупнения частиц Au играют катионы NH_4^+ .

С применением модели КДМА для системы, содержащей ультрамалые частицы золота и 1.1 М $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, установлен агрегативный механизм роста НЧ, а для остальных систем – смешанный механизм, включающий также оствальдовское созревание.

Наиболее вероятным объяснением влияния аммиачной воды на фосфониевый золь золота является разрушение стабилизирующих частицы фосфиновых комплексов золота с последующим формированием его аммиачных комплексов.

Таблица 2. Значения pH золя золота после добавления к нему аммиачной воды или раствора гидроксида натрия

Щелочь	Концентрация, М			
	9.5×10^{-4}	4.8×10^{-3}	5.5×10^{-2}	1.1
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10.5	10.7	11.0	11.7
NaOH	11.0	11.8	13.0	–

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по заданию Министерства науки и высшего образования РФ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sarfraz N., Khan I. // Chem. Asian J. 2021. V. 16. P. 720.
2. Bogireddy N.K.R., Pal U., Martinez Gomez L., Agarwal V. // RSC Adv. 2018. V. 8. P. 24819.
3. Suchomel P., Kvitek L., Pucek R., Panacek A., Halder A., Vajda S., Zboril R. // Sci. Rep. 2018. V. 8. P. 4589.
4. Bastús N.G., Comenge J., Puentes V. // Langmuir. 2011. V. 27. P. 11098.
5. Piella J., Bastús N.G., Puentes V. // Chem. Mater. 2016. V. 28. 1066.
6. Brown K.R., Natan M.J. // Langmuir. 1998. V. 14. P. 726.
7. Oldenburg S. J., Averitt R. D., Westcott S. L., Halas N. J. // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 288. P. 243.
8. Дементьева О.В., Карцева М.Е., Сухов В.М., Рудой В.М. // Коллоид. журн. 2017. Т. 79. С. 38.
9. Duff D.G., Baiker A. // Langmuir. 1993. V. 9. P. 2301.
10. Wang F., Richards V.N., Shields S.P., Buhro W.E. // Chem. Mater. 2014. V. 26. P. 5.
11. Price F.P., Wendorff J.H. // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. P. 2839.
12. Wette P., Schöpe, H.J., Palberg T. // J. Chem. Phys. 2005. V. 123. P. 174902.
13. Escuer P.B. // Microstructural characterization and modelling in primary crystallization. PhD Thesis. UPC. Barcelona. 2007.
14. Berning D.E., Katti K.V., Barnes C.L., Volkert W.A. // Chem. Ber./Recueil. 1997. V. 130. P. 907.
15. Mohr F., Sanz S., Vergarab E., Cerradab E., Laguna M. // Gold Bull. 2006. V. 39. P. 212.
16. James B.R., Lorenzini F. // Coord. Chem. Rev. 2010. V. 254. P. 420.
17. Чумаков Д.С., Пылаев Т.Е., Авдеева Е.С., Дыкман Л.А., Хлебцов Н.Г., Богатырев В.А. // Российские нанотехнологии. 2019. Т. 14. № 3–4. С. 81.

УЛАВЛИВАНИЕ НАНОАЭРОЗОЛЕЙ ФИЛЬТРАМИ ИЗ НАНОВОЛОКОН

© 2021 г. В. А. Кириш¹, *, А. А. Кириш²

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

²Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

*e-mail: va_kirsch@mail.ru

Поступила в редакцию 28.06.2021 г.

После доработки 07.07.2021 г.

Принята к публикации 09.07.2021 г.

Теоретически исследовано улавливание аэрозольных наночастиц фильтрами из нановолокон. Рассчитано конвективно-диффузионное осаждение точечных частиц из стока потока в модельных фильтрах с упорядоченной структурой с учетом эффекта скольжения газа на волокнах. Показано, что при малых числах Пекле (Pe) диффузионный коэффициент захвата частиц волокном не зависит от числа Кнудсена (Kn) и что при больших числах Пекле ($Pe \gg 1$) коэффициент захвата изменяется от $\eta \sim Pe^{-2/3}$ при $Kn = 0$ до $\eta \sim Pe^{-1/2}$ при $Kn \geq 1$. Установлены области применимости существующих формул для расчета эффективности осаждения наноаэрозолей. По результатам расчетов построены аппроксимационные формулы для коэффициента захвата в интервалах $Pe = 0.1-1000$ и $Kn = 0-1$.

DOI: 10.31857/S0023291221060069

1. ВВЕДЕНИЕ

Тонкая очистка воздуха от взвешенных субмикронных частиц с помощью тонковолокнистых фильтров, начиная с начала 1980-х годов обеспечила развитие высоких технологий. Были установлены стандарты чистоты воздуха и технологических газов и даны рекомендации для выбора соответствующих фильтров. Были разработаны требования к испытаниям фильтров, сводившиеся к необходимости измерения проскока частиц n/n_0 через фильтр при заданной скорости потока в области размеров наиболее проникающих частиц, соответствующих максимуму проскока (минимуму эффективности улавливания). Здесь n_0 и n – концентрация частиц до фильтра и за ним. Для высокоэффективных фильтров из субмикронных волокон максимум проскока обычно соответствует частицам с диаметром от 0.1 до 0.5 мкм при скорости продувки $U = 1-10$ см/с. Поэтому основная задача теории фильтрации состоит в расчете величины проскока наиболее проникающих частиц с радиусом r^* при заданной скорости продувки через фильтр с заданными параметрами: радиусом волокон, пористостью и толщиной слоя фильтрующего материала (фильтра). Частицы с размером, меньшим r^* , из-за интенсивного броуновского движения осаждаются

на волокна более эффективно, чем частицы наиболее проникающего размера, а частицы с радиусом $r > r^*$ лучше задерживаются в фильтре за счет эффекта зацепления, когда, двигаясь по линии тока, проходят на расстоянии от поверхности волокна, меньшем или равным r .

Теория улавливания субмикронных частиц фильтрами, позволяющая рассчитывать радиус частиц r^* и эффективность их осаждения с учетом эффекта скольжения газа на субмикронных волокнах, была развита уже в 1970-х годах. Расчет коэффициента захвата частиц осуществлялся путем суммирования отдельных коэффициентов захвата для разных механизмов осаждения частиц сферической формы [1]. В настоящее время для этого используются численные методы [2]. Отметим, что результаты расчетов эффективности фильтров в области максимума проскока и с учетом неоднородности структуры фильтров удовлетворительно соответствовали экспериментам. Однако для частиц размером порядка десятков нанометров расчетные значения эффективности превышали экспериментальные. Это превышение наблюдалось в основном при малой скорости U для фильтров из полидисперсных волокон, часть которых имела диаметр менее 0.1 мкм. В этом случае существующая теория диффузионного осаждения была не вполне применима, поскольку

была основана на приближении тонкого граничного слоя концентрации частиц на волокне при $Pe \gg 1$, где $Pe = 2aU/D$ – число Пекле, характеризующее диффузионное осаждение частиц с коэффициентом диффузии D из потока со скоростью U на волокно с радиусом a . Однако поскольку главная задача – оценка минимальной эффективности улавливания частиц с радиусом r^* была решена, то эффективное осаждение наночастиц при $r < r^*$ специально не исследовалось. Кроме того, самостоятельное применение тонких слоев нановолокон оказалось ограниченным, поскольку такие слои были непрочными и быстро забивались частицами в процессе эксплуатации. Их обычно использовали в качестве дополнительных к более прочным слоям микронных волокон. Заметим, что для получения очень тонких волокон из различных материалов с диаметром, равным нескольким десяткам нанометров, широкое применение в последние десятилетия получил метод электроспиннинга (электроформования). Этот метод впервые был разработан в лаборатории Н.А. Фукса в НИФХИ им. Л.Я. Карпова еще в 1937 г. [3]. Фильтры из более грубых микронных волокон, получаемых методом электроспиннинга, известные как “фильтры ФП”, широко использовались в СССР для очистки приточного воздуха и выбросов, а также при изготовлении респираторов “Лепесток”.

Простота и доступность электроспиннингового метода получения нановолокон с диаметром в десятки нанометров из различных материалов стимулируют дальнейший поиск путей совершенствования фильтров. Например, нановолокна могут быть использованы в смеси с волокнами микронной толщины при изготовлении бидисперсных фильтров [4] или в виде тонких слоев при изготовлении многослойных фильтров [5]. Для определения оптимальных соотношений микро- и нановолокон требуется развить теорию улавливания частиц нановолокнами с учетом специфики их обтекания, связанной с эффектом скольжения газа на волокнах.

Без учета эффекта скольжения осаждение точечных частиц из поперечного потока на волокно впервые было рассмотрено Натансоном в приближении тонкого граничного слоя концентрации частиц на обтекаемом волокне при $Pe \gg 1$ [6]. Им было аналитически решено уравнение конвективной диффузии в параболическом виде без учета так называемой “продольной диффузии”. Позже, Стечкина уточнила это решение для области промежуточных значений числа Пекле, найдя следующую поправку по Pe к коэффициенту захвата [7]:

$$\eta = 2.9(F/4\pi)^{1/3} Pe^{-2/3} + 0.624Pe^{-1}, \quad (1)$$

где F – безразмерная сила сопротивления волокна на единицу длины. Для плотных фильтров и $Pe < 1$ эта формула неприменима. В этом случае, как впервые было показано в [8], коэффициент захвата в ряду волокон может достигать так называемого геометрического предела. Для отдельного ряда параллельных волокон он равен $\eta = h/a$, где $2h$ – расстояние между осями соседних волокон в ряду. Существованию такого предела было дано объяснение на основе ячеечной модели [9]. При малых числах Пекле, $Pe \ll 1$, следует использовать формулу для коэффициента захвата частиц волокном в ряду, аналитически полученную в [10],

$$\eta = 2\pi Pe^{-1} \left[K_0(Pe/4) + 2 \sum_{m=1}^{\infty} K_0(mPe/2a) \right], \quad (2)$$

где $K_0(z)$ – модифицированная функция Бесселя мнимого аргумента. Формула (2) оказалась в согласии также с экспериментальными данными, полученными при калибровке диффузионных сеточных батарей в области малых Pe в работе [11]. В [12, 13] приводятся результаты численных расчетов коэффициента захвата в широком диапазоне значений Pe , из которых следует, что с увеличением плотности упаковки или с ростом a/h , зависимость коэффициента захвата от Pe стремится к геометрическому пределу при тем меньших Pe , чем плотнее ряд. Отдельный ряд параллельных волокон, расположенных перпендикулярно направлению потока [1] (рис. 1), обычно выбирается в качестве простейшего модельного фильтра, поскольку в нем на поле течения около каждого волокна, как и в реальном фильтре, влияют соседние волокна. При этом наибольшее влияние оказывают волокна, расположенные именно в плоскостях, перпендикулярных направлению потока. Эту специфику поля течения при малых числах Рейнольдса в системах параллельных цилиндров заметили еще в 1950-х годах (см., например, [14]). Аналитическое решение для стокова поля течения в упорядоченном ряду было получено Мияги [15], а для ячеечной модели, эквивалентной гексагональной решетке, решение получил Кувабара [16]. Несколько лет спустя на модельных решетках параллельных волокон с двумерным полем течения [17, 18] было получено экспериментальное подтверждение теории и дано точное решение для гексагональной решетки [19]. С тех пор ряд волокон и гексагональная решетка из параллельных волокон активно используются в теории фильтрации аэрозолей. Отметим, что впервые гексагональную решетку в качестве модели фильтра предложил рассматривать еще Ленгмюр [20], но силы сопротивления волокон он оценивал по формуле Лэмба для силы сопротивления изолированного волокна.

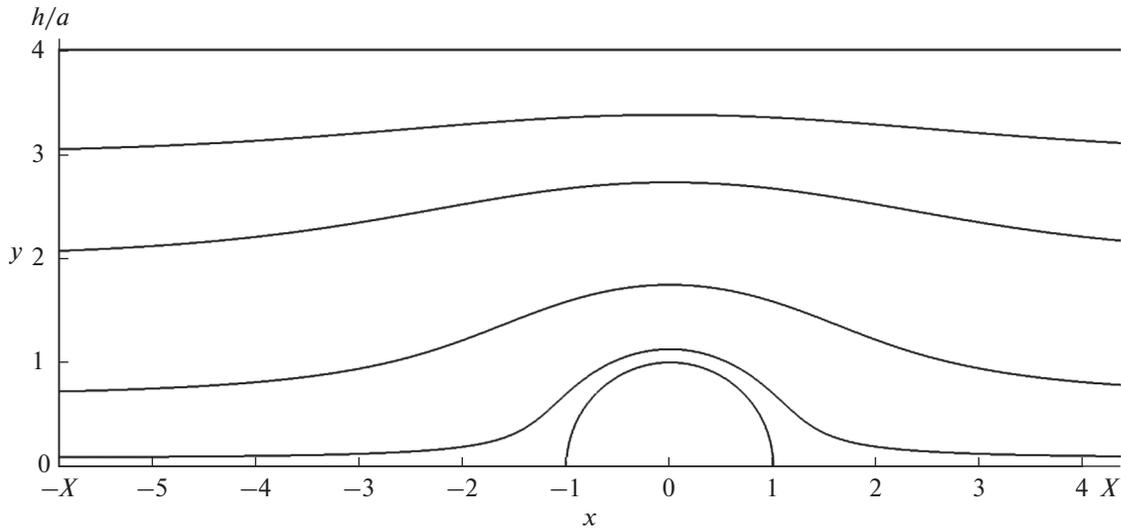


Рис. 1. Линии тока при обтекании волокна поперечным стоковым потоком в расчетной ячейке с $a/h = 0.25$ (отдельный ряд волокон), найденные численным решением уравнений (8) с граничным условием скольжения (10) при $\text{Kn} = 1$.

Влияние скольжения газа на волокнах на перепад давления и эффективность улавливания частиц впервые было рассмотрено Натансоном для изолированного волокна [21] и затем Пихом для ячейечной модели с учетом соседних волокон [22]. Решения для функции тока и силы сопротивления волокна потоку были получены при малых числах Кнудсена, $\text{Kn} \ll 1$, где $\text{Kn} = \lambda/a$, λ – средняя длина свободного пробега молекул воздуха. В этом приближении поправка к силе на эффект скольжения оказалась пропорциональной $\text{Kn}/(1 + \text{Kn})$ [22]. Однако из имеющихся экспериментальных данных для фильтров следовало, что зависимость обратной величины силы от числа Кнудсена имеет линейный характер в широком диапазоне значений Kn , в том числе при $\text{Kn} > 1$, а результаты модельных опытов с разреженными рядами параллельных волокон хорошо согласуются с формулой [1, 23]

$$F^{-1} = F_0^{-1} + (\tau/4\pi) [1 - (2/3)t^2] \text{Kn}, \quad (3)$$

где $F_0 = 4\pi [1/2 - \ln 2t + (1/3)t^2]^{-1}$ – сила сопротивления волокна в ряду при $\text{Kn} = 0$, $t = \pi a/2h$, $\tau = 1.147$ – коэффициент изотермического скольжения, учитывающий взаимодействие молекул воздуха с поверхностью волокна [24]. Экспериментально обнаружена линейность функции $1/F$ была подтверждена с помощью численно-аналитического метода в рамках модели Бхатнагара, Гросса и Крука (БГК) кинетической теории газов в работе [25]. В ней было получено решение для поля скоростей около ультратонкого волокна

в ячейке Кувабары и выведена формула для оценки сил сопротивления волокна, аналогичная формуле (3):

$$F^{-1} = F_0^{-1} + (1/4\pi)(1.27 - 3\alpha) \text{Kn}, \quad (4)$$

где $F_0 = 4\pi(-0.5 \ln \alpha - 0.75 + \alpha + 0.25\alpha^2)^{-1}$, α – плотность упаковки. Отметим, что при сравнении с рядом волокон следует брать значение $\alpha = \pi(a/2h)^2$. Силы, рассчитанные по формулам (3) и (4), хорошо согласуются с экспериментальными данными [1, 26].

2. ОСАЖДЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ НА НАНОВОЛОКНА ПРИ $\text{Kn} > 0$

Рассмотрение эффективности фильтров из нановолокон мы начнем с расчета улавливания наночастиц в точечном приближении при малых Pe , когда частицы осаждаются за счет своей большой диффузионной подвижности и коэффициент захвата превышает единицу. Осаждение наночастиц с учетом эффекта скольжения газа было рассмотрено в ряде работ [1, 22, 27–29]. Впервые для случая, когда кнудсеновский слой тоньше диффузионного, $\text{Kn} \ll (2k_1/\text{Pe})^{1/3} \ll 1$, формула для коэффициента захвата с учетом поправки на скольжение газа на волокне была аналитически выведена Пихом [22]:

$$\eta = 2.9k_1^{-1/3} \text{Pe}^{-2/3} (1 + 0.39k_1^{-1/3} \text{KnPe}^{1/3}), \quad (5)$$

где $k_1 = 4\pi/F$ – гидродинамический фактор. Для учета наблюдаемой в экспериментах линейности

функции $1/F$ гидродинамический фактор удобно представить в виде линейного разложения по Kn , $k_1 = k_0 + \tau Kn$, $k_0 = 4\pi/F_0$ [1]. Из (5) следует, что учет эффекта скольжения на волокнах ведет к увеличению эффективности осаждения. В случае, когда $Kn > (2k_1/Pe)^{1/3}$, как показано в [27], изменяется зависимость коэффициента захвата, $\eta \sim Pe^{-m}$, за счет изменения показателя степени от $m = 2/3$ до $m = 1/2$:

$$\eta = 3.2k_1^{-1/2} (\tau Kn)^{1/2} Pe^{-1/2}. \quad (6)$$

Функциональная зависимость $\eta \sim Pe^{-1/2}$ была подтверждена в [28], где при $Kn \sim 1$ и $Pe \gg 1$ было решено уравнение конвективной диффузии для ячейки Кувабары с плотностью упаковки $\alpha = 1/16$, выбранной в качестве примера. Расчеты были выполнены на основе поля течения для промежуточных чисел Кнудсена, найденного ранее методами кинетической теории газов (решением уравнения Больцмана в БГК-приближении) [25]. Рассчитанный в [28] коэффициент захвата аппроксимируем в интервале $Kn = 0.1-1$ следующей функцией:

$$\eta = 2.316 [1 + 0.11/(\tau Kn)]^{-1} Pe^{-1/2}. \quad (7)$$

Особо отметим, что все известные аналитические результаты с учетом эффекта скольжения газа были получены в пределе больших чисел Пекле, для рыхлых упаковок волокон и для случая небольшого коэффициента захвата. Однако при осаждении наночастиц на нановолокно в режиме тонкой фильтрации, когда скорость потока составляет порядка нескольких см/с, число Пекле имеет промежуточные значения $Pe \sim 1$. При этом диффузионный и кнудсеновский слои будут не малы и соизмеримы по величине. Такой случай может быть исследован только численным моделированием.

Расчет полей течения и концентрации частиц при обтекании ряда волокон стоковым потоком с учетом скольжения газа

Поля скоростей и концентрации наночастиц при поперечном обтекании ряда параллельных волокон находим численным решением стационарных уравнений Стокса [30]

$$\nabla p = \Delta \mathbf{u}, \quad \nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (8)$$

и конвективной диффузии [31]

$$2Pe^{-1} \Delta n - \mathbf{u} \cdot \nabla n = 0, \quad (9)$$

где \mathbf{u} – вектор скорости потока, p – давление, n – концентрация, Δ – лапласиан, ∇ – оператор набла. Здесь все переменные приведены к безразмерному виду с использованием характерных мас-

штабов длины и скорости – радиуса волокна a и скорости набегающего потока U . Концентрация нормирована на входную концентрацию n_0 . В качестве граничных условий на поверхности волокон ставились условия прилипания $\mathbf{u} = 0$ (при $Kn = 0$) и скольжения [22] (при $Kn > 0$),

$$u_r = 0, \quad u_\theta = \tau Kn \sigma_{r\theta}, \quad (10)$$

где $\sigma_{r\theta}$ – касательное напряжение. Для концентрации ставилось условие поглощения частиц $n = 0$. На входной границе, при $x = -X$, были выбраны условие невозмущенной скорости $\mathbf{u} = 1$ и условие однородной концентрации $n = 1$, при $x = X$ – условия отсутствия вязких напряжений, нулевого давления $p = 0$ и выравнивания концентрации. На верхней и нижней границах ячейки ставились условия симметрии для компонент скорости и концентрации. Расчетная ячейка показана на рис. 1. Метод численного решения задачи изложен в [32]. Безразмерная сила сопротивления единицы длины волокна была найдена интегрированием по поверхности волокна проекции локального потока импульса на направление потока газа:

$$F = \int_S T_x dS, \quad (11)$$

где поток импульса равен $\mathbf{T} = (-p\mathbf{I} + \boldsymbol{\sigma}') \mathbf{n}$ [30], $\boldsymbol{\sigma}'$ – тензор вязких напряжений, \mathbf{I} – единичный тензор, \mathbf{n} – вектор внешней нормали к поверхности, dS – элемент поверхности. Коэффициент захвата рассчитывался по формуле

$$\eta = \int_S j_N dS, \quad (12)$$

где $j_N = 2Pe^{-1} \partial n / \partial r$ – нормальная компонента плотности диффузионного потока частиц на поверхности волокна при $r = 1$, $dS = d\theta$, r и θ – безразмерные полярные координаты.

Результаты расчета коэффициента захвата частиц в отдельном ряду волокон

На рис. 2 приводятся результаты расчета коэффициентов захвата точечных частиц волокном в отдельном ряду (кривые 1) и в эквивалентной по плотности упаковки ячейке Кувабары (2–5) с учетом эффекта скольжения газа на волокнах при $Kn = 0.3$ (рис. 2а) и $Kn = 1$ (рис. 2б). Кривые 1 получены на основе численного решения уравнений (8), (9) с граничным условием скольжения (10); кривые 2 рассчитаны для поля течения работы [25] в ячейке Кувабары с $\alpha = 1/16$; прямые 3 рассчитаны для больших Pe и промежуточных Kn по аппроксимационной формуле (7) (по данным [28]);

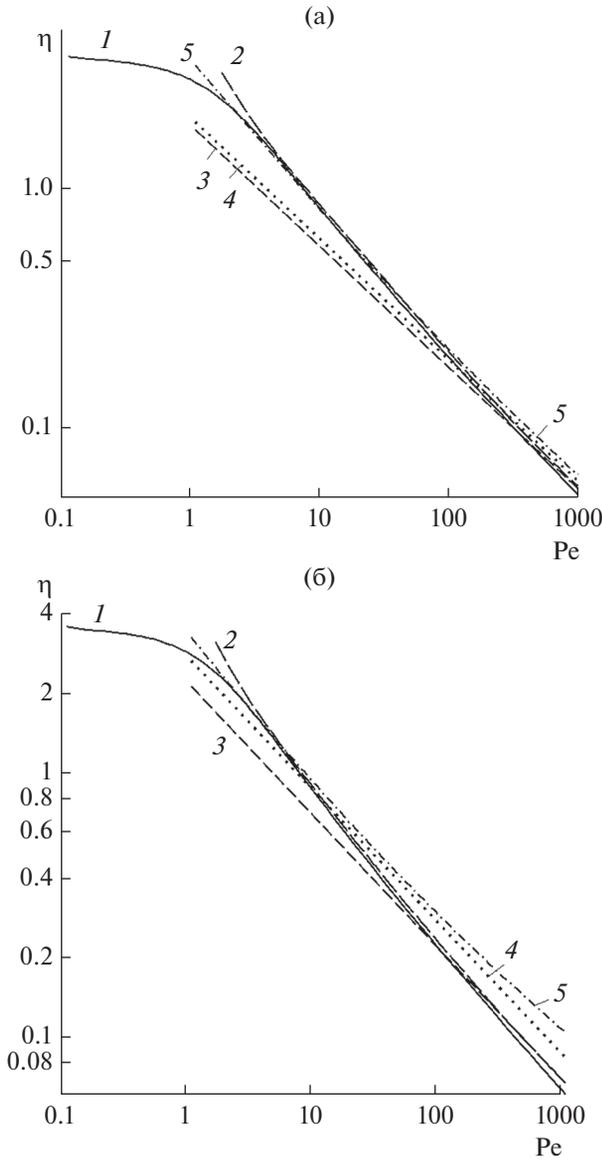


Рис. 2. Зависимости диффузионного коэффициента захвата от числа Пекле волокном в ряду (1) и в ячейке Кувабары (2–5) при $Kn = 0.3$ (а) и $Kn = 1$ (б). 1 – расчет на основе численного решения уравнений (8), (9) с граничным условием скольжения (10); 2 – то же для ячейки с полем течения, полученным методами кинетической теории газов для промежуточных Kn в работах [25, 28]; 3 – расчет по формуле (7) для больших Pe и промежуточных Kn (по данным [28]); 4 – расчет по формуле (6); 5 – расчет по (5); $\alpha = 1/16$.

прямые 4 и 5 построены по формулам (6) и (5) соответственно.

Из рис. 2 следует, что значения η , рассчитанные по аналитическим формулам, полученным для $Pe \gg 1$, удовлетворительно согласуются с данными численного моделирования η при небольших числах Кнудсена ($Kn = 0.3$) и существенно превышают их при $Kn = 1$. При этом еще раз от-

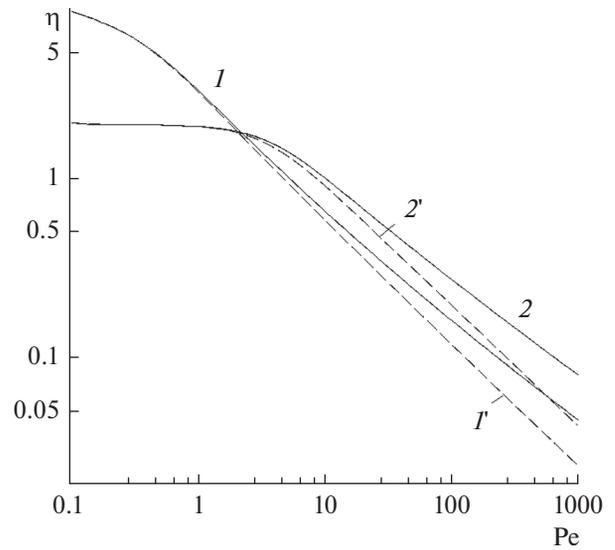


Рис. 3. Зависимости диффузионного коэффициента захвата точечных частиц волокном в рядах с разным шагом и разным значением числа Кнудсена от числа Пекле: $a/h = 0.2$ (1, 1') и $a/h = 0.5$ (2, 2') при $Kn = 1$ (1, 2) и $Kn = 0$ (1', 2').

метим, что в случае больших чисел Пекле коэффициент захвата изменяется от $\eta \sim Pe^{-2/3}$ при $Kn = 0$ до $\eta \sim Pe^{-1/2}$ при $Kn \geq 1$.

На рис. 3 представлены зависимости диффузионного коэффициента захвата от числа Пекле в рядах волокон с разным шагом и разным значением числа Кнудсена: $a/h = 0.2$ (кривые 1, 1') и $a/h = 0.5$ (кривые 2, 2') при $Kn = 1$ (1, 2) и $Kn = 0$ (1', 2'). Из рис. 3 следует, что, во-первых, рост коэффициента захвата замедляется с уменьшением Pe при тем большем Pe , чем плотнее ряд, и, во-вторых, в области малых Pe коэффициент захвата не зависит от числа Кнудсена. Показано также, что в области больших чисел Пекле зависимость коэффициента захвата от Pe существенно возрастает с ростом Kn для рядов с большим и малым расстоянием между волокнами в ряду. Это же увеличение η наглядно демонстрируется на рис. 4 для ряда волокон с $a/h = 0.2$, где показаны зависимости диффузионного коэффициента захвата частиц волокном от числа Пекле при разных значениях чисел Кнудсена: $Kn = 0$ (1), 0.1 (2), 0.5 (3), 1 (4).

На рис. 5 дается сравнение существующих теоретических оценок коэффициента захвата при разных Pe в зависимости от Kn . Здесь представлены значения коэффициента захвата наночастиц волокном в ряду и волокном в эквивалентной по плотности упаковки ячейке Кувабары с $\alpha = 1/16$. Кривые 1 рассчитаны по формуле (7),

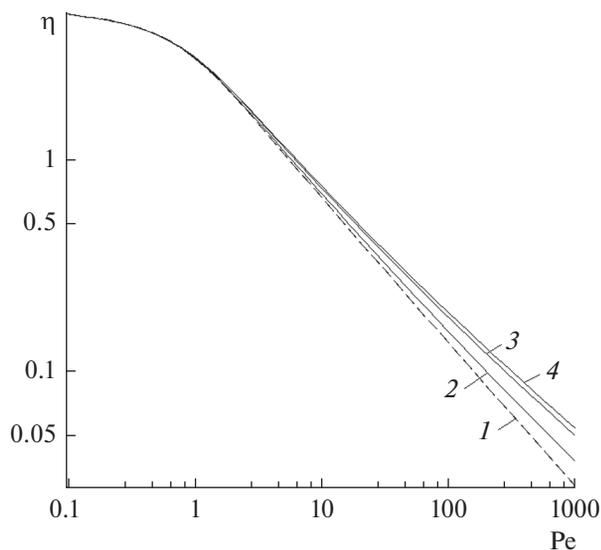


Рис. 4. Зависимости диффузионного коэффициента захвата частиц волокном в ряду с $a/h = 0.2$ от числа Пекле при разных значениях чисел Кнудсена: $Kn = 0$ (1), 0.1 (2), 0.5 (3), 1 (4).

кривые 2 – по формуле (5), кривые 3 – по формуле (6), кривые 4 построены на основе численного решения уравнений (8), (9) с условием скольжения (10). Видно, что при $Pe \gg 1$ и $Kn \geq 1$ расчеты по формулам (5) и (6) дают сильно завышенные результаты. Хорошее согласие наблюдается только в области $Kn = 0.2-0.3$ для $Pe = 1000$ и $Kn = 0.4-0.5$ для $Pe = 100$, что указывает на применимость этих формул при расчете коэффициента захвата при малых числах Пекле. Видно, что в случае больших коэффициентов захвата $\eta \geq 1$, соответствующих малым Pe , скольжение не влияет на η и что при $Kn \geq 1$ результаты расчетов η по (5) и (6) довольно близки. По этим результатам были построены аналитические аппроксимации для коэффициентов захвата наночастиц волокном в отдельном ряду (см. Приложение).

Результаты расчета коэффициента захвата частиц в модельном фильтре, состоящем из нескольких рядов волокон

Предельное значение Pe , ниже которого отсутствует взаимное влияние соседних параллельных рядов волокон на коэффициент захвата, можно определить для плоского течения по формуле Эйнштейна $h^2 = 2Dt$, где $2h$ – расстояние между осями волокон в ряду. Разделив обе части формулы на радиус волокна, и учитывая, что средняя скорость течения равна $U = h/t$, находим, что $h/a = 4/Pe$, откуда следует, что в диапазоне плотности упаковки системы рядов волокон, соответ-

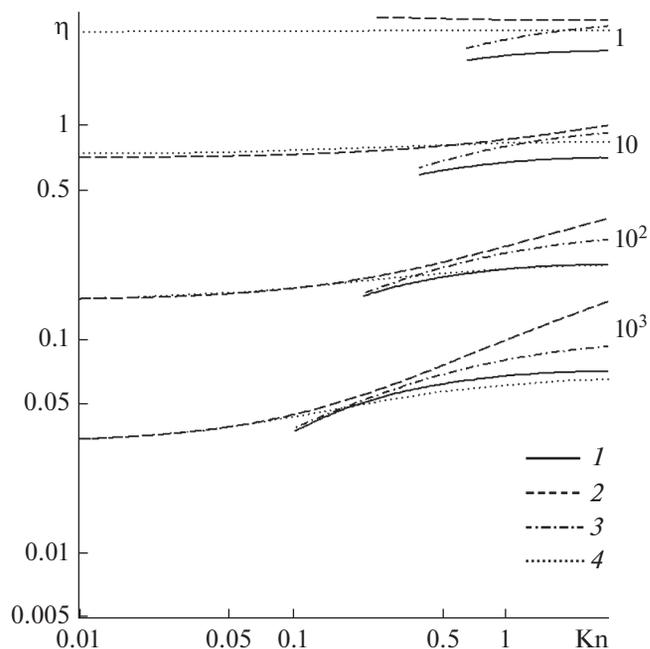


Рис. 5. Рассчитанные зависимости коэффициента захвата наночастиц волокном в ряду от числа Кнудсена при разных значениях Pe (указаны у кривых) при $\alpha = 1/16$: 1 – по формуле (7) для промежуточных Kn и больших Pe (по данным [28]), 2 – по формуле (5), 3 – по (6), 4 – в ряду волокон, численное решение уравнений (8), (9) с условием скольжения (10).

ствующей плотности упаковки реальных фильтров ($a/h = 0.2-0.3$), ряды не должны оказывать взаимного влияния на осаждение частиц при $Pe < 1$. В этом случае, если коэффициент захвата $\eta > 1$, но меньше предельного, проскок частиц через систему из N рядов можно примерно оценивать по формуле

$$n/n_0 = [1 - (a/h)\eta]^N, \quad (13)$$

где η – коэффициент захвата частиц волокном в ряду. Отметим, что при $\eta > 1$ не выполняется экспоненциальная зависимость проскока частиц по всей толщине фильтра из N слоев, и расчет η по известной формуле для проскока частиц

$$n/n_0 = \exp[-N(a/h)\eta] \quad (14)$$

дает существенно завышенный результат.

В табл. 1 представлены результаты прямого моделирования коэффициентов захвата с использованием уравнений (8)–(10) в зависимости от Pe для гексагональной решетки из восьми параллельных рядов волокон с $a/h = 0.25$ и для одного ряда при разных значениях Kn . Видно, что коэффициенты захвата практически полностью совпадают при всех значениях Pe и Kn и что при $Pe < 10$ значения коэффициента захвата наноча-

Таблица 1. Значения коэффициента захвата η наночастиц волокнами в гексагональной решетке и в ряду (в скобках) параллельных волокон при разных значениях чисел Кнудсена и Пекле; $a/h = 0.25$

Значение K_n	Значение Pe						
	0.1	0.5	1	5	10	100	1000
$K_n = 0$	3.136 (3.896)	3.123 (3.425)	2.871 (2.857)	1.263 (1.144)	0.795 (0.709)	0.141 (0.147)	0.029 (0.031)
$K_n = 0.5$	3.133 (3.897)	3.123 (3.441)	2.907 (2.897)	1.353 (1.217)	0.886 (0.782)	0.182 (0.194)	0.046 (0.054)
$K_n = 1$	3.139 (3.897)	3.173 (3.445)	2.915 (2.906)	1.374 (1.234)	0.907 (0.799)	0.190 (0.205)	0.049 (0.058)

стиц в многослойной гексагональной модели уже при $Pe < 1$ не изменяются с Pe .

Сравнение с экспериментом

Приведенное ранее сравнение теоретических и экспериментальных данных для коэффициентов захвата, полученных с диффузионными батареями, состоящими из наборов сеток с упорядоченным расположением волокон [11], показывает их удовлетворительное согласие. При этом показано, что в области $Pe < 1$ коэффициент захвата в последующих слоях уменьшается. Эти данные получены без учета эффекта скольжения, поскольку числа Кнудсена для сеток малы, $K_n \ll 1$. Эксперименты при $K_n \sim 1$ с модельными тонковолокнистыми фильтрами с известными структурой и полем течения еще не проведены, хотя уже появляются сообщения, в которых измеряется проскок наночастиц через слои нановолокон (но их параметры не приводятся). Однако для сравнения с расчетами проскока частиц нужны экспериментальные данные для фильтров с известной плотностью упаковки и, желательно, бездефектных и с однородной структурой. К таким фильтрам относятся слои из нановолокон, получаемых методом электроспиннинга, когда заряды, имеющиеся на волокнах в момент их формирования, препятствуют их слипанию в образующемся слое [33]. Именно для таких фильтров приводятся данные об эффективности и перепаде давления в недавней работе [34], где фильтры с одинаковой толщиной $H = 5.1$ мкм и с одинаковой плотностью упаковки $\alpha = 0.052$ состояли из волокон диаметром 100, 200 и 300 нм. Проскок наночастиц измерялся при скорости 1.67 см/с, что соответствует $Pe < 1$. Измеренные в работе [34] значения перепада давления Δp и расчетные значения гидродинамического фактора $k = 4\pi/F$ даны в табл. 2, где F была найдена по формуле $\Delta p = FLU\mu$. Здесь $L = \alpha H / \pi a^2$ – длина волокон на единице площади фильтра. Значения силы сопротивления были рассчитаны по формуле для веерной модели с учетом эффекта скольжения (без учета которого ошибка в оценке силы сопротивления нановолокон достигает 100%):

$$F^f = 4\pi / (-0.5 \ln \alpha - 0.52 + 0.64\alpha + 1.43(1 - \alpha)K_n). \tag{15}$$

Из табл. 2 видно, что расчеты перепада давления по этой формуле хорошо согласуются с экспериментальными данными для фильтров из волокон, полученных электроспиннингом (значения фактора неоднородности структуры фильтров $\delta = F^f / F^r$ примерно равны единице). Это сам по себе интересный результат, хотя авторы интерпретировали его неверно, поскольку не учли влияние эффекта скольжения.

В табл. 3 представлены данные об осаждении частиц с диаметром $2a = 30$ нм ($D = 6.14 \times 10^{-5}$ см²/с), что при столь малой скорости потока соответствует $Pe < 1$. (Сравнения с осаждением более крупных частиц мы не даем, поскольку их нельзя рассматривать как точечные). Отметим, что в работе [34] перед измерением проскока частиц через фильтры заряды на волокнах нейтрализовались.

Значения проскока n/n_0 для фильтров из волокон с $2a = 200$ нм и $2a = 300$ нм взяты из рис. 8 работы [34]. Значения n/n_0 для фильтров из волокон с $2a = 100$ нм были пересчитаны из данных рис. 9 этой работы, где приведен критерий качества фильтра при улавливании наночастиц с $2r_p = 30$ нм, который авторы определили как

Таблица 2. Экспериментальные данные о сопротивлении фильтров из нановолокон (рис. 7 в [34]): $U = 5$ см/с, $H = 5.1$ мкм, $\alpha = 0.052$

Параметр	Марка фильтра		
	filter “100”	filter “201”	filter “306”
$2a$, нм	100	201	306
Δp , Па	167	55	22
K_n	1.3	0.65	0.43
L , см ⁻¹	3.38×10^5	8.36×10^4	3.61×10^4
F^r	5.38	7.16	6.63
F^f	4.56	6.73	8.02
δ	0.85	0.94	1.21

Таблица 3. Экспериментальные (η) [34] и расчетные (η^*) значения коэффициента захвата для фильтров из нановолокон; $D = 6.14 \times 10^{-5}$ см²/с, $U = 1.67$ см/с

$2a$, нм	Kn	$(n/n_0)_{\text{exp}}$	Pe	η	η^*
100	1.3	2.3×10^{-4}	0.275	2.20	3.06
200	0.65	0.02	0.55	2.10	2.85
300	0.43	0.14	0.825	1.70	2.15

$q = -\ln(n/n_0)/(\Delta p/U) = 0.40$. Значение $\Delta p/U$ находим из рис. 7 в [34], где дано, что $\Delta p = 100$ Па при $U = 3$ см/с, откуда получаем, что $-\ln(n/n_0) = 13.3$, т.е. $n/n_0 = 1.7 \times 10^{-6}$ (такие значения проскока упоминаются в тексте [34]). Поскольку $Pe < 1$, а число слоев волокон в фильтре мало, то для оценки η мы можем воспользоваться формулой (13). Учитывая, что $\alpha \approx (a/h)^2$, определим число слоев для каждого фильтра, равное $N = H/2h = H\alpha^{1/2}/2a$, откуда получаем, что $N_1 \cong 12$, $N_2 \cong 6$, $N_3 \cong 4$. Соответствующие экспериментальные значения η представлены в табл. 3. Видно, что они превышают единицу, но заметно меньше расчетных значений η^* . Небольшие микронеоднородности реального фильтра не сказываются заметно на перепаде давления, но влияют на распределении частиц за каждым слоем волокон и, тем самым, заметно влияют на η . Здесь важно отметить, что экспериментальные данные в области $Pe < 1$ подтверждают слабое увеличение η с уменьшением Pe .

В заключение отметим, что при изготовлении фильтров из смеси микронных волокон и нановолокон роль нановолокон в бидисперсных фильтрах должна быть определяющей. Это следует из результата работы [35], где было показано, что при малых числах Рейнольдса, $Re \ll 1$, диффузионный коэффициент захвата для тонких волокон в ряду много больше, чем для толстых волокон.

3. ВЫВОДЫ

Расчитано осаждение наночастиц из стокового (ползущего) потока в модельном фильтре из монодисперсных нановолокон, перпендикулярных потоку, с учетом эффекта скольжения газа на волокнах. На основе численного решения уравнений Стокса с граничным условием скольжения на волокнах найдены поле скоростей газа вблизи нановолокон и сила сопротивления волокон потоку в фильтрах с упорядоченной структурой и с пористостью, соответствующей пористости реальных фильтров. Показано, что расчетные значения скорости потока при промежуточных числах Кнудсена, в отличие от силы сопротивления во-

локна, близки к данным расчетов в рамках более строго подхода в рамках кинетической теории газов, основанного на решении уравнения Больцмана в БГК-приближении [25, 28]. Это совпадение позволило использовать полученное стоковое поле течения со скольжением для расчета осаждения частиц. При этом формула для силы гидродинамического сопротивления нановолокон при промежуточных числах Кнудсена была получена линейной экстраполяцией значений F , рассчитанных в континуальном приближении с граничным условием скольжения газа (следуя подходу, предложенному в [1]). На основе полученного поля течения рассчитано осаждение точечных частиц на нановолокна при числах Пекле $Pe = 0.1-1000$ в интервале чисел Кнудсена $Kn = 0-1$. Показано, что с ростом числа Кнудсена изменяется зависимость диффузионного коэффициента захвата частиц волокном от числа Пекле $\eta \sim Pe^{-m}$ (показатель степени изменяется от $m = 2/3$ при $Kn = 0$ до $m = 1/2$ при $Kn \geq 1$). По результатам расчетов построены аппроксимационные формулы для коэффициента захвата в зависимости от Pe и Kn для разных значений a/h . Показано, что в области малых чисел Пекле ($Pe \leq 1$) коэффициент захвата практически не зависит от Kn , а при $Pe \sim 1$ близок к оценкам по существующим аналитическим формулам.

Совместный учет собственного размера частиц (эффекта зацепления), их инерции, влияния ван-дер-ваальсовых сил и эффекта скольжения газа на осаждение неточечных частиц на нановолокна, а также оценки величины радиуса наиболее проникающих частиц r^* будут даны в следующих сообщениях.

ПРИЛОЖЕНИЕ

По результатам численного моделирования осаждения точечных наночастиц из поперечного стокового потока со скольжением в ряду параллельных волокон построены многопараметрические аппроксимации для коэффициента захвата частиц волокном в зависимости от Pe , Kn , и a/h .

Приведем в качестве примера аппроксимационные формулы, применимые в широком интервале значений числа Пекле, $Pe = 0.1-1000$, для $a/h = 0.2$ и двух значений числа Кнудсена.

Для $Kn = 0$

$$\eta = 5.0756 - 2.7986Pe \exp(-0.2997Pe)$$

в интервале $Pe = 0.1-1$,

$$\eta = 1.1174 - 5.8085Pe^{-1/3} + 12.841Pe^{-2/3} - 5.1377Pe^{-1}, \quad Pe = 1-10,$$

$$\eta = 2.8462\text{Pe}^{-2/3} + 0.5673\text{Pe}^{-1},$$

$$\text{Pe} = 10-1000.$$

Для $\text{Kn} = 1$

$$\eta = 5.0669 - 2.713\text{Pe} \exp(-0.3026\text{Pe})$$

в интервале $\text{Pe} = 0.1-1$,

$$\eta = 1.1183 - 5.4753\text{Pe}^{-1/3} + 12.4719\text{Pe}^{-2/3} -$$

$$- 5.0436\text{Pe}^{-1}, \text{Pe} = 1-10,$$

$$\eta = 1.6646\text{Pe}^{-1/2} + 2.335\text{Pe}^{-1},$$

$$\text{Pe} = 10-1000.$$

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана НИЦ “Курчатовский институт”
(приказ № 1807 от 14.08.2019).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kirsch A.A., Stechkina I.B.* // Fundamentals of Aerosol Science / Ed. by Shaw D.T. N.Y.: Wiley-Interscience, 1978. Ch. 4. P. 165.
2. *Advances in Aerosol Filtration* // Spurny K.R., Ed. Boca Raton: CRC Press, 1998.
3. *Фукс Н.А.* // Химическая промышленность. 1978. № 11. С. 688.
4. *Choi H.Y., Kumita M., Seto T., Inui Y., Bao L., Fujimoto T., Otani Y.* // J. Aerosol Sci. 2017. V. 114. P. 244.
5. *Leong W.W-F.* // Aerosol Sci. Technol. 2009. V. 43. P. 1174.
6. *Натансон Г.Л.* // Докл. АН СССР. 1957. Т. 112. С. 100.
7. *Стечкина И.Б.* // Докл. АН СССР. 1966. Т. 167. С. 1327.
8. *Kirsch A.A., Chechuev P.V.* // Aerosol Sci. Technol. 1985. V. 4. P. 11.
9. *Roldughin V.I., Kirsch A.A.* // J. Aerosol Sci. 1995. Suppl. 1. V. 26. P. 731.
10. *Черняков А.Л., Кириш А.А., Ролдугин В.И., Стечкина И.Б.* // Коллоид. журн. 2000. Т. 62. С. 547.
11. *Кириш В.А., Кириш А.А.* // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. С. 432.
12. *Kirsch V.A., Kirsch A.A.* // Aerosols – Science and Technology. Ed. by *Agranovski I.* Weinheim: Wiley-VCH, 2010. P. 283.
13. *Кириш В.А.* // Журн. физ. хим. 2005. Т. 79. С. 2292.
14. *Fujikawa H.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1956. V. 11. P. 558.
15. *Miyagi T.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1959. V. 13. P. 493.
16. *Kuwabara S.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1959. V. 14. P. 527.
17. *Kirsch A.A., Fuchs N.A.* // Ann. Occup. Hyg. 1967. V. 10. P. 7.
18. *Kirsch A.A., Fuchs N.A.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1967. V. 22. P. 1251.
19. *Головин А.М., Лопатин В.А.* // ПМТФ. 1969. № 2. С. 99.
20. *Langmuir I.* // Report on Smokes and Filters. Section I. U.S. Office of Scientific Research and Development. 1942. no. 865. Pt. IV.
21. *Натансон Г.Л.* // Коллоид. журн. 1962. Т. 26. С. 52.
22. *Pich J.* // Ann. Occup. Hyg. 1966. V. 9. P. 23.
23. *Kirsch A.A., Stechkina I.B., Fuchs N.A.* // J. Colloid Interface Sci. 1971. V. 37. P. 458.
24. *Albertoni S., Cercignani C., Gotusso L.* // Phys. Fluids. 1963. V. 6. P. 993.
25. *Ролдугин В.И., Кириш А.А., Емельяненко А.М.* // Коллоид. журн. 1999. Т. 61. С. 530.
26. *Kirsch A.A., Stechkina I.B., Fuchs N.A.* // J. Aerosol Sci. 1973. V. 4. P. 287.
27. *Chmielewski R.D., Goren S.L.* // Environ. Sci. Technol. 1972. V. 6. P. 1101.
28. *Ролдугин В.И., Кириш А.А.* // Коллоид. журн. 2001. Т. 63. С. 679.
29. *Кириш В.А.* // Коллоид. журн. 2004. Т. 66. С. 352.
30. *Ландау Л.Д., Лифшиц И.М.* Теоретическая физика. Т. 6. Гидродинамика. Издание 4-е, М.: Наука, 1988.
31. *Левич В.Г.* Физико-химическая гидродинамика. М.: ГИФМЛ, 1959.
32. *Кириш В.А.* // Коллоид. журн. 2003. Т. 65. С. 795.
33. *Ушакова Е.Н., Козлов В.И., Петрянов И.В.* // Коллоид. журн. 1973. Т. 35. С. 388.
34. *Kim H.B., Lee W.J., Choi S.C., Lee K.E., Lee M.N.* // Aerosol Sci. Technol. 2021. V. 55. P. 154.
35. *Kirsch A.A., Stechkina I.B.* // J. Colloid Interface Sci. 1973. V. 43. P. 10.

УДК 577.11:+544.777

СВОЙСТВА ГИДРОКОЛЛОИДОВ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ ПРИ СОРБЦИОННОМ СВЯЗЫВАНИИ ПАПАИНА

© 2021 г. С. А. Кокшаров¹, С. В. Алеева¹*, О. В. Лепилова¹,
Г. Е. Кричевский², Ю. С. Фидоровская³

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,
Академическая ул., 1, Иваново, 153045 Россия

²ООО “НПО Текстильпрогресс Инженерной Академии”,
ул. Павловская, 21, Москва, 115093 Россия

³ООО “Колетекс”, ул. Павловская, 21, Москва, 115093 Россия

*e-mail: sva@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 15.07.2021 г.

После доработки 03.08.2021 г.

Принята к публикации 06.08.2021 г.

Исследованы закономерности адсорбционной иммобилизации папаина сильно- и слабокислыми коллоидными растворами альгината натрия при низкоскоростном режиме перемешивания для обоснования условий получения биополимерных покрытий для очищения и заживления ран. Состояние дисперсной фазы оценено с применением методов электронной сканирующей микроскопии и динамического рассеяния света. Сравнение характеристик вязкого течения растворов проведено в рамках модели Оствальда–де Ваала. Описание сорбционного равновесия с помощью модели Ленгмюра позволило определить термодинамические характеристики взаимодействия и вероятный механизм сорбционного связывания энзима в структуре полимера, который согласуется с результатами анализа ИК-спектров.

DOI: 10.31857/S0023291221060070

ВВЕДЕНИЕ

Альгинат натрия и спустя 140 лет после его открытия британским химиком Стенфордом (E.C.C. Stanford) является широко востребованным водорастворимым биополимерным продуктом, мировое производство которого в 2018 г. превысило 38 тыс. тонн [1]. Высокая способность к загущению и структурированию растворов, стабилизации эмульсий, дисперсий и пен, влагоудерживающие и клеящие свойства обуславливают применение данного полисахарида не только в традиционных сферах пищевой и косметической индустрии, в текстильной и типографской печати, но и в интенсивно развивающихся направлениях биотехнологии и медицины, аддитивных технологий [2–4].

Безвредность, биосовместимость и биодegradуемость альгината натрия в сочетании с выраженной физиологической активностью являются базовыми благоприятными свойствами для его использования в фармацевтике и лечебной практике. А свойственная альгинатам легкость гелеобразования, способность к формированию полиэлектролитных комплексов и покрытий, а также 3D-шитых структур с регулируемой упруго-

стью и диффузионной проницаемостью лежат в основе все возрастающего числа технических воплощений, анализу которых посвящены обзоры [5–10].

Однако в большинстве литературных источников основное внимание уделяется исследованию физиологической активности создаваемых биополимерных объектов и терапевтической эффективности их применения. При этом характер взаимодействий, структурная организация и свойства таких систем освещаются недостаточно, либо требуют уточнений.

Актуальной и постоянно совершенствующейся областью биомедицинского использования альгинатов являются ранозаживляющие покрытия [11–14]. В этом случае свойства биополимерных композиций должны быть адаптированы к разнообразию форм материалов, подходящих для лечения ран разной этиологии, включая гидроколлоиды, гелевые повязки, пленки и мембраны, волокнистые композиты и текстильные салфетки. Наряду с выполнением функций по обеспечению атрауматичного воздействия и уменьшения бактериального инфицирования ран, общих для всех перечисленных форм лечебных материалов, био-

полимерные компоненты могут способствовать достижению противоположных эффектов. Например, благодаря различию структурной организации альгината и смесевые композиции на их основе могут способствовать осушению раны, поглощению избытка раневой жидкости, либо увлажнять и поддерживать физиологическую влажность среды. Биополимер может извлекать из раны метаболиты, продукты распада тканей и выделений, либо регулировать выход в рану биологически активных веществ и лекарственных препаратов. При этом изменение свойств биополимерных покрытий позволяет оперативно изменять и их функции на разных стадиях ранозаживления.

Особые задачи связаны с обеспечением противовоспалительного и очищающего действия ранозаживляющих покрытий за счет введения протеолитических ферментных препаратов [15–17]. Известно, что некролитическое действие протеаз при непосредственном внесении в рану продолжается не более 30 мин [18]. Активно исследуются возможности повышения стабильности ферментов с применением известных методов их иммобилизации природными биополимерами [19, 20]. Наиболее часто практикуемым вариантом иммобилизации является метод включения, который предполагает создание пространственных ограничений, накладываемых трехмерной структурой полимера без взаимодействия с молекулами фермента. При этом сшитые полимерные матрицы могут создавать помехи и для диффузионного проникновения субстрата, а если им является высокомолекулярное соединение (белок или полипептид), то этот метод считается малоприменимым [21]. Ковалентное связывание обеспечивает наиболее высокую устойчивость фермента, но требует особых мер предупреждения необратимых изменений структуры биокатализатора и защиты его активного центра. Адсорбционная иммобилизация является наиболее простым методом, но приводит к наименьшему выходу связанного фермента.

Относительно механизма иммобилизации ферментов альгинатами у исследователей нет единой точки зрения. Отмечается, что несшитый гидроколлоид альгината натрия обеспечивает адсорбцию ферментного препарата — Протеазы С — за счет слабых водородных и координационных связей [17]. Для ковалентного связывания папаина и трипсина необходима модификация биополимера, например, глутаровым альдегидом, активная карбонильная группа которого взаимодействует с аминокислотной группой молекулы фермента [22]. Авторы [23] на основании данных ИК-спектроскопии и электронной микроскопии утверждают о химической сшивке папаина в гранулах альгината, хотя общепризнанным является образование ковалентной связи между amino- и

карбоксильными группами лишь при взаимодействии аминокислот. Однако аналогичные сведения есть и о возможности ковалентных взаимодействий между хитозаном и пектином [24]. Тем не менее, более распространенным является мнение, что ассоциация альгинатных цепей и белковых молекул происходит, главным образом, за счет электростатических взаимодействий между противоположно заряженными группами полипептидной цепи и макромолекул полисахаридов [25, 26].

Требуют уточнения также и несогласующиеся данные о влиянии иммобилизованного фермента на свойства гидроколлоидов альгината натрия. Авторы [27] наблюдали снижение характеристической вязкости и гидродинамического размера частиц альгината в присутствии папаина, что объясняют нейтрализацией отрицательного заряда карбокисльных групп полимера и уменьшением межцепных сил отталкивания. Вместе с тем для получаемых электростатической сборкой стабильных коллоидных систем альгината с протеолитическим ферментом лизоцимом зафиксировано увеличение размера наночастиц [28], причем в случае полимера с более высокой молекулярной массой этот эффект усиливается. При этом целесообразно учитывать сведения о том, что, участвуя в межчастичных взаимодействиях, макромолекулы альгината могут сохранять исходную конформацию статистического клубка или фиксироваться в развернутой форме, делая доступными внутренние реакционные центры [29, 30].

Настоящая работа направлена на прояснение указанных выше вопросов и развитие существующих представлений о состоянии и взаимодействиях в биополимерных системах на альгинатной основе, содержащих протеолитические ферменты, для решения комплекса научно-практических задач по усовершенствованию материалов для лечения гнойных ран. Основываясь на многолетнем практическом опыте создания биополимерных лечебных депо-композиций для использования в различных областях медицины [31, 32], можно считать наиболее оправданным выбор несшитого альгината натрия в качестве полимерной матрицы. Сохранение текучести гидроколлоида и обеспечение его сорбционных свойств даст возможность рационального распределения активного вещества (фермента) в фазе раневой повязки и на поврежденном участке тела для одновременного расщепления полипептидных веществ гнойного экссудата и эффективного их отведения из очага поражения.

Выбор папаина обусловлен тем, что латекс папайи (*Carica papaya*) является известным средством для лечения различных кожных заболеваний, в том числе для заживления ран и ожогов [33]. При анализе поведения папаина в растворах

альгината натрия предполагается учесть особенности расположения в макромолекуле реакционноспособных аминокрупп.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

Использовался промышленный препарат альгината натрия (производитель ООО “Архангельский водорослевый комбинат”) с содержанием основного вещества 83.0%. Степень полимеризации альгината оценена по данным о характеристической вязкости, определенной экстраполяционным методом из концентрационных зависимостей приведенной вязкости. Измерения проводили на вискозиметре Уббелодде с диаметром капилляра 0.82 мм при температуре 25°C; фоновый электролит – 0.1 М раствор хлорида натрия. Величина средневязкостной молекулярной массы составляет 202.0 кДа; степень полимеризации – 1020.

Альгиновая кислота (Acros Organics, Бельгия) получена из морских водорослей *Macrocystis pyrifera* и содержит 91.0% основного вещества с молекулярной массой 207.6 кДа.

Папаин (Tauga Shanghai Co., Ltd., Китай) является ферментом цистеиновой протеазы (ЕС 3.4.22.2), присутствующим в папайе. Его молекулярная масса 23.4 кДа. Кинематическая вязкость 4%-ных растворов папаина оценена методом капиллярной вискозиметрии и в интервале значений рН 2–8 составляет 1.04–1.07 мм²/с, т.е. сопоставима с вязкостью фонового электролита в гидроколлоидах альгината натрия.

Гидроколлоиды получали растворением полисахаридов при 25°C при скорости вращения якорной мешалки 10 об./мин; перемешивание вели в течение 20 мин. Их кислотно-основные свойства в интервале рН 5–8 регулировали с помощью фосфатных буферных растворов, рН 2 задавали с помощью 0.5 N раствора HCl. Двухкомпонентные гидроколлоиды получали введением навески папаина в раствор полисахарида, перемешиваемый со скоростью вращения мешалки 10 об./мин при 25°C в течение не менее 20 мин для достижения концентрационного равновесия.

Пленки из коллоидных растворов индивидуальных компонентов и их смесей формировали методом полива на тефлоновых шаблонах с сушилкой на воздухе. Образцы для исследования в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) получали, равномерно распределяя каплю раствора на предметном стекле и высушивая ее сначала на воздухе при комнатной температуре, а затем при 30°C и остаточном давлении 3 мПа.

Аппаратура и методы исследований

СЭМ-изображения дисперсной фазы гидроколлоидов получены в микроскопе Quattro S (Thermo Fisher Scientific, Нидерланды).

Измерение размера частиц в гидрозолях осуществляли методом динамического рассеяния света на приборе Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd., Англия). В качестве источника излучения используется He–Ne-лазер с длиной волны $\lambda = 632.8$ нм и мощностью 4 мВт. В качестве приемника используется лавинный фотумножитель с квантовой эффективностью более 50% при $\lambda = 633$ нм. Время накопления сигнала в серии из трех измерений составляло 20 мин. Анализ результатов измерений осуществлялся автоматизированной программой на базе решения интегрального уравнения Фредгольма I рода с экспоненциальным ядром для нормированной корреляционной функции [34]. В настройках программы обработки результатов внесены изменения [35] для исследования полидисперсных систем.

Реологические исследования проведены с использованием ротационного вискозиметра Реотест-2 с рабочим узлом “цилиндр в цилиндре” при 25 ± 0.5 °C в диапазоне скоростей сдвига $0.167\text{--}1.3 \times 10^3$ с⁻¹.

Сорбционное равновесие в системе пленка альгината натрия/водный раствор папаина исследовали аналогично [36] в статических условиях методом переменных концентраций фермента в интервале $C_0 = (0.5\text{--}2.2) \times 10^{-3}$ моль/мл при температуре 25, 30 и 35°C с точностью термостатирования ± 0.2 °C. Время установления равновесия в системе было определено из предварительного кинетического эксперимента и составило 60 мин. Сорбцию фермента осуществляли из растворов с величиной рН 2 или 6.

Для оценки остаточной концентрации папаина в растворе C_e из приповерхностной фазы раствора на анализ отбирали 1 мл жидкости. Содержание фермента в растворе определяли по величине оптической плотности окрашенного комплекса с биуретовым реактивом при длине волны 540 нм [37] с применением спектрофотометра UNICO 2800, используя предварительно построенную градуировочную зависимость. Равновесную сорбционную емкость сорбента q_e рассчитывали с учетом соотношения объема раствора фермента V и массы полимерной пленки m : $q_e = (C_0 - C_e)V/m$.

ИК-спектроскопические исследования проведены на фурье-спектрометре Vertex 80v (Bruker). Образцы пленок, сформированных из индивидуальных или двухкомпонентных гидроколлоидов, после механического размола просеивали через сито с размером ячеек 1 мм и подвергали глубоко-

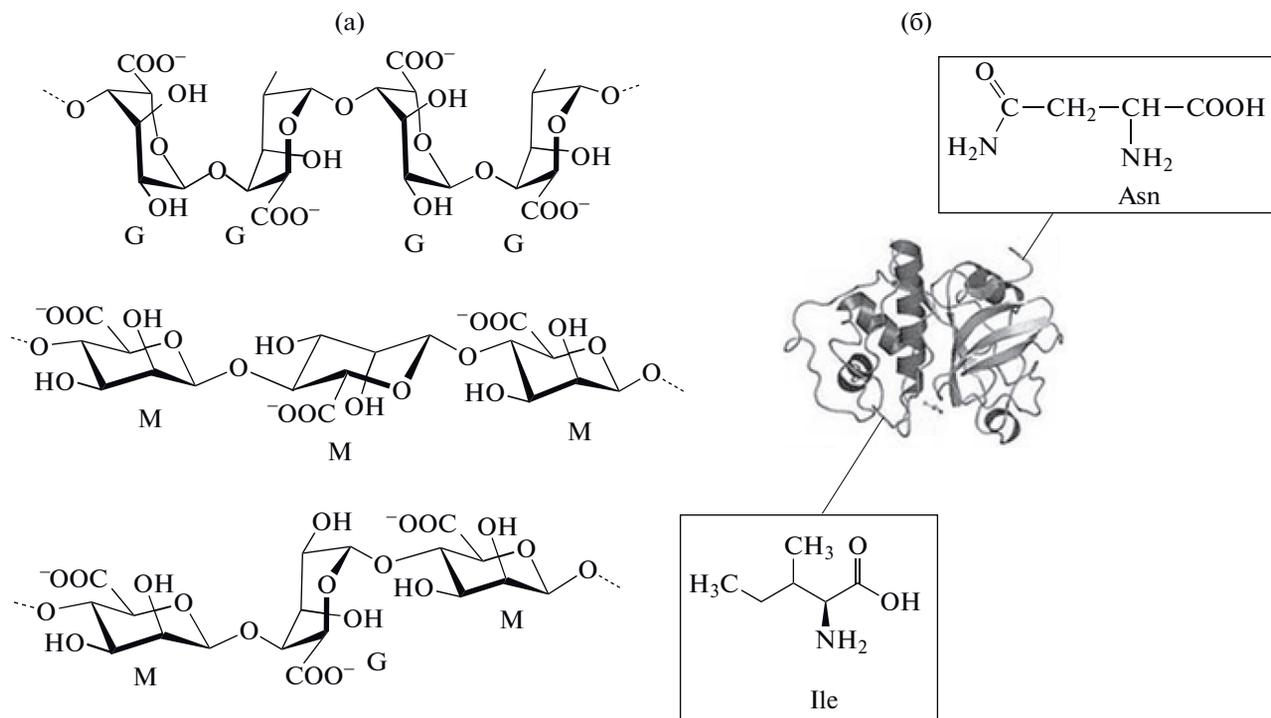


Рис. 1. Блочная структура альгината натрия (а) и концевые аминокислоты в глобуле папаина (б): М и G – остатки маннуроновой и гулурановой кислот, Asn и Ile – аспарагин и изолейцин.

му обезвоживанию в условиях вакуумной сушки при давлении 66.5 мПа. Затем прессовали таблетки из смеси биополимерного материала и порошка КВг в соотношении 2 : 300. Колебательные спектры записаны в режиме пропускания в диапазоне частот 400–4000 см⁻¹ с разрешением 2 см⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В водных растворах альгината натрия в отсутствие сшивающих агентов при нейтральных и слабокислых значениях pH термодинамически выгодным состоянием гидратированных макромолекул является конформация статистического клубка [29, 38]. Этому способствует обилие изломов в цепи основных валентных связей между звеньями β-D-маннуроновой и α-L-гулурановой кислот (рис. 1а).

Большое количество диссоциированных карбоксильных групп обуславливает высокую плотность отрицательного заряда на поверхности частиц, что предопределяет взаимное отталкивание и обособленность макромолекул, невозможность формирования ими единой трехмерной сетки даже при высоких концентрациях полимера. Если растворение альгината проводится при гидродинамическом воздействии низкой интенсивности, макромолекулярные клубки можно зарегистрировать на СЭМ-изображениях полимера после высушивания тонкой пленки раствора непосред-

ственно на предметных стеклах для микроскопа (рис. 2).

Форма частиц папаина также близка к сферической, поскольку этот фермент относится к группе глобулярных белков. Его молекула (рис. 1б) представляет собой объединенные одной полипептидной цепью два домена, между которыми расположен активный центр.

Глобулы папаина много меньше макромолекул альгината, их невозможно увидеть в СЭМ. Молекулярная масса фермента (23.4 кДа) почти на порядок меньше молекулярной массы исследуемого образца альгината (202 кДа), которую рассчитывали по данным определения характеристической вязкости методом капиллярной вискозиметрии. Кроме того, глобула плотнее макромолекулярного клубка полисахарида, поскольку четвертичная структура фермента стабилизирована межцепными ковалентными связями.

Анализ размера частиц в гидрозоле альгината натрия и папаина

Оценка коллоидного состояния биополимеров проведена в сильно разбавленных растворах для обеспечения необходимого уровня их оптической прозрачности. Тем не менее, даже при концентрации альгината 0.06 мас. % и папаина 0.04 мас. % удельное количество их частиц измеряется колоссальными значениями: 1.78×10^{15} и

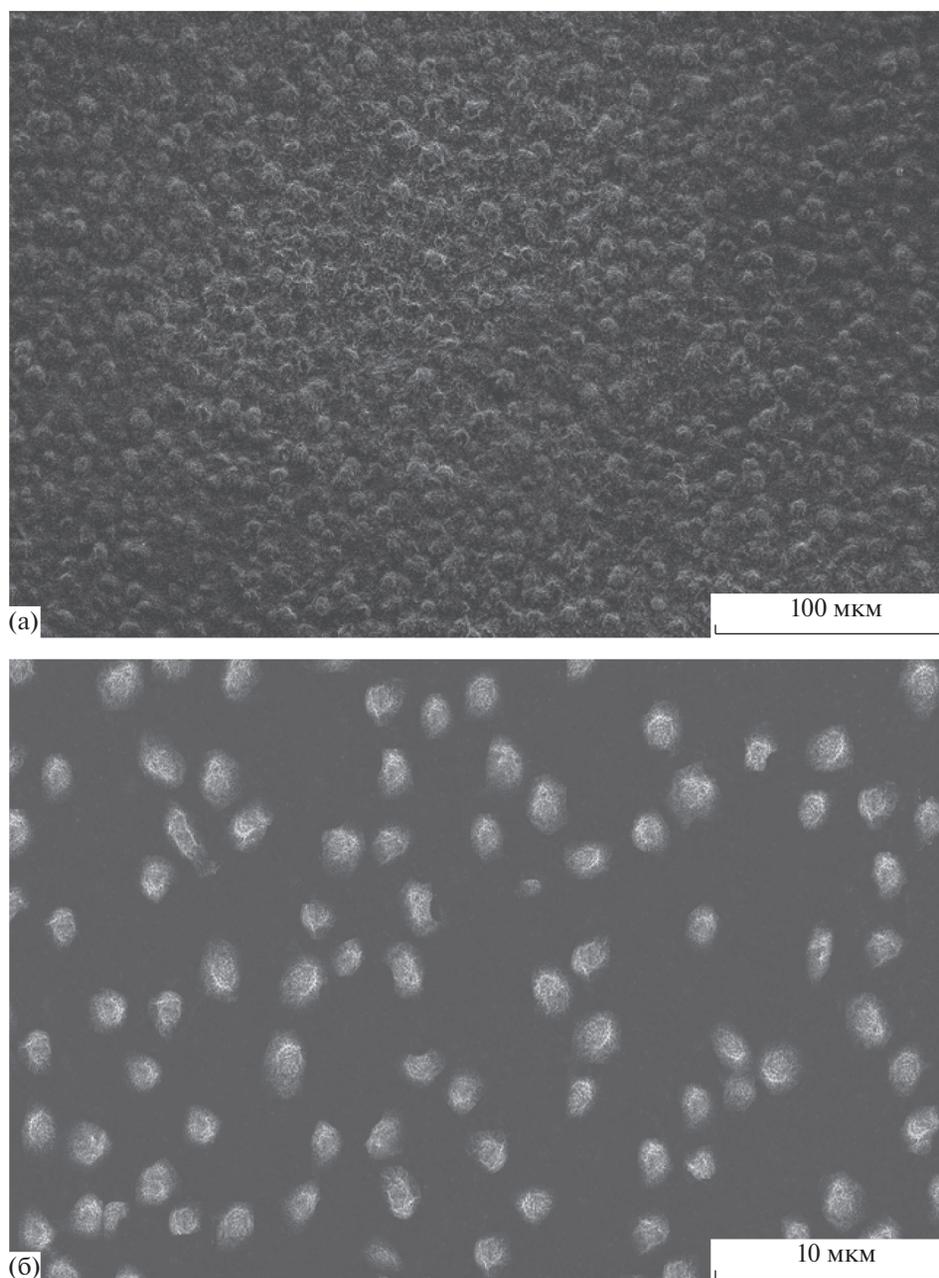


Рис. 2. СЭМ-изображения дисперсной фазы растворов альгината натрия с концентрацией 6 (а) и 0.06 мас. % (б) при увеличении $\times 1000$ и $\times 10000$ соответственно.

$1.03 \times 10^{17} \text{ мл}^{-1}$ соответственно. Этого достаточно для обнаружения их взаимодействия.

Для гидрозоля папаина получена мономодальная зависимость распределения числа частиц по размеру с малой шириной пика (кривая 1 на рис. 3а), что свидетельствует о полном переходе фермента в мономолекулярное состояние. Пик практически симметричен, т.е. форма глобулы полипептида близка к сферической. Мода приходится на величину гидродинамического радиуса частиц $r = 4.36 \text{ нм}$.

Распределение числа частиц альгината по размеру является бимодальным (кривая 2 на рис. 3а), что обусловлено присутствием в препарате макромолекул с различающейся степенью полимеризации. Этот фактор, по-видимому, проявляется также в увеличении ширины как основного пика, так и “шлейфа” (второго пика), отвечающего крупным частицам, по сравнению с распределением по размеру частиц папаина. Сопоставление представленных в табл. 1 пиковых значений среднего размера частиц альгината и параметров соот-

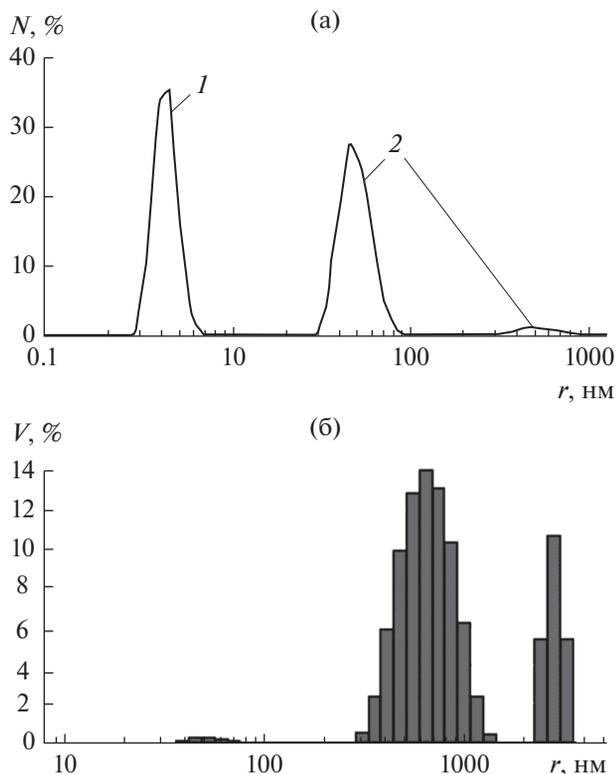


Рис. 3. Распределение относительного числа частиц (N) по размеру в растворах папаина (1) и альгината натрия (2) при pH 6 (а) и относительного объема дисперсной фазы (V) в гидроколлоиде альгината натрия (б).

ветствующих мод демонстрирует асимметрию обоих пиков (со смещением верхних границ диапазонов размеров в область больших значений). Возможно, это связано с отклонениями формы клубка макромолекулы от сферической и неоднородной степенью его прозрачности при попадании лазерного луча.

При анализе данных динамического рассеяния света для двухкомпонентной системы альги-

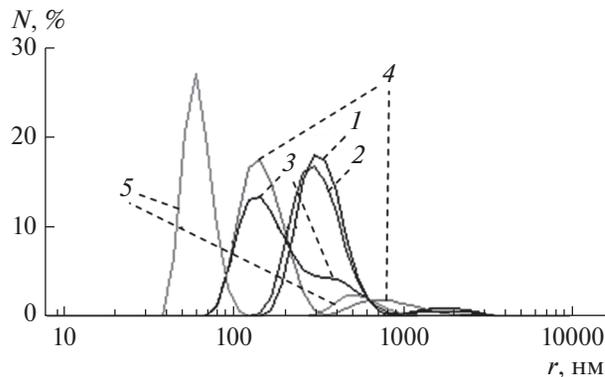


Рис. 4. Распределение относительного числа частиц (N) по размеру в гидроколлоидах альгинат–папаин при соотношении компонентов 0.06 : 0.04 мас. % и разных значениях pH: 1 – 5, 2 – 6, 3 – 7, 4 – 8, 5 – 2.

нат–папаин (рис. 4) следует отметить исчезновение пика, соответствующего ферменту. По-видимому, это обусловлено не экранированием мелких частиц папаина более крупными частицами полимера, а взаимодействием между папаином и альгинатом и их объединением, что подтверждено в дальнейших экспериментах.

Наблюдаемые различия в смещении пиков по шкале размеров при варьировании pH двухкомпонентной системы свидетельствуют, что характер взаимодействий в существенной степени зависит от кислотно-основных свойств среды. Анализ совместного поведения биополимеров в сильноокислой среде показал, что небольшой рост размера частиц имеет место и при подавлении диссоциации карбоксильных групп альгината. Величина смещения основной моды соизмерима с размерами связываемых частиц фермента (табл. 1). Адсорбционный слой папаина на частицах альгината формируется в данных условиях, по-видимому, за счет водородных связей с участием электронодонорных и электроноакцепторных группировок, имеющих в молекулах обоих полимеров.

Таблица 1. Параметры распределений числа частиц по размеру в индивидуальных и смешанных гидроколлоидах

Образец	Параметры основного пика, нм			Параметры шлейфа, нм			
	ширина	среднее значение	мода	ширина	среднее значение	мода	
Папаин	3.25–5.85	4.55	4.36	–	–	–	
Альгинат Na	34–110	77	45.6	308–995	652	478	
Альгинат–папаин 0.06:0.04	pH 2	45.6–110	77.8	61.2	308–1152	730	553
	pH 5	171–742	457	308	860–3220	2040	1790
	pH 6	148–742	445	308	860–3220	2040	1790
	pH 7	82–308	195	148	356–3220	1788	478
	pH 8	82–308	195	148	356–2073	1215	742

Снижение поверхностного заряда частиц альгината способствует их ассоциации. Как следствие, верхняя граница диапазона размеров сдвигается вправо и для доминирующей фракции, и для шлейфа (фракции больших частиц).

В слабокислой среде размерные параметры возрастают многократно как для основного пика, так и для шлейфа крупных частиц. Значения основной моды при pH 5 и 6 превышают величину этого показателя для индивидуального раствора альгината почти в 7 раз.

При переходе к нейтральной среде и, далее, к слабощелочной прирост размерных параметров на регистрируемых распределениях заметно уменьшается, хотя в этих условиях достигается практически полная диссоциация карбоксильных групп альгината. Очевидно, проявляющаяся тенденция связана с изменениями степени протонирования аминокрупп в глобуле папаина.

Концевые фрагменты полипептидной цепи папаина, состоящей из 212 аминокислотных остатков, расположены в диаметрально противоположных частях глобулы (см. рис. 16). На N-конце молекулы аминокислотой является изолейцин (**Ile**), на C-конце — аспарагин (**Asn**). Ile присоединен к макромолекуле карбоксильной группой, Asn — аминокруппой, связанной с вторичным атомом углерода. При этом оба конца молекулы содержат аминокруппы, протонирование которых в кислой среде обеспечивает взаимодействие с диссоциированными карбоксильными группами альгината. Поскольку аминокруппы разнесены на разные стороны глобулы, фермент может одновременно реагировать с двумя частицами альгината, которые, в свою очередь, могут объединяться молекулами фермента в более крупные ассоциаты.

При переходе к мольному выражению концентрации биополимеров нетрудно определить, что на 1 структурную единицу полисахарида приходится 6 глобул фермента. Очевидно, что увеличение размера частиц в двухкомпонентных растворах при pH 5–8 невозможно объяснить только формированием поверхностного слоя молекул папаина на частицах альгината. Более вероятными являются процессы ассоциации с участием нескольких структурных субъединиц обоих компонентов.

Ранее мы продемонстрировали важность одновременного анализа гидрозоля исследуемых объектов на основании характеристик распределений по размеру частиц как их числа N , так и относительного объема дисперсной фазы V [39–42]. Применительно к исследуемой системе необходимость контроля распределения объема дисперсной фазы по размеру частиц обусловлена тем, что именно фракции крупных частиц могут оказывать наибольшее структурирующее влияние на гидроколлоид (с увеличением размера ча-

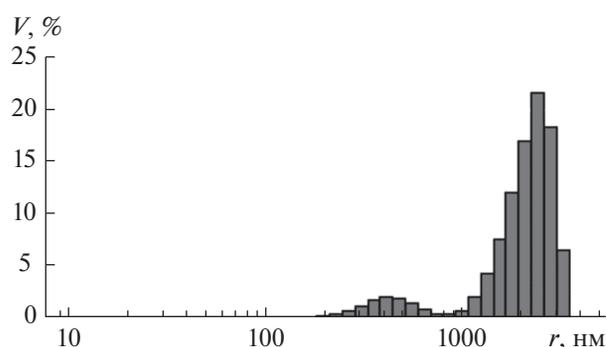


Рис. 5. Распределение относительного объема дисперсной фазы (V) по размеру частиц в бинарном гидроколлоиде альгината натрия и папаина при pH 5.

стиц в 10 раз их объем возрастает, как известно, на три десятичных порядка). Показательна трансформация распределения частиц двухкомпонентной системы альгинат–папаин по размеру в слабощелочной среде при переходе к данным об относительном объеме дисперсной фазы (рис. 5). Основной пик смещается в зону 1000–3500 нм. Мода попадает на значение гидродинамического радиуса 2400 нм. По-видимому, частицы именно этого размерного диапазона определяют реологические свойства гидроколлоида.

Вместе с тем эффективность протеолитического действия на белковые компоненты гнойного эксудата будет обеспечивать основная масса молекул папаина, взаимодействующих с многочисленными малыми частицами альгината с образованием небольших ассоциатов. Правомерно полагать, что это происходит аналогично “слиянию” частиц крупных фракций, наблюдаемому с помощью электронной микроскопии (рис. 6). При этом в системе с концентрацией альгината 0.03 мас. %, обеспечивающей 12-кратный мольный избыток фермента, вероятность множественных межмолекулярных контактов увеличивается и количество структурных единиц в ассоциатах возрастает (см. рис. 6б).

Следовательно, для максимального иницирования межчастичных взаимодействий в двухкомпонентной системе необходимо обеспечить перевод карбоксильных групп альгината в диссоциированное состояние, а аминокрупп папаина в протонированную форму. Выполнению первого условия способствуют смещение кислотно-основного равновесия в щелочную область pH, а для реализации второго предпочтительно использование кислой дисперсионной среды. Наиболее эффективный вариант, обеспечивающий максимальное число заряженных групп и активацию межчастичных взаимодействий, — получение двухкомпонентных гидроколлоидов с уровнем кислотности 5–6 ед. pH.

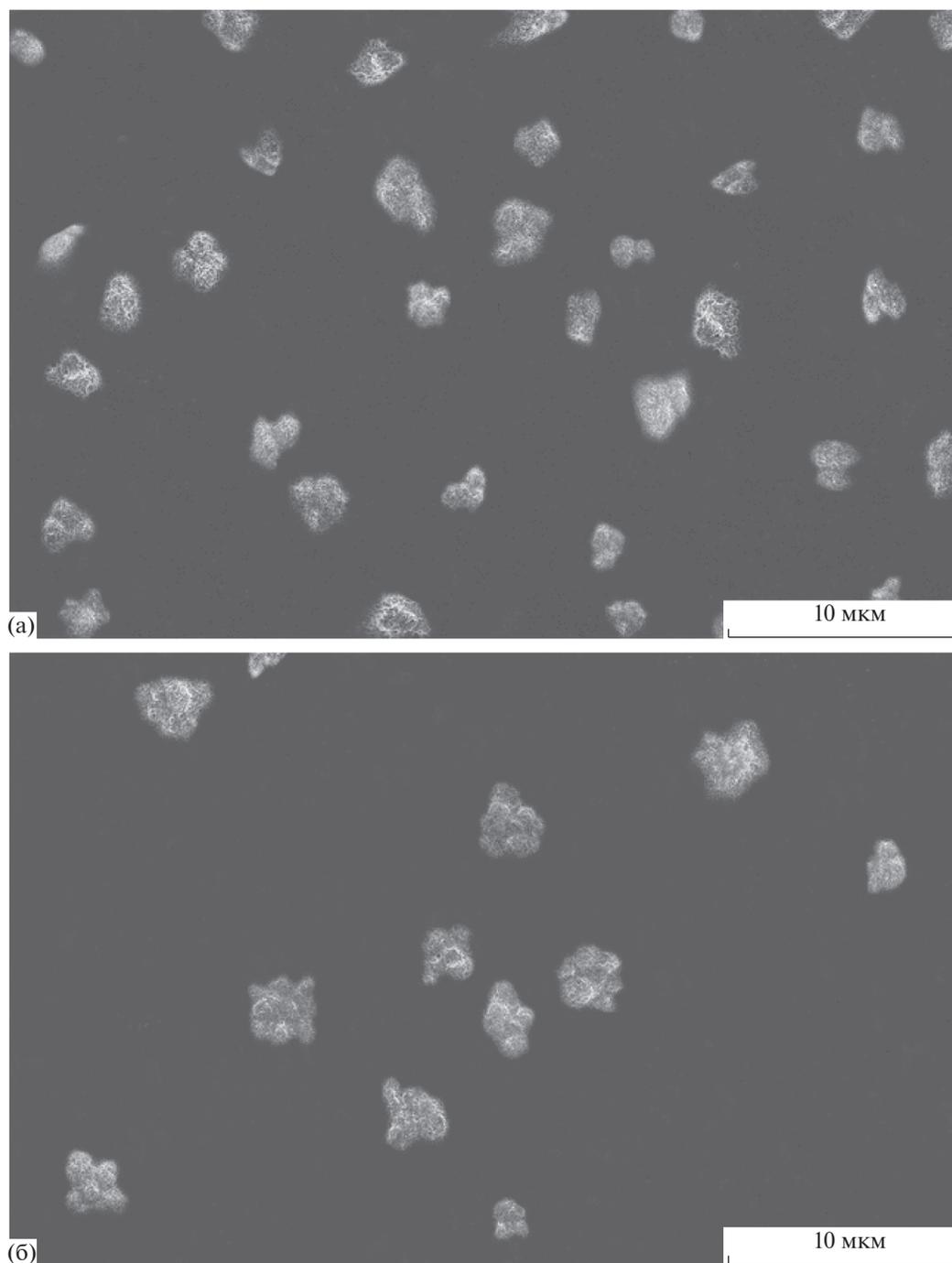


Рис. 6. СЭМ-изображения дисперсной фазы растворов альгинат–папаин в соотношениях 0.06 : 0.04 мас. % (а) и 0.03 : 0.04 мас. % (б); увеличение $\times 10000$.

Исследование реологических свойств гидроколлоидов

Введение папаина не вызывает принципиальных изменений в характере кривых течения гидроколлоидов альгината натрия, отражающих свойственное псевдопластичным жидкостям

уменьшение кажущейся (динамической) вязкости η с увеличением скорости сдвига $\dot{\gamma}$.

Вместе с тем весьма существенное повышение сопротивления вязкому течению в присутствии фермента (рис. 7а) свидетельствует о том, что глобулы папаина при их 6-кратном (кривая 1*) или 12-кратном (кривая 2*) мольном избытке не стали

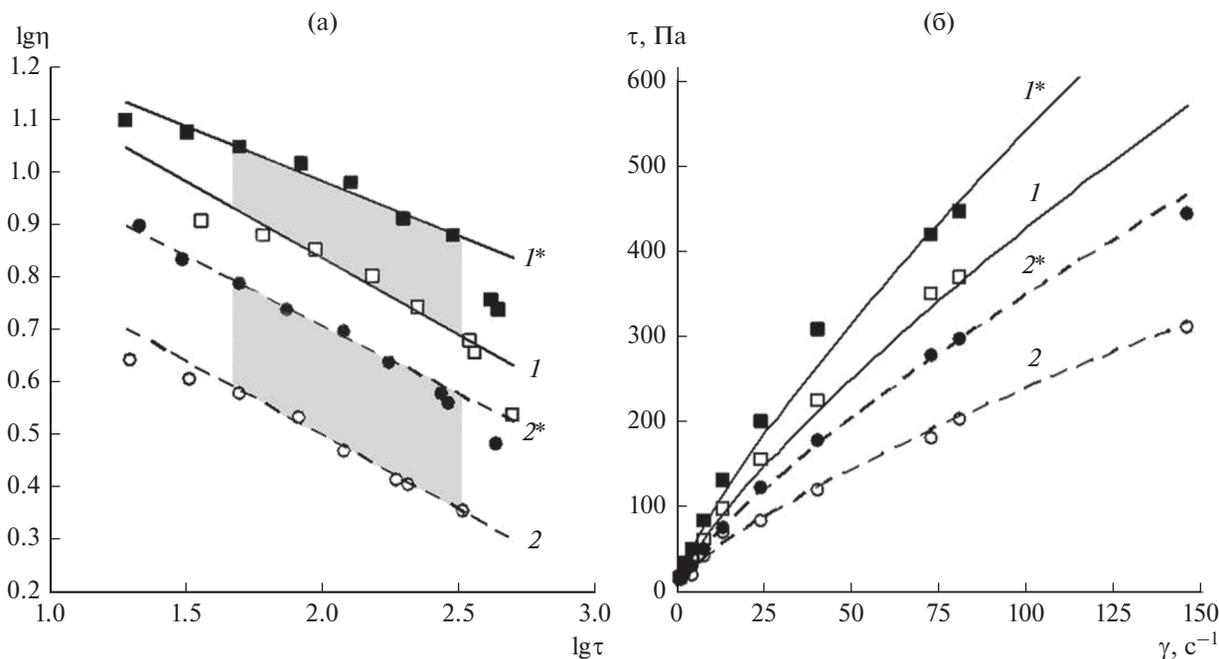


Рис. 7. Кривые течения гидроколлоидов при pH 6 (а) и их анализ в координатах модели Оствальда–де Ваале (б): I , I^* – 6 мас. % альгината натрия, 2 , 2^* – 3 мас. % альгината натрия; I^* , 2^* – смеси альгината с 4 мас. % папаина.

своеобразными элементами качения или скольжения, облегчающими формирование потока.

Совокупность экспериментальных данных (точки на рис. 7а) была аппроксимирована прямыми линиями, построенными по срединным участкам кривых течения, без учета конечных точек. Сравнение систем целесообразно проводить не только при одинаковом значении напряжения сдвига τ , но и в пределах прямолинейных участков зависимостей $\lg \eta = f(\lg \dot{\gamma})$. Закрашенные серым цветом на рис. 7а зоны сравнения соответствуют диапазону напряжения сдвига от 100 до 400 Па.

В указанном диапазоне значений τ для двухкомпонентных растворов наблюдается примерно одинаковое повышение динамической вязкости (табл. 2). При этом увеличение значения относительного прироста вязкости $\Delta \eta$ с 1.4 до 1.65 при повышении мольного избытка папаина в 2 раза

отражает весомость загущающего эффекта с введением фермента.

Сравнение исследуемых систем возможно путем анализа полученных данных с применением известных математических моделей, описывающих неньютоновское поведение растворов полимеров [43]. Наиболее широко применяемая модель Оствальда–де Ваале предполагает возможность описания кривых течения для разных видов жидкостей с помощью уравнения

$$\tau = k \dot{\gamma}^n,$$

где k – константа, называемая коэффициентом консистенции, n – индекс течения (показатель неньютоновского течения раствора).

Коэффициент k при постоянстве вида и размеров применяемой аппаратуры чувствительно реагирует на изменение степени структурированно-

Таблица 2. Влияние папаина на вязкость гидроколлоидов альгината натрия при pH 6

Концентрация, мас. %		Величина вязкости на границах зоны сравнения, Па с		Прирост вязкости на границах зоны сравнения, отн. ед.		Параметры модели Оствальда–де Ваале		
альгинат	папаин	η_{100}	η_{400}	$\Delta \eta_{100}$	$\Delta \eta_{400}$	k	n	R^2
6	0	7.04	4.58	1.42	1.35	12.5	0.765	0.9945
	4	9.98	6.18			15.3	0.774	0.9902
3	0	2.99	1.94	1.69	1.61	8.7	0.731	0.9776
	4	5.05	3.13			9.9	0.770	0.9995

сти раствора. Для исследуемых псевдопластичных систем неравенство $n < 1$ характеризует степень отклонения от ньютоновского течения и уровень усилий, необходимый для преобразования внутренней структуры полимера, распрямления (разворачивания) молекулярных цепей для вовлечения их в формирующийся поток жидкости.

Для определения указанных параметров кривые течения на рис. 7б были аппроксимированы степенным полиномом. Корректность примененной модели Оствальда—де Ваале демонстрируют высокие значения коэффициента детерминации R^2 (см. табл. 2). Близкие значения показателя n характеризуют принципиальную неизменность структуры загущающего полимера с проявлением двухкомпонентными системами тенденции к уменьшению отклонения от ньютоновского поведения, т.е. вовлечение макромолекул в поток облегчается.

Наблюдаемые изменения могут быть, по-видимому, объяснены эффектом одновременного “разматывания” нескольких макромолекулярных клубков, изначально связанных между собой, что облегчает их кооперированное встраивание в поток при заданной скорости сдвига. С данным предположением согласуется значимый прирост коэффициента k , характеризующий необходимость повышенных напряжений сдвига для возникновения и развития вязкого течения двухкомпонентных растворов.

Анализ изотерм сорбции папаина альгинатом натрия

Изучение сорбционного равновесия в системе раствор папаина/пленка альгината натрия и подбор модели для адекватного его описания проведены для определения величины энтальпии взаимодействия и вероятного механизма иммобилизации фермента в структуре полимера. Оценка термодинамических параметров сорбционного равновесия позволяет не только вскрыть природу взаимодействий в системе сорбат—сорбент, но и количественно проанализировать протекание сложного процесса сорбции с учетом изменяющегося состояния функциональных группировок полисахарида [44–46].

При иммобилизации фермента принципиальное значение может иметь степень диссоциации карбоксильных групп альгината (для остатков D-маннуроновой и α -L-гулууроновой кислот значения pK_a составляют соответственно 3.38 и 3.2). Исследования проводили при значениях pH раствора фермента, равных 2 и 6, обеспечивающих соответственно либо полное преобразование альгината натрия в недиссоциированную альгиновую кислоту, либо практически полную ионизацию карбоксильных групп. Величину равновес-

ной сорбции папаина (q_e) при варьируемой начальной его концентрации (C_0) определяли при температуре 25, 30 и 35°C (рис. 8а).

Для экспериментальных зависимостей $q_e = f(C_0)$ при pH 6 характерен традиционный вид изотермы адсорбции Ленгмюра. В области малой концентрации папаина в растворе наблюдается его интенсивная сорбция. При более высоких значениях C_0 система стремится к насыщению, когда вся поверхность адсорбирующих частиц альгината в структуре набухшей полимерной пленки покрывается слоем папаина.

При pH 2 торможения роста значений q_e по мере увеличения C_0 не наблюдается. Это может быть обусловлено как высокой обратимостью связывания молекул фермента на поверхности частиц альгината, так и возможностью их диффузии в макромолекулярные клубки этого полисахарида. Однако и пропорционального возрастания величины q_e с ростом C_0 также не происходит.

При увеличении C_0 возрастает не только количество сорбированного папаина, но и его равновесная остаточная концентрация в растворе C_e . Описание изотерм равновесной адсорбции в рамках модели Ленгмюра предполагает анализ изменения распределения сорбата между фазами как функции его возрастающей остаточной концентрации сорбата в фазе раствора: $C_e/q_e = f(C_e)$.

Высокая степень аппроксимации экспериментальных данных (рис. 8б) подтверждает применимость модели Ленгмюра для анализа адсорбционного равновесия в исследуемых системах. Наблюдаемое уменьшение показателя C_e/q_e с ростом температуры отражает повышение “степени полезного использования” папаина при проведении сорбции как в слабо-, так и в сильноокислой среде. Представленные зависимости описываются линейной формой уравнения Ленгмюра [47]

$$C_e/q_e = (K_L Q_m)^{-1} + C_e/Q_m$$

и позволяют графически определить значения предельной сорбционной емкости альгината при насыщении Q_m (ммоль/г) и константы адсорбционного равновесия K_L (л/моль). Величина Q_m соответствует котангенсу угла наклона прямой, а экстраполяция графика до $C_e = 0$ дает на оси ординат значение величины $(K_L Q_m)^{-1}$, необходимой для определения K_L .

Используя параметр K_L , можно рассчитать величину коэффициента K_D , который характеризует распределение фермента между раствором и альгинатной пленкой [48]: $K_D = K_L 1000 C_0$.

Значения параметра K_D позволяют определить величину энтальпии процесса адсорбции ΔH по уравнению изобары Вант-Гоффа:

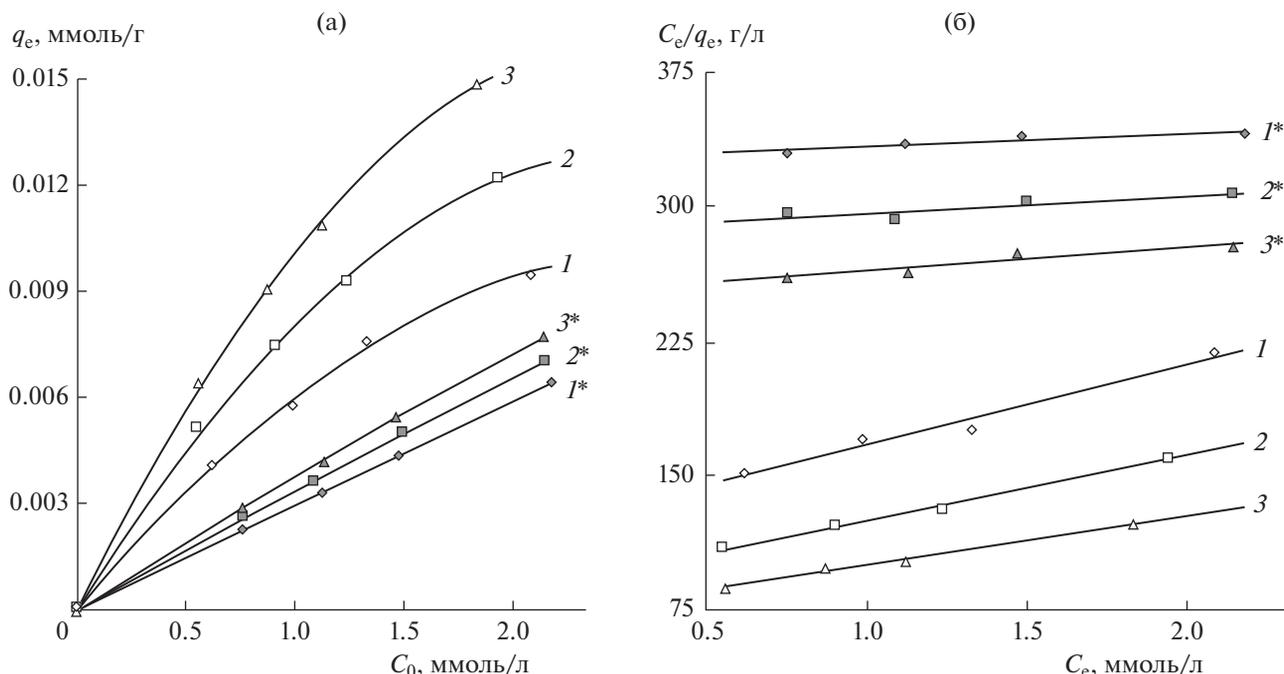


Рис. 8. Изотермы сорбции папаина альгинатом натрия (а) и их описание в координатах уравнения Ленгмюра (б) при рН 6 (1, 2, 3) и рН 2 (1*, 2*, 3*) и разных значениях температуры: 1, 1* – 25, 2, 2* – 30, 3, 3* – 35°С.

$$\ln K_D = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R},$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – температура, К.

Высокую степень аппроксимации результатов сорбционного эксперимента в координатах Аррениуса $\ln K_D = f(T^{-1})$ подтверждают полученные значения коэффициента детерминации R^2 для каждой группы расчетных параметров (табл. 3). Это обуславливает корректность графического определения значений теплового эффекта сорбции и расчета величин энтропии ΔS и свободной энергии Гиббса ΔG в соответствии с фундаментальными уравнениями термодинамики:

$$\Delta G = -RT \ln K_D, \quad \Delta G = \Delta H - T \Delta S.$$

Согласно существующей классификации сорбционных процессов по величине энтальпии [49], значения $-\Delta H > 100$ кДж/моль характеризуют необратимую хемосорбцию с образованием ковалентных связей. Диапазон значений $-\Delta H <$

< 100 кДж/моль отражает наличие неспецифических или специфических донорно-акцепторных взаимодействий. При этом энергия наименее сильных химических взаимодействий с образованием водородных связей составляет 8–30 кДж/моль [50, 51]. К этой категории следует отнести, в частности, взаимодействие папаина и альгината натрия в сильноокислой среде.

Взаимодействия в слабоокислой среде характеризуются более существенными изменениями внутренней энергии системы, которые, однако, не достигают уровня, соответствующего образованию ковалентных связей. Следовательно, в системе не происходит прочного связывания фермента, например, за счет реакции этерификации с участием карбоксильной группы полипептида. Вместе с тем энергетика электростатических взаимодействий за счет формирования нековалентной солевой связи между протонированными аминогруппами папаина и диссоциированными карбоксильными группами альгината достаточна велика и превосходит, например, энергетика

Таблица 3. Термодинамические параметры сорбции папаина пленками альгината натрия

рН	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(К моль)	ΔG , кДж/моль		
			298 К	303 К	308 К
6.0	–67.3	–133.0	–27.64	–26.97	–26.31
2.0	–24.0	2.3	–24.64	–24.65	–24.66

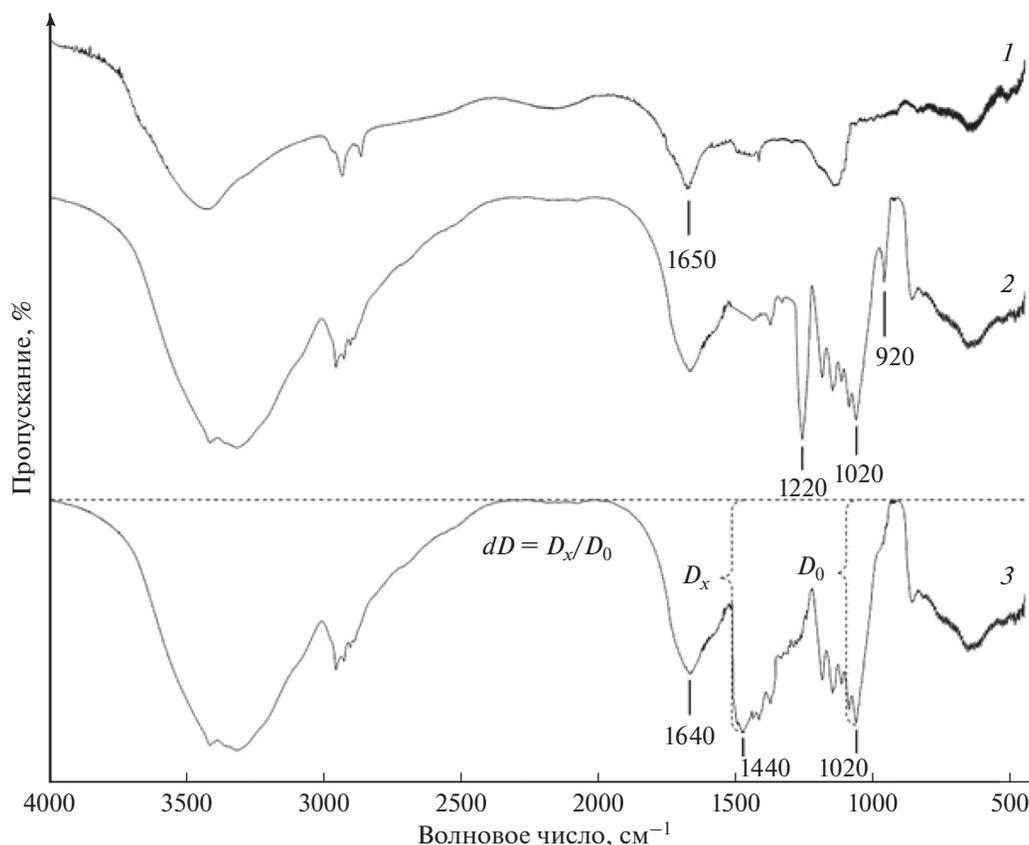


Рис. 9. ИК-спектры папаина (1), альгината натрия (2) и альгиновой кислоты (3).

специфических нековалентных взаимодействий между ароматическими соединениями за счет межмолекулярного перекрытия p -орбиталей в π -сопряженных системах бензольных колец. Энергия стэкинг-взаимодействий достигает 50 кДж/моль [52].

ИК-спектроскопия взаимодействий альгината натрия и папаина

Применение колебательной спектроскопии для оценки изменения состояния альгината и папаина в двухкомпонентных системах сопряжено с объективными сложностями. Оба полимера имеют сложные спектры (рис. 9) с наложением характеристических полос как в высокочастотном диапазоне валентных колебаний, так и в диапазоне “отпечатков пальцев”, где спектральный контур для каждого из веществ представляет собой сложно расшифровываемую суперпозицию деформационных колебаний в различных функциональных группах.

Тем не менее, в спектре альгината имеются полосы поглощения, которые при минимальном фоновом искажении чувствительно реагируют на присутствие папаина. Полоса ν_{C-O} при 1440 см^{-1}

обусловлена валентными колебаниями связи C–O в карбоксилах, связанных с Na^+ [53]. На спектре альгиновой кислоты такой полосы не наблюдается.

Количественная оценка изменений состояния альгината возможна благодаря наличию неперекрывающейся полосы ν_{C-C} при 1020 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям связи C–C в пиранозном цикле. При анализе полисахаридов данный пик принимается в качестве полосы внутреннего стандарта [54–56]. Оценку изменения интенсивности анализируемой полосы осуществляют по величине относительной оптической плотности dD , которая определяется как D_x/D_0 , т.е. как отношение значений оптической плотности данной полосы D_x и полосы внутреннего стандарта D_0 (см. рис. 9). Значения оптической плотности рассчитываются из соотношения $D = \lg I_0/I$, где I_0 и I – интенсивность соответственно падающего и прошедшего света с учетом положения базисной линии [45, 57].

Трансформация полосы ν_{C-O} при 1440 см^{-1} по мере увеличения содержания папаина в бинарной системе (рис. 10а) сопровождается прогрессирующим нарастанием поглощения при 1600 см^{-1} на фоне неизменной интенсивности полосы дефор-

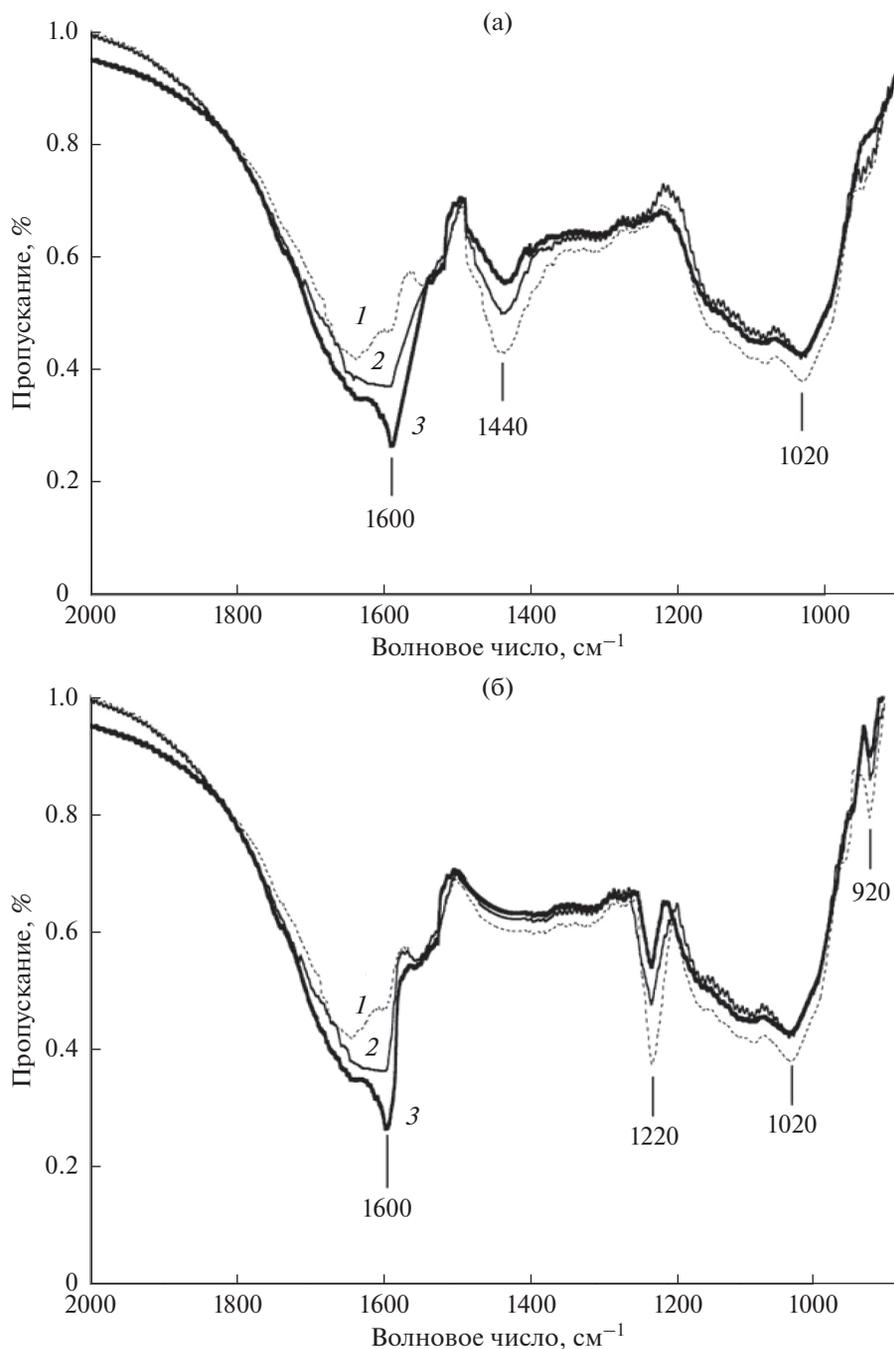


Рис. 10. Зона “отпечатка пальцев” на ИК-спектрах продуктов кристаллизации 6%-ных гидроколлоидов альгината натрия (а) и альгиновой кислоты (б) при разном содержании папаина: 1 – 2, 2 – 4, 3 – 6 мас. %.

мационных колебаний $\delta_{C=C}$ на частоте 1640 см^{-1} в карбоксильной группе альгината. Появление новой полосы, очевидно, обусловлено известным фактом bathochromного смещения полосы деформационных колебаний связи N–H в первичных аминах δ_{N-H} 1650 см^{-1} при протонировании и образовании солевой связи. Полоса δ_{N^+-H} при 1600 см^{-1} обнаружена также на спектрах бинарной смеси

папаина и альгиновой кислоты (рис. 10б). При этом наблюдается синхронное уменьшение интенсивности полос деформационных колебаний в незамещенных карбоксильных группах: δ_{O-H} при 920 см^{-1} и δ_{C-OH} при 1220 см^{-1} .

При оценке изменений интенсивности характеристических полос (табл. 4) изменения значений dD целесообразно сопоставлять только для каждой полосы индивидуально. Нет противоре-

Таблица 4. Интенсивность полос в ИК-спектрах альгината натрия и альгиновой кислоты при варьируемой концентрации папаина

Волновое число, см ⁻¹	Группа	Тип колебаний	Относительная оптическая плотность dD в спектрах образцов кристаллизованных гидроколлоидов с разной концентрацией папаина (мас. %)			
			0	2	4	6
альгинат натрия + папаин						
1440	карбоксильная группа	$\nu_{s(C-O_{Na})}$	1.12	0.98	0.85	0.71
1600	аминогруппа в ионном взаимодействии	δ_{N^+-H}	—	0.80	1.21	1.63
альгиновая кислота + папаин						
920	карбоксильная группа	$\delta_{(O-H)}$	0.30	0.24	0.19	0.13
1220	карбоксильная группа	$\delta_{(C-OH)}$	1.21	1.06	0.90	0.75
1600	аминогруппа в ионном взаимодействии	δ_{N^+-H}	—	0.81	1.23	1.62

чий в том, что в образцах альгината общие изменения поглощения $\nu_{s(C-O_{Na})}$ в исследуемом интервале концентрации папаина составили 36.6% от исходного значения, а амплитуда полосы δ_{N^+-H} с ростом концентрации фермента увеличилась более чем в 2 раза. Не критично, что для одних и тех же карбоксильных групп в альгиновой кислоте при введении 6 мас. % папаина интенсивность слабой полосы δ_{O-H} уменьшается в 3 раза, а сильной полосы δ_{C-OH} — не более чем на 40%. Важно, что динамика наблюдаемых изменений синхронна и увеличение количества вводимого фермента сопровождается эквивалентным нарастанием изменений величины dD для каждой из анализируемых полос.

Изменения состояния карбоксильных групп полисахаридов в смесях с папаином согласуются с трансформацией колебательных процессов в первичных аминогруппах фермента. Сохранившееся в кристаллизованном продукте протонированное состояние атома азота является достоверным свидетельством электростатической природы взаимодействий, происходящих при введении папаина в гидрозоли альгината натрия или альгиновой кислоты.

Таким образом, результаты анализа колебательных спектров индивидуальных веществ и их бинарных смесей согласуются с заключением о наличии взаимодействия между компонентами, сделанным на основании вискозиметрических, гранулометрических и сорбционных исследований. Введение фермента в полимерную матрицу в нейтральной и слабокислой средах обеспечивает его иммобилизацию по адсорбционному механизму с последующим регулируемым выходом биокатализатора во внешнюю среду, что необхо-

димо для эффективного расщепления полипептидных веществ гнойного экссудата и их отведения из очага поражения при использовании нового ассортимента ранозаживляющих покрытий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Близкие значения индекса течения индивидуальных и двухкомпонентных гидроколлоидов и полученные СЭМ-изображения дисперсной фазы свидетельствуют о неизменности конформации статистического клубка альгината натрия при растворении папаина в режиме ламинарного низкоскоростного перемешивания. Результаты измерений размера частиц в гидрозолях подтверждают образование адсорбционного слоя глобул папаина на частицах альгината при pH 2, либо ассоциатов с участием нескольких структурных субъединиц обоих компонентов при pH 5–8. Динамическая вязкость растворов альгината при pH 6 возрастает в присутствии папаина в 1.4–1.65 раза.

Корректное описание изотерм сорбции папаина альгинатом в рамках модели Ленгмюра позволило определить термодинамические параметры взаимодействия. Изменение энтальпии при pH 2 составляет –24 кДж/моль, что соответствует уровню теплового эффекта при образовании водородных связей. Понижение внутренней энергии системы на 67.3 кДж/моль при pH 6 свидетельствует о протекании хемосорбции за счет формирования солевой связи между протонированными аминогруппами папаина и диссоциированными карбоксильными группами альгината. Подтверждение предложенного механизма адсорбции получено при анализе колебательных спектров биополимеров и аддуктов их взаимодействия. Результаты работы позволяют оптимизи-

ровать процессы получения нового ассортимента ранозаживляющих покрытий с противовоспалительным действием.

БЛАГОДАРНОСТИ

В работе использована приборная база Центра коллективного пользования научным оборудованием “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН (проект № 01201260483) для реализации по программе РАЗВИТИЕ Фонда содействия инновациям (№ 596ГРНТИС5/63447 от 26.11.2020).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ишевский А.Л., Успенская М.В., Гунькова П.И., Давыдов И.А., Василевская И.А. // Известия СПбГТИ(ТУ). 2019. Вып. № 51. С. 61.
- Alginates: Biology and Applications / Ed. by Bernd H., Rehm A. Berlin: Springer, 2009.
- Полимеры в биологии и медицине / Под ред. Дженкинса М., пер. с англ. М.: Научный мир, 2011.
- Lewicki J., Bergman J., Kerins C., Hermanson O. // Bioprinting. 2019. V. 16. ID e00053.
- Lee K. Y., Mooney D. J. // Progr. Polym. Sci. 2012. V. 37. P. 106.
- Sun J., Tan H. // Materials. 2013. V. 6. P. 1285.
- Анурова М.Н., Бахрушева Е.О., Демина Н.Б. // Хим.-фарм. журн. 2015. Т. 49. № 9. С. 39.
- Alginates in Drug Delivery / Ed. by Nayak A.K., Md Hasnain S. London: Academic Press, 2020.
- Олтаржевская Н.Д., Кричевский Г.Е. // Хим.-фарм. журн. 2005. Т. 39. № 3. С. 42.
- Олтаржевская Н.Д., Кричевский Г.Е., Коровина М.А., Гусев И.В. // Биофармацевтический журн. 2017. Т. 9. № 2. С. 3.
- Saco M., Howe N., Nathoo R., Cherpelis B. // Dermatol. Online J. 2016. V. 22. № 8. P. 1.
- Aderibigbe B.A., Buyana B. // Pharmaceutics. 2018. V. 10. P. 42.
- Zhang M., Zhao X. // Int. J. Biol. Macromol. 2020. V. 162. P. 1414.
- Stoica A.E., Chircov C., Grumezescu A.M. // Molecules. 2020. V. 25. P. 2699.
- Sinclair R.D., Ryan T.J. // Australas. J. Dermatol. 1994. V. 35. P. 35.
- Юданова Т.Н., Решетов И.В. // Хим.-фарм. журн. 2006. Т. 40. № 8. С. 24.
- Верниковский В.В., Степанова Э.Ф. // Росс. хим. журн. 2010. Т. 54. № 6. С. 94.
- Перцев И.М., Даценко Б.М., Гунько В.Г. // Фармация. 1990. № 5. С. 73.
- Datta S., Christena L. R., Rajaram Y.R.S. // 3Biotech. 2013. V. 3. P. 1.
- Bilal M., Iqbal H.M.N. // Int. J. Biol. Macromol. 2019. V. 130. P. 462.
- Березин И.В., Клячко Н.Л., Левашов А.В., Мартинек К., Можжев В.В., Хмельницкий Ю.Л. Иммуобилизованные ферменты / Биотехнология. Т. 7. М.: Высшая школа, 1987.
- Flores-Maltos A., Rodríguez-Durán L.V., Renovato J., Contreras J.C., Rodríguez R., Aguilar C.N. // Enzyme Res. 2011. V. 2011. ID 768183.
- Kanbargi K.D., Sonawane S.K., Arya S.S. // Int. J. Food Prop. 2017. V. 20. P. 3215.
- Сигаева Н.Н., Вильданова Р.Р., Султанбаев А.В., Иванов С.П. // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. С. 363.
- Bastos L.P.H., Carvalho C.W.P., Rojas E.E.G. // Int. J. Biol. Macromol. 2018. V. 120. Pt. A. P. 332.
- Zhao Y., Li F., Carvajal M.T., Harris M. // J. Colloid Interface Sci. 2009. V. 332. P. 345.
- Rocha M.V., Di Giacomo M., Beltramino S., Loh W., Romanini D., Nerli B.B. // Sep. Purif. Technol. 2016. V. 168. P. 168.
- Fuenzalida J.P., Nareddy P.K., Moreno-Villoslada I., Moerschbacher B.M., Swamy M.J., Pan S., Ostermeier M., Goycoolea F.M. // Food Hydrocoll. 2016. V. 53. P. 239.
- Щипунов Ю.А., Постнова И.В. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. С. 285.
- Feng L., Cao Y., Xu D., You S., Han F. // Ultrason. Sonochem. 2016. V. 32. P. 224.
- Олтаржевская Н.Д., Коровина М.А. // Росс. хим. журн. 2011. Т. 55. № 3. С. 97.
- Олтаржевская Н.Д., Швец В.И., Коровина М.А., Липатова И.М., Хлыстова Т.С. // Биотехнология. 2016. № 1. С. 43.
- Gurung S., Skalko-Basnet N. // J. Ethnopharmacol. 2009. V. 12. P. 338.
- Yan Y.D., Clarke J.H.R. // Adv. Colloid Interface Sci. 1989. V. 29. P. 277.
- Кокшаров С.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2015. Т. 58. № 1. С. 33.
- Котова Д.Л., Крысанова Т.А., Васильева С.Ю. // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. С. 334.
- Nowotny A. Basic Exercises in Immunochemistry: A Laboratory Manual. Berlin: Springer, 1979. P. 168.
- Rees D.A., Morris E.R., Thon D., Madden J.K. // The Polysaccharides / Ed. by Aspinall G.O. New York: Academic Press, 1982. P. 195.
- Kornilova N., Bikbulatova A., Koksharov S., Aleeva S., Radchenko O., Nikiforova E. // Coatings. 2021. V. 11. 616.
- Лепилова О.В., Кокшаров С.А., Алеева С.В. // Журн. прикл. химии. 2018. Т. 91. С. 68.
- Koksharov S.A., Kornilova N.L., Nikiforova E.N. // Solid State Phenom. 2021. V. 316. P. 68.

42. *Кокшаров С.А., Алеева С.В., Корнилова Н.Л., Калинин Е.Н.* // Перспективные материалы. 2021. № 4. С. 37.
43. *Малкин А.Я., Исаев А.И.* Реология: концепции, методы, приложения. СПб: Профессия, 2007.
44. *Koksharov S.A., Aleeva S.V., Lepilova O.V.* // J. Mol. Liq. 2019. V. 283. P. 606.
45. *Алеева С.В., Чистякова Г.В., Лепилова О.В., Кокшаров С.А.* // Журн. физ. хим. 2018. Т. 92. С. 1308.
46. *Алеева С.В., Лепилова О.В., Кокшаров С.А.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. С. 41.
47. *Magdy Y.H., Daifullah A.A.M.* // Waste Manage. 1998. V. 18. P. 219.
48. *Khotimchenko M., Kovalev V., Khotimchenko Yu.* // J. Hazard. Mater. 2007. V. 149. P. 693.
49. *Никифорова Т.Е., Козлов В.А.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. С. 23.
50. Курс органической химии / Под ред. Дрюк В.Г., Малиновского М.С. Киев: Вища шк., 1987.
51. *Караетьянц М.Х., Дракин С.И.* Общая и неорганическая химия. М.: Химия, 1981.
52. *Steed J.W., Atwood J.L.* Supramolecular Chemistry. Chichester: Wiley, 2000.
53. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул / Пер. с англ. под ред. Пентина Ю.А. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 2000.
54. *Тарутина Л.И., Позднякова Ф.О.* Спектральный анализ полимеров. Л.: Химия, 1986.
55. *Алеева С.В., Чистякова Г.В., Кокшаров С.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. № 10. С. 119.
56. *Koksharov S., Aleeva S., Lepilova O.* // Autex Res. J. 2015. V. 15. P. 215.
57. *Алеева С.В., Лепилова О.В., Кокшаров С.А.* // Журн. прикл. спектроскопии. 2020. Т. 87. С. 694.

ВЛИЯНИЕ РАЗОГРЕВА ПАРОГАЗОВОЙ СРЕДЫ ТЕПЛОМ КОНДЕНСАЦИИ НА СТАДИЮ НУКЛЕАЦИИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КАПЕЛЬ

© 2021 г. А. Е. Кучма¹, А. К. Щёкин^{1, *}, А. А. Михеев¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская набережная, 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: a.shchekin@spbu.ru

Поступила в редакцию 01.06.2021 г.

После доработки 04.06.2021 г.

Принята к публикации 05.06.2021 г.

Описано влияние тепла фазового перехода на температуру замкнутой многокомпонентной парогазовой метастабильной фазы, на растущие закритические капли и их распределение по размерам на стадии гомогенного образования и роста (стадии нуклеации) закритических капель. Предполагается, что между существенно закритическими каплями и парогазовой средой устанавливается стационарный диффузионный перенос молекул конденсирующихся паров и тепла, при котором как состав капли, так и ее температура остаются уже постоянными и одинаковыми для всех закритических капель. Получена система уравнений, определяющих состав и температуру существенно закритических капель, скорость их роста через начальную температуру и пересыщения паров. Построены выражение для отклонения температуры парогазовой среды от ее начального значения и выражение для функции распределения капель по размерам в зависимости от времени.

DOI: 10.31857/S0023291221050086

ВВЕДЕНИЕ

Исследованию неизомермической гомогенной нуклеации в пересыщенных парах посвящено довольно много работ. Обычно, когда идет речь о тепловых эффектах неизомермической нуклеации, обсуждается роль нагревания однокомпонентных капель околоскритического размера и возникающее вследствие этого тепловое торможение скорости нуклеации [1, 2], нагревание, изменение состава и тепловое торможение скорости роста однокомпонентных и многокомпонентных закритических капелек в условиях стационарного и нестационарного обмена веществом и теплом с парогазовой средой [3–9], влияние тепла фазового перехода в замкнутой однокомпонентной парогазовой метастабильной фазе на растущие закритические капли и их распределение по размерам на стадии гомогенного образования и роста (стадии нуклеации) закритических капель [10–12].

В данной статье мы хотели бы включить описание тепловых эффектов неизомермической конденсации в замкнутой парогазовой метастабильной фазе в теорию стадии нуклеации закритических капель в многокомпонентных парах, построенную недавно нами в работах [13, 14]. При этом мы не будем обсуждать эволюцию распределения многокомпонентных околоскритических

капель в условиях неизомермической конденсации на инкубационной стадии формирования стационарной скорости нуклеации, рассматривая эту задачу как требующую отдельного исследования. Фактором, значительно упрощающим изучение стадии нуклеации закритических капель, будет установление стационарного состава и температуры существенно закритических капель вместе с установлением стационарной диффузии паров в растущие капли.

1. ИСХОДНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Пусть исходная система содержит k компонентов конденсирующихся паров и неконденсирующийся пассивный газ. Считаем заданными начальные концентрации паров $n_{i,0}$, концентрацию пассивного газа n_g и абсолютную начальную температуру парогазовой смеси T_0 .

По мере монотонного роста образующихся закритических капель концентрации паров $n_i(t)$ как функции времени t уменьшаются, а тепло, выделяющееся в результате конденсации, приводит к повышению температуры $T(t)$ парогазовой среды. При этом скорость генерации новых закритических капель постепенно снижается

вследствие уменьшения пересыщений конденсирующихся паров и повышения температуры метастабильной фазы. Для текущих значений пересыщений паров $\zeta_i(t)$ имеем

$$\zeta_i(t) = \frac{n_i(t) - \tilde{n}_i(T)}{\tilde{n}_i(T)}, \quad i = 1, 2, \dots, k, \quad (1)$$

где $\tilde{n}_i(T)$ – зависящая от температуры концентрация насыщенных паров i -го компонента вблизи плоской поверхности чистой жидкости данного компонента. Соответственно для начальных значений пересыщений имеем

$$\zeta_{i,0} = \frac{n_{i,0} - \tilde{n}_i(T_0)}{\tilde{n}_i(T_0)}, \quad i = 1, 2, \dots, k. \quad (2)$$

Скорость нуклеации J многокомпонентных капель может быть записана в следующем виде [13–16]:

$$J = Ce^{-\Delta F_c}, \quad (3)$$

где ΔF_c – работа образования критической капли (значение работы образования капли в седловой точке при неустойчивом равновесии капли с многокомпонентной парогазовой средой), а C – предэкспоненциальный множитель, зависящий от пути перехода через седловую точку работы, от температуры околосредных капель и пересыщений паров, но мало изменяющийся со временем на стадии нуклеации. Выражение для работы ΔF_c имеет вид [14]:

$$\Delta F_c(t) = \Delta F_c(\{\zeta\}, T) = \frac{16\pi\sigma^3(\{\zeta\}, T)v^2(\{\zeta\}, T)}{3(k_B T)^3}, \quad (4)$$

где k_B – постоянная Больцмана, σ – коэффициент поверхностного натяжения капли и параметр v зависят от состава критической капли, который определяется, в свою очередь, значениями пересыщений паров $\{\zeta\} = (\zeta_1, \zeta_2, \dots, \zeta_k)$.

Как показано в [14], для нахождения мольных долей $\{x_c\} = (x_{1c}, x_{2c}, \dots, x_{kc})$ компонентов в критической капле и параметра v в зависимости от пересыщений можно получить систему нелинейных уравнений

$$x_{ic} = \frac{\zeta_i + 1}{\gamma_i(\{x_c\}, T)} \exp\left(-\frac{v_i(\{x_c\}, T)}{v}\right), \quad (5)$$

$i = 1, 2, \dots, k.$

$$\sum_{i=1}^k \frac{\zeta_i + 1}{\gamma_i(\{x_c\}, T)} \exp\left(-\frac{v_i(\{x_c\}, T)}{v}\right) = 1. \quad (6)$$

В этих уравнениях $v_i(\{x_c\}, T)$ – парциальный объем i -го компонента в капле, $\gamma_i(\{x_c\}, T)$ – соответствующий коэффициент активности.

Определим относительные изменения пересыщений паров на стадии нуклеации как

$$\varphi_i(t) \equiv \frac{\zeta_{i,0} - \zeta_i(t)}{\bar{\zeta}_0}, \quad i = 1, 2, \dots, k, \quad (7)$$

где $\bar{\zeta}_0$ – полное пересыщение многокомпонентного пара [13, 14]:

$$\bar{\zeta}_0 \equiv \sum_{i=1}^k (\zeta_{i,0} + 1) - 1. \quad (8)$$

Имея в виду малость относительных изменений пересыщений $\varphi_i(t) \ll 1$ и температуры $\Delta T/T_0 = (T - T_0)/T_0$ парогазовой среды на стадии нуклеации, можно положить

$$\Delta F_c(t) \approx \Delta F_{c,0} + \sum_i \Gamma_i \varphi_i(t) + \Gamma_T \frac{\Delta T(t)}{T_0}, \quad (9)$$

$$J(t) = J_0 \exp\left(-\sum_i \Gamma_i \varphi_i(t) - \Gamma_T \frac{\Delta T(t)}{T_0}\right). \quad (10)$$

Здесь $J_0 = J|_{\{\zeta_0\}, T_0}$ – скорость нуклеации при начальных значениях пересыщений и в пренебрежении разогревом парогазовой среды, но с учетом нагрева околосредных капель, $\Delta F_{c,0} \equiv \Delta F_c|_{\{\zeta_0\}, T_0}$,

$$\Gamma_i = -\bar{\zeta}_0 \left(\frac{\partial \Delta F_c}{\partial \zeta_i} \right)_{\{\zeta_0\}, T_0}, \quad (11)$$

$$\Gamma_T = \left(\frac{\partial \Delta F_c(\{\zeta_0\}, T_0)}{\partial \ln T_0} \right)_{\{\zeta_0\}, T_0}. \quad (12)$$

По мере роста закритической капли ее состав и температура изменяются, при этом постепенно устанавливается стационарный режим роста и обмена теплом с парогазовой средой, в котором как состав капли, характеризуемый набором мольных долей $\{x = x_s\}$, так и ее температура T_d остаются уже постоянными и одинаковыми для всех закритических капель. Если время установления стационарного режима роста капли мало по сравнению с общей продолжительностью стадии нуклеации (это будет так, если максимальный размер капель к концу стадии нуклеации достаточно велик), то можно приближенно полагать, что этот режим реализуется на всем протяжении времени роста закритических капель. Такое приближение мы используем в нашем рассмотрении в разделе 2.

2. СТАЦИОНАРНЫЙ СОСТАВ $\{x_s\}$, ТЕМПЕРАТУРА T_d И СКОРОСТЬ РОСТА ЗАКРИТИЧЕСКОЙ КАПЛИ

В условиях стационарности диффузии частиц паров для скорости изменения числа N_i частиц i -го компонента в капле радиуса R имеем следующее выражение [14]:

$$\begin{aligned} \dot{N}_i &= 4\pi R^2 D_i \frac{n_i(t) - \gamma_i(\{x_s\}, T_d) x_{is} \tilde{n}_i(T_d)}{R} \approx \\ &\approx 4\pi R^2 D_i \frac{n_{i,0} - \gamma_i(\{x_s\}, T_d) x_{is} \tilde{n}_i(T_d)}{R}, \end{aligned} \quad (13)$$

где учитывается, что $n_{i,0} - n_i(t) \ll n_{i,0} - \gamma_i(\{x_s\}, T_d) x_{is} \tilde{n}_i(T_d)$. Определим полное число частиц в капле при ее составе $\{x_s\}$ соотношением

$$N_R = \sum_{i=1}^k N_i. \quad (14)$$

Соответственно

$$N_i = x_{is} N_R, \quad \dot{N}_i = x_{is} \dot{N}_R, \quad (15)$$

$$\frac{\dot{N}_1}{x_{1s}} = \frac{\dot{N}_2}{x_{2s}} = \dots = \frac{\dot{N}_k}{x_{ks}}. \quad (16)$$

Из (16) и (13) получаем

$$\begin{aligned} D_1 \left(\frac{n_{1,0}}{x_{1s}} - \gamma_1(\{x_s\}, T_d) \tilde{n}_1(T_d) \right) &= \dots = \\ &= D_k \left(\frac{n_{k,0}}{x_{ks}} - \gamma_k(\{x_s\}, T_d) \tilde{n}_k(T_d) \right). \end{aligned} \quad (17)$$

Учтем теперь, что хорошим приближением для $\tilde{n}_i(T_d)$ при $\Delta T_d = T_d - T_0 \ll T_0$ служит формула

$$\frac{\tilde{n}_i(T_d)}{\tilde{n}_i(T_0)} = e^{\frac{q_{i,0} \Delta T_d}{k_B T_0^2}}, \quad (18)$$

где $q_{i,0}$ – теплота испарения одной молекулы из капли чистой жидкости i -го компонента при температуре T_0 . Подставляя (18) в (17), находим

$$\begin{aligned} D_1 n_{1,0} \left(\frac{1}{x_{1s}} - \gamma_1(\{x_s\}, T_d) e^{\frac{q_{1,0} \Delta T_d}{k_B T_0^2}} \right) &= \dots = \\ &= D_k n_{k,0} \left(\frac{1}{x_{ks}} - \gamma_k(\{x_s\}, T_d) e^{\frac{q_{k,0} \Delta T_d}{k_B T_0^2}} \right) \end{aligned} \quad (19)$$

при

$$\sum_{i=1}^k x_{is} = 1. \quad (20)$$

Система (19), (20) состоит из k уравнений и дополняется условием стационарного баланса тепла, которое для растущей одиночной капли имеет вид

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^k D_i \tilde{n}_i(T_0) \left(\zeta_{i,0} + 1 - \gamma_i(\{x_s\}, T_d) x_{is} e^{\frac{q_{i,0} \Delta T_d}{k_B T_0^2}} \right) &\times \\ \times q_i(\{x_s\}, T_d) &= \kappa \Delta T_d, \end{aligned} \quad (21)$$

где κ – коэффициент теплопроводности парогазовой среды, и учтено неравенство

$T(t) - T_0 \ll T_d - T_0$, т.е., что увеличение температуры парогазовой среды существенно меньше повышения температуры растущей сверхкритической капли.

В итоге уравнения (19)–(21) формируют искомую полную систему уравнений для стационарного состава капли $\{x_s\}$ и ее температуры T_d . Эта система в общем случае требует знания коэффициентов активности для раствора в сверхкритической капле и даже в приближении идеальности раствора при конденсации более чем двух паров может быть решена только численно.

Найдем теперь выражение для скорости стационарного роста существенно сверхкритической капли. Для такой капли ее радиус R и полное число молекул N_R конденсата в ней, очевидно, связаны как

$$\frac{4\pi R^3}{3} = v_s(\{x_s\}, T_d) N_R, \quad (22)$$

где

$$v_s(\{x_s\}, T_d) = \sum_{i=1}^k x_{is} v_i(\{x_s\}, T_d), \quad (23)$$

$v_i(\{x_s\}, T_d)$ – парциальный объем для молекул i -го компонента в капле. Дифференцируя по времени обе части (22) и учитывая (14), (15) и (13), получаем

$$R \dot{R} = D_i v_s(\{x_s\}, T_d) \frac{n_{i,0} - \gamma_i(\{x_s\}, T_d) x_{is} \tilde{n}_i(T_d)}{x_{is}}. \quad (24)$$

Используя вытекающее из (2) соотношение $n_{i,0} = \tilde{n}_i(T_0)(\zeta_{i,0} + 1)$ и формулу (18), перепишем (24) как

$$\begin{aligned} R \dot{R} &= D_i v_s(\{x_s\}, T_d) \tilde{n}_i(T_0) \times \\ &\times \left(\frac{\zeta_{i,0} + 1}{x_{is}} - \gamma_i(\{x_s\}, T_d) e^{\frac{q_{i,0} \Delta T_d}{k_B T_0^2}} \right) \equiv \frac{A(\{x_s\}, T_d)}{2}, \end{aligned} \quad (25)$$

так что

$$R^2(t) = A(\{x_s\}, T_d) t. \quad (26)$$

Видим, что, как и в изотермическом случае, квадрат радиуса многокомпонентной капли растет линейно во времени. Подставляя в функции $v_s(\{x_s\}, T_d)$ и $\gamma_i(\{x_s\}, T_d)$ решения $\{x_s\}$ и ΔT_d уравнений (19)–(21), с помощью (25) и (26) можем численно найти радиус растущей капли в любой момент времени на стадии нуклеации. При изотермической нуклеации $\Delta T_d = 0$, и (25) переходит в соотношение (4.30) из [3]. Заметим, что с учетом тождества $\sum_{i=1}^k x_{is} = 1$ выражение для величины $R \dot{R}$ можно переписать в эквивалентном виде как

$$R\dot{R} = v_s(\{x_s\}, T_d) \times \sum_{i=1}^k D_i \tilde{n}_i(T_0) \left(\zeta_{i,0} + 1 - \gamma_i(\{x_s\}, T_d) x_{is} e^{\frac{q_{i,0}\Delta T_d}{k_B T_0^2}} \right). \quad (27)$$

3. ИЗМЕНЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПАРОГАЗОВОЙ СРЕДЫ

Найдем теперь явное выражение для температуры парогазовой среды. Полагаем, что все выделяющееся при конденсации паров тепло отводится в парогазовую среду. Запишем соответствующий баланс тепла в виде

$$\sum_{i=1}^k q_i(\{x_s\}, T_d) (n_{i,0} - n_i(t)) \approx \left(c_g n_g + \sum_{i=1}^k c_i n_{i,0} \right) k_B \Delta T(t), \quad (28)$$

где

$$\Delta T(t) = T(t) - T_0, \quad (29)$$

$T(t)$ – текущее значение температуры парогазовой среды,

$$c_g n_g + \sum_{i=1}^k c_i n_{i,0} \equiv c \quad (30)$$

– теплоемкость единицы объема парогазовой среды в единицах постоянной Больцмана k_B . Перепишем (28) с учетом (30) как

$$\frac{\Delta T(t)}{T_0} = \sum_{i=1}^k \frac{q_i(\{x_s\}, T_d)}{c k_B T_0} (n_{i,0} - n_i(t)). \quad (31)$$

Выразим $\Delta T(t)/T_0$ через величины $\varphi_i(t)$. Используя определения (7), (2) и формулу (18), при $q_{i,0}\Delta T/k_B T_0^2 \ll 1$ получаем

$$\begin{aligned} \varphi_i(t) &= \frac{1}{\zeta_0} \left(\frac{n_{i,0} - n_i(t)}{\tilde{n}_i(T_0)} + \frac{n_i(t)}{\tilde{n}_i(T_0)} - \frac{n_i(t)}{\tilde{n}_i(T)} \right) \approx \\ &\approx \frac{1}{\zeta_0 \tilde{n}_i(T_0)} \left(n_{i,0} - n_i(t) + n_i(t) \left(1 - e^{-\frac{q_{i,0}\Delta T}{k_B T_0^2}} \right) \right) \approx \\ &\approx \frac{1}{\zeta_0 \tilde{n}_i(T_0)} \left(n_{i,0} - n_i(t) + n_{i,0} \frac{q_{i,0}\Delta T}{k_B T_0^2} \right). \end{aligned} \quad (32)$$

Выражая разность $n_{i,0} - n_i(t)$ из (32) через $\varphi_i(t)$, находим

$$n_{i,0} - n_i(t) = \zeta_0 \tilde{n}_i(T_0) \varphi_i(t) - n_{i,0} \frac{q_{i,0}\Delta T}{k_B T_0^2}. \quad (33)$$

Подставляя этот результат в (31), получаем

$$\frac{\Delta T(t)}{T_0} = \sum_{i=1}^k \frac{q_i(\{x_s\}, T_d)}{c k_B T_0} \left(\zeta_0 \tilde{n}_i(T_0) \varphi_i(t) - n_{i,0} \frac{q_{i,0}\Delta T}{k_B T_0^2} \right). \quad (34)$$

Решая уравнение (34) относительно $\Delta T(t)/T_0$, имеем

$$\begin{aligned} \frac{\Delta T(t)}{T_0} &= \frac{\zeta_0 \sum_{i=1}^k \tilde{n}_i(T_0) q_i(\{x_s\}, T_d) \varphi_i(t)}{k_B T_0 c + \sum_{i=1}^k n_{i,0} \frac{q_{i,0} q_i(\{x_s\}, T_d)}{(k_B T_0)^2}} = \\ &= \frac{\zeta_0 \sum_{i=1}^k \tilde{n}_i(T_0) \beta_i \frac{q_i(\{x_s\}, T_d)}{q_{i,0}} \varphi_i(t)}{c + \sum_{j=1}^k n_{j,0} \beta_j^2 \frac{q_j(\{x_s\}, T_d)}{q_{j,0}}}, \end{aligned} \quad (35)$$

где

$$\beta_i \equiv \frac{q_{i,0}}{k_B T_0}. \quad (36)$$

В приближении $q_i(\{x_s\}, T_d) \approx q_i(\{x_s\}, T_0)$ выражение (35) сводится к

$$\frac{\Delta T(t)}{T_0} \approx \frac{\zeta_0 \sum_{i=1}^k \tilde{n}_i(T_0) \beta_i \frac{q_i(\{x_s\}, T_0)}{q_{i,0}} \varphi_i(t)}{c + \sum_{j=1}^k n_{j,0} \beta_j^2 \frac{q_j(\{x_s\}, T_0)}{q_{j,0}}}. \quad (37)$$

Используя соотношение (37), выражение (10) для зависящей от времени скорости нуклеации $J(t)$ можно переписать в виде

$$J(t) = J_0 \exp\left(-\sum_i \tilde{\Gamma}_i \varphi_i(t)\right), \quad (38)$$

где

$$\tilde{\Gamma}_i = \Gamma_i + \Gamma_T \zeta_0 \frac{\tilde{n}_i(T_0) \beta_i \frac{q_i(\{x_s\}, T_0)}{q_{i,0}}}{c + \sum_{j=1}^k n_{j,0} \beta_j^2 \frac{q_j(\{x_s\}, T_0)}{q_{j,0}}}. \quad (39)$$

4. БАЛАНС МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ВЕЩЕСТВА И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАКРИТИЧЕСКИХ КАПЕЛЬ ПО РАЗМЕРАМ

Функцию распределения существенно закритических капель по размерам можем представить как

$$f(R^2, t) = \int_0^t d\tau J(\tau) \delta(R^2 - R^2(t, \tau)), \quad (40)$$

где согласно (26)

$$R^2(t, \tau) = A(\{x_s\}, T_d)(t - \tau). \quad (41)$$

Подставляя (41) в (40), получаем

$$\begin{aligned} f(R^2, t) &= \int_0^t d\tau J(\tau) \delta(R^2 - A(\{x_s\}, T_d)(t - \tau)) = \\ &= \int_0^t d\tau \delta(R^2 - A(\{x_s\}, T_d)\tau) J(t - \tau) = \\ &= \frac{J\left(t - \frac{R^2}{A(\{x_s\}, T_d)}\right)}{A(\{x_s\}, T_d)}. \end{aligned} \quad (42)$$

Используя в (42) выражение (38) для скорости нуклеации $J(t)$, имеем

$$\begin{aligned} f(R^2, t) &= \frac{J_0}{A(\{x_s\}, T_d)} \times \\ &\times \exp\left(-\sum_i \tilde{\Gamma}_i \varphi_i\left(t - \frac{R^2}{A(\{x_s\}, T_d)}\right)\right). \end{aligned} \quad (43)$$

Уравнение баланса вещества для i -го конденсирующегося компонента может быть записано в следующем виде:

$$n_{i,0} - n_i(t) = \frac{4\pi}{3} \frac{x_{is}}{v_s(\{x_s\}, T_d)} \int_0^{R_m^2(t)} R^3 f(R^2, t) dR^2, \quad (44)$$

где $R_m^2(t) = A(\{x_s\}, T_d)t$ – максимальный размер капель в момент времени t (это радиус капель, возникших в момент $t = 0$).

Следуя [10], введем обозначение

$$\psi_i(t) \equiv \frac{n_{i,0} - n_i(t)}{\zeta_0 \tilde{n}_i(T_0)}. \quad (45)$$

Используя (45) и выражение (43) для $f(R^2, t)$ в (44), перепишем уравнение баланса вещества для i -го конденсирующегося компонента в виде

$$\begin{aligned} \psi_i(t) &= \frac{4\pi}{3} \frac{J_0}{A(\{x_s\}, T_d)} \frac{x_{is}}{\zeta_0 \tilde{n}_i(T_0) v_s(\{x_s\}, T_d)} \times \\ &\times \int_0^{R^2(t)} R^3 e^{-\sum_j \tilde{\Gamma}_j \varphi_j\left(t - \frac{R^2}{A(\{x_s\}, T_d)}\right)} dR^2. \end{aligned} \quad (46)$$

Теперь необходимо выразить функции $\{\varphi(t)\}$ через функции $\{\psi(t)\}$. Используя (31) в (32), получаем

$$\begin{aligned} \varphi_i(t) &= \frac{n_{i,0} - n_i(t)}{\zeta_0 \tilde{n}_i(T_0)} + \\ &+ \frac{n_{i,0}}{\zeta_0 \tilde{n}_i(T_0)} \frac{q_{i,0}}{k_B T_0} \sum_{j=1}^k \frac{q_j(\{x_s\}, T_d)}{c k_B T_0} (n_{j,0} - n_j(t)). \end{aligned} \quad (47)$$

Подставляя (45) в (47) и используя обозначения (36), приходим к искомому соотношению

$$\varphi_i(t) = \sum_{j=1}^k \left(\delta_{ij} + \beta_i^2 \frac{n_{i,0}}{c} \frac{\tilde{n}_j(T_0) q_j(\{x_s\}, T_d)}{\tilde{n}_i(T_0) q_{i,0}} \right) \psi_j(t). \quad (48)$$

С учетом соотношения (48) перепишем $\sum_j \tilde{\Gamma}_j \varphi_j(t)$ как

$$\sum_i \tilde{\Gamma}_i \varphi_i(t) = \sum_j \Gamma'_j \psi_j(t), \quad (49)$$

где

$$\Gamma'_j \equiv \sum_i \tilde{\Gamma}_i \left(\delta_{ij} + \beta_i^2 \frac{n_{i,0}}{c} \frac{\tilde{n}_j(T_0) q_j(\{x_s\}, T_d)}{\tilde{n}_i(T_0) q_{i,0}} \right). \quad (50)$$

С учетом определения (39) для $\tilde{\Gamma}_i$ соотношение (50) может быть записано в виде

$$\begin{aligned} \Gamma'_j &= \sum_i \left(\Gamma_i + \Gamma_T \zeta_0 \frac{\tilde{n}_i(T_0) \beta_i q_i(\{x_s\}, T_0)}{q_{i,0}} \right) \times \\ &\times \left(\delta_{ij} + \beta_i^2 \frac{n_{i,0}}{c} \frac{\tilde{n}_j(T_0) q_j(\{x_s\}, T_d)}{\tilde{n}_i(T_0) q_{i,0}} \right) \times \\ &\times \left(\frac{c + \sum_{m=1}^k n_{m,0} \beta_m^2 \frac{q_m(\{x_s\}, T_0)}{q_{m,0}}}{c} \right). \end{aligned} \quad (51)$$

Соотношение (49) позволяет в итоге свести (46) к замкнутой системе уравнений для функций $\psi_i(t)$:

$$\begin{aligned} \psi_i(t) &= \frac{4\pi J_0}{3} \frac{x_{is} A^{3/2}(\{x_s\}, T_d)}{\zeta_0 \tilde{n}_i(T_0) v_s(\{x_s\}, T_d)} \times \\ &\times \int_0^t d\tau \tau^{3/2} \exp\left(-\sum_j \Gamma'_j \psi_j(t - \tau)\right). \end{aligned} \quad (52)$$

Отсюда следует

$$\begin{aligned} \sum_i \Gamma'_i \psi_i(t) &= \frac{4\pi J_0 A^{3/2}(\{x_s\}, T_d)}{3 \zeta_0 v_s(\{x_s\}, T_d)} \times \\ &\times \sum_i \frac{x_{is} \Gamma'_i}{\tilde{n}_i(T_0)} \int_0^t d\tau \tau^{3/2} \exp\left(-\sum_j \Gamma'_j \psi_j(t - \tau)\right). \end{aligned} \quad (53)$$

Ограничиваясь первой итерацией в решении этого уравнения, находим

$$\sum_i \Gamma'_i \psi_i(t) \approx \frac{8\pi J_0 A^{3/2}(\{x_s\}, T_d)}{15 \zeta_0 v_s(\{x_s\}, T_d)} \sum_i \frac{x_{is} \Gamma'_i}{\tilde{n}_i(T_0)} t^{5/2}. \quad (54)$$

Подставляя (54) в (43), в результате получаем искомое выражение для зависящей от времени функции распределения капель по размерам в виде

$$\begin{aligned} f(R^2, t) &\approx \frac{J_0}{A(\{x_s\}, T_d)} \exp\left(-\frac{8\pi J_0 A^{3/2}(\{x_s\}, T_d)}{15 \zeta_0 v_s(\{x_s\}, T_d)} \times \right. \\ &\times \left. \sum_i \frac{x_{is} \Gamma'_i}{\tilde{n}_i(T_0)} \left(t - \frac{R^2}{A(\{x_s\}, T_d)}\right)^{5/2}\right). \end{aligned} \quad (55)$$

В пренебрежении тепловыми эффектами величины A и v_s находятся при условии $T_d = T_0$, а из (51) имеем $\Gamma'_i = \Gamma_i$, так что распределение (55) сводится, естественно, к распределению, полученному ранее в изотермическом приближении [14] (формула (5.15) в [14], которая содержит, к сожалению, лишний множитель 2 в знаменателе).

В частном случае конденсации однокомпонентного пара из (55) следует выражение для функции распределения, полученное для этого случая в [11] при условии стационарности диффузионного потока пара (формула (37) в [11]). В однокомпонентном случае (55) можно записать в виде

$$f(R^2, t) \approx \frac{J_0}{A(T_d)} \times \exp\left(-\frac{8\pi J_0 A^{3/2}(T_d)}{15\zeta_0 v_1(T_d)} \frac{\Gamma'}{\bar{n}(T_0)} \left(t - \frac{R^2}{A(T_d)}\right)^{5/2}\right), \quad (56)$$

где $v_1(T_d)$ — объем молекулы в капле, а для величины $A(T_d)$, используя (25), имеем выражение $A(T_d) = 2Dv_1(T_d)(n_0 - \bar{n}(T_d)) \equiv 2Da$. Далее, имеем соотношение $\zeta_0 \bar{n}(T_0) v_1(T_d) = v_1(T_d)(n_0 - \bar{n}(T_0)) \equiv a_0$. Введенные таким образом параметры a и a_0 совпадают с соответствующими параметрами в [11]. В результате выражение (56) переписывается как

$$f(R^2, t) \approx \frac{J_0}{2Da} \times \exp\left(-2^{5/2} \frac{4\pi a^{3/2}}{15a_0} \Gamma' J_0 D^{3/2} \left(t - \frac{R^2}{2Da}\right)^{5/2}\right). \quad (57)$$

Кроме того, для величины Γ' из формулы (51) с учетом соотношений (2) и (11) в однокомпонентном случае получаем

$$\Gamma' = \Gamma \left(1 + \beta^2 \frac{n_0}{c}\right) \left(1 + \frac{\Gamma_T \zeta_0}{\beta \Gamma \zeta_0 + 11 + n_0 \beta^2 / c}\right). \quad (58)$$

Используя выражение (4) для работы образования критической капли и определения параметров Γ и Γ_T , в рассматриваемом однокомпонентном случае нетрудно убедиться, что связь (58) между Γ' и Γ тождественна связи между величинами Γ'_0 и Γ_0 в работе [11] (формула (23) в [11]). Таким образом, выражение (57) действительно тождественно полученному ранее в [11] выражению для функции распределения в случае конденсации однокомпонентного пара (формула (37) в [11]).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы получили термодинамические уравнения и соотношения, полностью описывающие устанавливающиеся состав, температуру и скорость

диффузионного роста существенно закритических капель на стадии неизотермического фазового перехода, на которой происходит гомогенная нуклеация закритических капель в замкнутой метастабильной многокомпонентной парогазовой фазе. Параметрами этих уравнений и соотношений являются начальные значения пересыщений паров и начальная температура парогазовой среды. Мы также связали текущее изменение температуры парогазовой среды на стадии нуклеации с начальными значениями пересыщений и температуры среды. Эти результаты позволили найти текущее распределение закритических капель по квадрату радиуса на стадии нуклеации.

Полученные соотношения расширяют и дополняют общее теоретическое описание стадии гомогенной нуклеации в многокомпонентных пересыщенных парах [13, 14] на случай неизотермической нуклеации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 19-03-00997а).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Куни Ф.М. Изотермические эффекты нуклеации. Препринт ИТФ АН УССР, 1983.
2. Куни Ф.М. // Коллоид. журн. 1984. Т. 46. С. 682.
3. Куни Ф.М. // Коллоид. журн. 1985. Т. 47. С. 284.
4. Шёкин А.К., Куни Ф.М., Лезова А.А. // Коллоид. журн. 2011. Т. 73. С. 392.
5. Kuchma A.E., Martyukova D.S., Lezova A.A., Shchekin A.K. // Colloids Surf. A. 2013. V. 432. P. 147.
6. Кучма А.Е., Шёкин А.К., Лезова А.А., Мартюкова Д.С. // Коллоид. журн. 2014. Т. 76. С. 626.
7. Кучма А.Е., Шёкин А.К., Мартюкова Д.С., Лезова А.А. // Коллоид. журн. 2016. Т. 78. С. 324.
8. Мартюкова Д.С., Шёкин А.К., Кучма А.Е., Лезова А.А. // Коллоид. журн. 2016. Т. 78. С. 338.
9. Kuchma A.E., Shchekin A.K., Martyukova D.S. // J. Aerosol Sci. 2016. V. 102. P. 72.
10. Куни Ф.М. // Коллоид. журн. 1985. Т. 47. С. 498.
11. Кучма А.Е., Шёкин А.К., Марков М.Н. // Коллоид. журн. 2014. Т. 76. С. 752.
12. Kuchma A.E., Shchekin A.K., Markov M.N. // Colloids Surf. A. 2015. V. 483. P. 307.
13. Kuchma A.E., Shchekin A.K. // J. Chem. Phys. 2019. V. 150. 054104.
14. Шёкин А.К., Кучма А.Е. // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. С. 263.
15. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.
16. Русанов А.И. Лекции по термодинамике поверхностей. СПб.: Лань, 2013.

ВЛИЯНИЕ ГИДРОФОБНОСТИ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ ПЕПТИДОВ *Galleria mellonella* НА ПАРАМЕТРЫ ИХ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО УДЕРЖИВАНИЯ

© 2021 г. К. Е. Полуни¹, О. С. Федоткина², И. А. Полунина¹, А. К. Буряк¹, *

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

²ООО “СамараНИПИнефть”, Вилоновская ул., 18, Самара, 443010 Россия

*e-mail: akburyak@mail.ru

Поступила в редакцию 11.06.2021 г.

После доработки 25.08.2021 г.

Принята к публикации 27.08.2021 г.

Гидрофобность антибактериальных пептидов *Galleria mellonella*, рассчитанная с помощью алгоритмов NupurChem и SSRCalc аддитивной модели хроматографического разделения, сопоставлена с экспериментальными данными о разделении этих пептидов методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии на SiO₂-C18. Обнаружено, что существуют группы пептидов различного строения и функциональности, для которых удается добиться адекватного описания хроматографического поведения на основе предварительной оценки их гидрофобности. Внутри этих групп возможно предсказание величин удерживания пептидов для их идентификации.

DOI: 10.31857/S0023291221060082

ВВЕДЕНИЕ

Пептиды гемолимфы личинок гусеницы *Galleria mellonella* (GM), проявляющие антибактериальную активность — это биомолекулы массой до 5 кДа, в составе которых присутствуют аминокислоты с кислыми и основными свойствами, разной полярностью и гидрофобностью [1]. Гидрофобность белков и пептидов используется для оценки их биологических свойств, она влияет на их взаимодействие между собой и с клеточной мембраной, встраивание в неполярную липидную среду, образование комплексов рецептор—лиганд, распределение в тканях. Гидрофобный эффект играет существенную роль в формировании биоструктур, представляя собой один из основных факторов их стабилизации. Наиболее распространенным методом измерения гидрофобности аминокислот является анализ их распределения между двумя несмешивающимися жидкими фазами. Система октанол/вода широко используется для оценки биологической активности молекул, т.к. она моделирует систему липиды/вода. Для такой системы существует детально разработанная методика расчета коэффициентов распределения веществ разного состава и строения [2, 3]. Аддитивные модели хроматографического разделения пептидов могут более или менее точно предсказывать время их удерживания и порядок элюирования в предположении,

что характер взаимодействия пептидов с поверхностью сорбента определяется суммарным эффектом различных взаимодействующих участков, рассредоточенных по всей аминокислотной цепочке [4]. Одним из наиболее успешных методов описания гидрофобного эффекта является эмпирическая концепция LSS (Linear Solvent Strength), полагающая, что линейная корреляция хроматографических данных является следствием теории линейной силы растворителя, предложенной Снайдером [5]. Обнаружение зависимости степени удерживания небольших пептидов и пептидных гормонов от суммарной степени гидрофобности для большинства гидрофобных аминокислотных остатков пептида [6] позволило использовать значения $\lg P'$ (коэффициента распределения в системе октанол/вода) для прогнозирования времени удерживания t_R пептидов в обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ). Однако для больших макромолекул это соотношение выполняется не всегда, так как в этом случае процесс разделения идет как по адсорбционному, так и по эксклюзионному механизму [4, 6].

В работе [7] было предложено использовать в качестве нормализованных времен удерживания значения относительной гидрофобности P пептидов, полученные с помощью алгоритма SSRCalc (Sequence Specific Retention Calculator) рас-

чета времени удерживания по аминокислотной последовательности [8, 9]. В основе алгоритма SSRCalc лежит многопараметрическая оптимизация свободных параметров модели разделения пептидов для конкретных условий ВЭЖХ. Такой подход основан на линейной зависимости t_R от P для набора пептидов, потенциально принадлежащих идентифицируемому белку.

Одним из перспективных направлений в области количественного анализа и идентификации белков методами хромато-масс-спектрометрии является подход, основанный на использовании баз данных точных масс и хроматографических времен удерживания пептидных маркеров белков. Он реализован в модели многоточечной нормализации [10], базирующейся на концепции линейности хроматографических данных, полученных в различных условиях разделения, типичных для протеомных исследований.

Расчетные методы прогнозирования, основанные на моделях, связывающих хроматографическое удерживание с параметрами гидрофобности сорбатов, хорошо работают в случаях, когда детальные исследования проводятся для какого-нибудь одного ограниченного класса соединений. В составе иммунизированной гемолимфы *GM* содержатся представители разных классов органических соединений [11, 12]. Поскольку невозможно полностью учесть все молекулярные взаимодействия в такой хроматографической системе, то желательнее использовать простую и универсальную модель. Алгоритм SSRCalc в настоящее время считается наиболее точным алгоритмом вычисления времен удержания триптических пептидов и широко используется в протеомных исследованиях. Применение этого подхода ограничено условиями, типичными для протеомных исследований с использованием методов хроматографии и масс-спектрометрии [13]. Однако изменение размера пор сорбента или профиля градиента элюента потребует перенастройки всей программы SSRCalc.

Комбинация методов ОФ ВЭЖХ и масс-спектрометрии (МС) с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (МАЛДИ) при исследовании пептидов существенно облегчает их поиск и разделение в сложных смесях [14, 15]. Точное время выхода пептида из колонки и установленная масса пептида создают в совокупности массово-временную метку пептида, которая почти однозначно его идентифицирует.

Биоактивные пептидные продукты, получаемые на основе иммунных реакций насекомых, являются основой для разработки новых фармакологических средств — альтернативы используемым в настоящее время антибиотикам. Механизм антимикробной активности пептидов в живых организмах во многих случаях сходен с их хрома-

тографическим поведением (сорбция, изменение конформации, взаимодействие гидрофобных и гидрофильных участков). Все это указывает на перспективность применения хроматографических методов для изучения биологической активности пептидов.

Целью данной работы является сопоставление экспериментальных данных о параметрах хроматографического удерживания антибактериальных пептидов гемолимфы *GM* на сорбенте SiO₂-C18 с теоретическими расчетами времен удерживания этих пептидов на основе их гидрофобности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Антибактериальные пептиды индуцировались в гемолимфе личинок *GM* в результате их иммунизации бактериями *Escherichia coli* (*E. coli*) или несимметричным диметилгидразином [11, 12]. Способы получения гемолимфы личинок, подготовки образцов к биохимическим и физико-химическим исследованиям подробно описаны в [16].

Анализ и разделение антибактериальных пептидов методом ОФ ВЭЖХ проводили на колонке, заполненной силикагелем C18 (Zorbax Eclipse XDB-C18, Agilent Technologies, США), размером 150 × 4.6 мм (размер зерна 5 мкм, диаметр пор 80 Å), упакованной в жидкостной хроматограф Agilent 1200 с диодно-матричным детектором и программным обеспечением ChemStation A.10.02. Режимы градиентного элюирования приведены в табл. 1. В качестве стандартов выбраны антибактериальные пептиды Nisin и Galleria defensin 1.

Масс-спектрометрическое исследование фракций гемолимфы *GM* методом МАЛДИ проводили с помощью масс-спектрометра UltraFlex II TOF (Bruker Daltonics, Германия), оснащенного азотным лазером ($\lambda = 337$, энергия лазерного излучения 110 кДж, частота импульса до 20 Гц), времяпролетным масс-анализатором с рефлектоном и программным обеспечением для сбора и обработки масс-спектров FlexControl 3.4 и FlexAnalysis 3.4. Ускоряющее напряжение составляло 25 кВ. Масс-спектры получали в режиме регистрации положительных ионов. Фрагментацию исходных метастабильных протонированных молекул пептидов в режиме распада за пределами ионного источника изучали с помощью масс-спектрометра UltraFlex II TOF-TOF (Bruker Daltonics), оснащенного неодимовым лазером ($\lambda = 355$ нм, энергия лазерного излучения 105 кДж, частота импульса до 20 Гц) и времяпролетным масс-анализатором с рефлектоном. Масс-спектры ионов-продуктов регистрировали методом LIFT (Bruker Daltonics). Начальное напряжение и ускоряющая разность потенциалов были равны 7 и 28 кВ соответственно. Точность измеренных моноизотопных масс $[M + H]^+$ в режиме рефлектрона составляла

Таблица 1. Условия хроматографического разделения антибактериальных пептидов *Galleria mellonella* на Zorbax Eclipse XDB-C18

№	Элюенты	Режим градиентного элюирования	Скорость элюента и T колонки, °C	Объем вводимой пробы, диапазон сбора фракций
1	0.04% ТФУ* в воде (А)– AcCN** (В)	5–80% В в диапазоне 0–30 мин, 80–100% В в диапазоне 30–32 мин	0.5 мл/мин, 25°C	20 мкл, 1–30 мин (через 1 мин)
2	0.04% ТФУ в воде (А)– 0.04% ТФУ в AcCN (В)	5–80% В в диапазоне 0–30 мин, 80–100% В в диапазоне 30–32 мин	0.5 мл/мин, 25°C	60 мкл, 3–9 мин (через 3 мин), 9–21.5 мин (через 0.5 мин), 21.5–30.5 мин (через 3 мин)
3	0.04% ТФУ в воде (А)– 0.04% ТФУ в AcCN (В)	10% В в диапазоне 0–5 мин, 10–80% В в диапазоне 5–45 мин	0.5 мл/мин, 25°C	25 мкл, 5–45 мин (через 1 мин)

* Трифторуксусная кислота, ** ацетонитрил.

0.007%, точность измеренных усредненных масс в линейном режиме – 0.05–0.1%, точность измеренных масс фрагментов – 1–2 Да (0.02–0.1%).

Образцы для МАЛДИ готовили на мишенях AnchorChip с матрицей DHB (2,5-дигидроксibenзойной кислотой) от Bruker Daltonics. Смешивали 10 мкл пептидного раствора и 0.3 мкл раствора матрицы (10 мг/мл) в 20%-ном растворе ацетонитрила (AcCN) в воде с добавкой 0.5%-ного раствора трифторуксусной кислоты (ТФУ). Полученную смесь высушивали на воздухе при атмосферном давлении.

Использовали систему Mascot [17] для определения первичной структуры пептидов на основании информации, получаемой при их диссоциации. Поиск проводился по массам метастабильных протонированных молекул пептидов $[M + H]^+$, полученным в работе [11] и присутствующим в базе данных NCBI [18]. Определение первичной структуры неизвестных пептидов проводили на основании результатов процедуры секвенирования *de novo* [19].

Гидрофобность пептидов рассчитывалась с помощью программы NuperChem 6.0 [20] на основании коэффициентов распределения в системе октанол/вода.

Для расчетов теоретических времен удерживания пептидов использовалась программа SSRCalc [9], основанная на аддитивной модели разделения пептидов и эмпирически определяемых коэффициентах гидрофобности.

Использовали AcCN (for HPLC, Aldrich, США), ТФУ (99%, Alfa Aesar, Германия) и тридистиллированную воду, очищенную на фильтрах Millipore (Milli-P QG, Waters, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 приведены антибактериальные пептиды, идентифицированные в составе гемолимфы иммунизированных личинок *GM* [11, 21].

Дополнительно в составе контрольной и иммунизированной гемолимфы *GM* были обнаружены фермент Lysozyme, белки Aporiphorin-3 и Hemolymph protein precursor с молекулярной массой $M = 27$ кДа, обладающие антибактериальным действием [11] (табл. 3).

Хроматографическое разделение антибактериальных пептидов и белков гемолимфы *GM* в режиме № 3 позволило определить их факторы удерживания k на SiO₂-C18 и сопоставить порядки элюирования с мерой их гидрофобности (табл. 3).

Данные, полученные для всех пептидов, кроме № 4 (см. табл. 2), свидетельствуют о линейной зависимости $\lg k$ от $\lg P$ (рис. 1а), которую можно описать уравнением $\lg k = a \lg P + b$, где константы $a = 0.9624$, $b = 0.5925$ (коэффициент корреляции $r^2 = 0.8013$). Используя это уравнение и рассчитанный логарифм относительной гидрофобности $\lg P$, можно предсказывать времена удерживания пептидов в данных хроматографических условиях.

Особое поведение пептида № 4, по-видимому, обусловлено его структурой. Для дефензинов (*Galleria defensin*) характерно наличие трех дисульфидных мостиков, стабилизирующих третичную структуру. Кроме того, дефензины, как правило, имеют короткую N-концевую α -спираль и тройную структуру β -складчатого листа, которые по длине и взаимному расположению аналогичны. Наличие дисульфидных связей в первичной структуре *Galleria defensin 1* и Nisin, отличает характер их взаимодействия с неполярной поверхностью силикагеля C18 от других пептидов, не содержащих этих связей.

Цекропины (Secropin-B analog, Secropin-D-like peptide) на основании аминокислотных по-

Таблица 2. Антибактериальные пептиды, обнаруженные в гемолимфе *Galleria mellonella*

№	Пептид	Аминокислотная последовательность пептида*	Масса, М, Да	N**	pI***
1	Cecropin-B analog	WKVFKKIEKIGRNIRNGIVKAG- PLIAVLGEAKAL	3728	34	11.02
2	Cecropin-D-like peptide	ENFFKEIERAGQRIRDAIISAAPAVETL- AQAQKIIKGGD	4253	39	6.45
3	Proline-rich antimicrobial peptide 1	DIQIPGIKKPTHRDIIPNWNPNVRTQP- WQRFGGNKS	4320	37	10.99
4	Galleria defensin 1	DTLIGSCVWGATNYTSDCNAECKRRG- YKGGHCGSFLNVNCWCE	4715	43	7.25
5	Galleria defensin 2	DTLIGRCVWGATNYTSDCNAE- CKRRGYKGGHCGSFLNVNCWCE	4786	43	7.25
6	Lebocin-like anionic peptide 1	EADPLWLYKGDNIERAPTTADHPILP- SIIDDVKLDPNRRYA	4816	42	4.51
7	Proline-rich antimicrobial peptide 2	EIRLPEPFRFPSPTVPKPIDIDPILPHPW- PRQTYPIIARRS	4929	42	9.97
8	Defensin-like peptide	DKLIGSCVWGATNYTSDCNAE- CKRRGYKGGHCGSFWNVNCWCEE	4949	44	7.46
9	Anionic antimicrobial peptide 2	ETESTPDYLNKNIQQQLEEYTKNFNTQVQ- NAFSDKIKSEVNNFIESLGKILNTEKKEAPK	6980	60	4.80

* Последовательность аминокислот (однобуквенный код) [21], ** N – число аминокислотных остатков в пептиде, *** pI – изоэлектрическая точка.

Таблица 3. Экспериментальные значения логарифма фактора удерживания k антибактериальных пептидов *Galleria mellonella* и рассчитанные значения логарифмов их относительной гидрофобности P (SSRCalc) и коэффициента распределения в системе октанол/вода P' (HyperChem)

№ пептида	Пептид	М, Да	lg k	lg P	lg P'
3	Proline-rich antimicrobial peptide 1	4320	0.987	1.523	-15.42
6	Lebocin-like anionic peptide 1	4816	1.029	1.581	
4	Galleria defensin 1	4715	1.055	–	-12.24
1	Cecropin-B analog	3728	1.063	1.606	-4.89
7	Proline-rich antimicrobial peptide 2	4929	1.097	1.707	3.81
2	Cecropin-D-like peptide	4253	1.117	1.678	3.41
9	Anionic antimicrobial peptide 2	6980	1.143	1.672	
	Lysozyme	14027	1.101	1.641	
	Hemolymph protein precursor	23764	1.167	1.754	
	Apolipophorin-3	18075	1.196	1.698	

следовательностей и структурных особенностей отнесены к линейным α -спиральным пептидам, не содержащим остатков цистеина, а пролинсодержащие пептиды (Proline-rich antimicrobial peptide 1 и Proline-rich antimicrobial peptide 2) – к пептидам со сверхпредставлением пролина и глициновых остатков [21].

Использование программы HyperChem для расчетов факторов удерживания позволяет получить линейную зависимость lg k от lg P' только для пяти антибактериальных пептидов (табл. 3, рис. 16). Ее можно описать уравнением $\lg k = 161.13 \lg P' - 176.49$ (коэффициент корреляции $r^2 = 0.8013$). Отсутствие линейной корреляции для анионных

пептидов (Lebocin-like anionic peptide, Anionic antimicrobial peptide, Apolipophorin-3) связано с особенностями этих полярных соединений. Отклонения от линейной зависимости нередки, когда рассматриваются группы соединений, отличающихся не только гидрофобными фрагментами, но и характером функциональных групп. Возможно, отсутствие линейной корреляции связано также со спецификой расчета в программе HyperChem, поэтому продолжают поиски моделей, связывающих параметры lg k и lg P' более корректно.

В случае иммунизации *GM* высокими концентрациями несимметричного гидразина или *E. coli* детектирована (МАЛДИ-МС) индукция неиз-

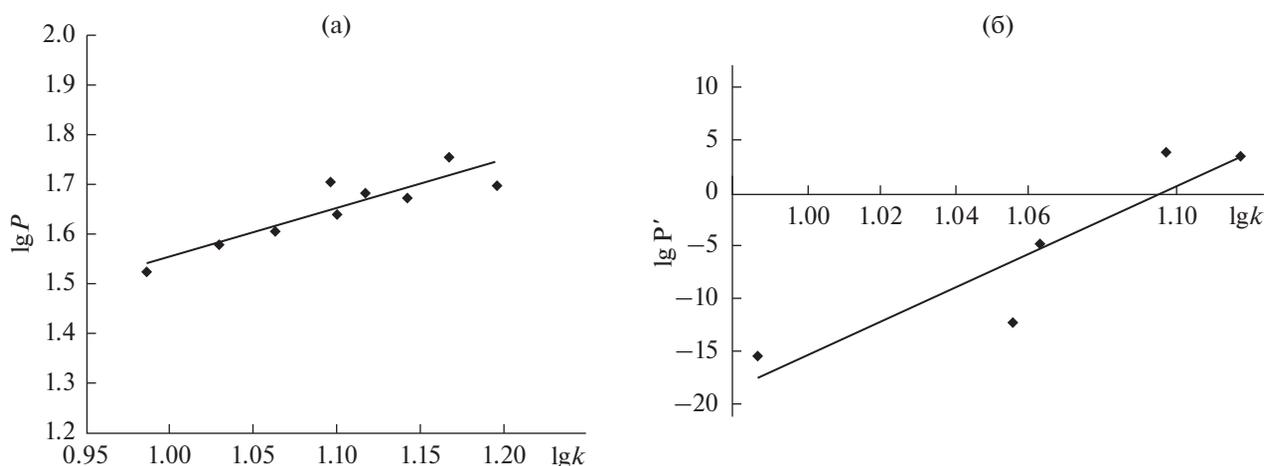


Рис. 1. Зависимость логарифма фактора удерживания $\lg k$ антибактериальных пептидов *Galleria mellonella* от логарифма относительной гидрофобности $\lg P$ (а) и от логарифма коэффициента распределения в системе октанол/вода $\lg P'$ (б).

вестных пептидов массой до 4 кДа (табл. 4), образовавшихся, по-видимому, в результате окислительной деструкции пептидов. С помощью алгоритма SSRCalc для аминокислотных последовательностей ранее неизвестных пептидов *GM* (определенных методом МАЛДИ-МС), была рассчитана относительная гидрофобность $\lg P$. На рис. 2 приведена зависимость порядка элюирования этих пептидов от их гидрофобности. Для разделения пептидов №№ 1–3, 6–10, 12–14, 16 (табл. 4) в режиме градиентного элюирования № 2 получена корреляционная зависимость $\lg k = 1.7959 \lg P - 0.2683$.

Обнаруженные корреляционные зависимости между логарифмами k и P , P' могут служить основой для априорных расчетов как хроматографического удерживания, так и гидрофобности, они позволяют описать удерживание различных классов соединений единой моделью, могут стать основой для разработки способа идентификации новых антибактериальных пептидов.

Экспериментальные результаты определения времен удерживания пептидов t_R в разных режимах разделения их смесей были сопоставлены с результатами расчетов t_R , полученных методом SSRCalc для описания закономерностей хроматографического разделения пептидов в градиентной ОФ ВЭЖХ (табл. 5–7).

Для хроматографического режима № 1 (табл. 1) найдены удовлетворительные корреляции экспериментальных и расчетных времен удерживания антибактериальных пептидов *GM* (табл. 5). Программа SSRCalc адекватно описывает сорбционное поведение пептидов №№ 2, 3, 5, 6, 9 и несколько хуже – поведение фрагментов этих пептидов (2f, 9f) (табл. 5).

Для ранее неизвестных индуцированных пептидов *GM* (табл. 4) также получены удовлетвори-

тельные корреляции экспериментальных и рассчитанных времен удерживания в режиме разделения № 1 (рис. 3).

Антибактериальные пептиды в условиях хроматографического режима № 1 элюируются в диапазоне концентраций АсСN 35–55%, тогда как в условиях хроматографического режима № 3 – в диапазоне 45–75%. Столь большое различие обусловлено присутствием ТФУ в АсСN (табл. 1), которая является ион-парным агентом и поддерживает постоянное значение рН в течение всего процесса разделения. При разделении антибактериальных пептидов в режиме № 3 (табл. 1) хроматографическое поведение пептидов №№ 2 и 9 модель SSRCalc описывает недостаточно точно

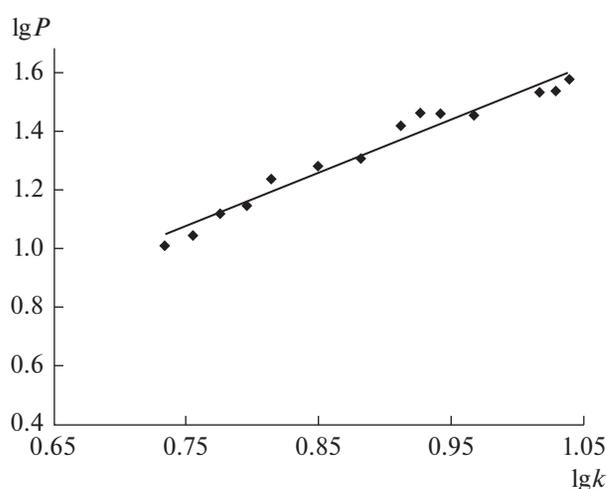


Рис. 2. Зависимость логарифма фактора удерживания от рассчитанного логарифма относительной гидрофобности для ранее неизвестных пептидов №№ 1–3, 6–10, 12–14, 16 (табл. 4), идентифицированных методом МАЛДИ-МС.

Таблица 4. Масса и аминокислотный состав протонированных молекул ранее неизвестных пептидов, обнаруженных в гемолимфе *Galleria mellonella*, иммунизированной 1%-ным раствором несимметричного диметилгидразина

№ пептида	[M + H] ⁺ , Да	Аминокислотная последовательность пептидов
1	1105	PTDERLGYR
2	1211	CAELEKWWF
3	1233	RELESTLETR
4	1241	GLSVAQGRDALPG
5	1359	RRGNDNFRLDP
6	1523	WRSPSNPYKYK
7	1783	KHESESEFLSESTQF
8	1590	HPTVVAYYCPMYF
9	1927	RMNYAASPFP SAHPHFV
10	1948	LYYKKKYKS NYHPNT
11	2108	DWPTTHTWLFHGKTWPP
12	2185	KAPETESGAAGGGSHSCVRSPLS
13	2340	GGASGHFNPDYSYPNSPKWP
14	2559	CMSMWMCGKSSRIRYMMIHAN
15	2563	DHWLWLRVNEGCVRSKDLEHP
16	3256	PGAYMMKAEMSVTYTACDEAKNYKRFS
17	3731	PVCGKCSHWAPNDFGNTTTLWVDPDWELKALHG
18	4047	RHALASLKDYTGTKNHETHDKSKGCWWVSVVCYL

Таблица 5. Физико-химические характеристики разделения смеси антибактериальных пептидов *Galleria mellonella* в условиях хроматографического режима № 1

№ пептида	Пептид	M, Да	k	t _R , мин	
				эксперимент	расчет (SSRCalc)
3	Proline-rich antimicrobial peptide 1	4320	6.6	13.8	15.2
2f	Cecropin-D-like peptide	2078	6.9	14.3	11.7
5	Galleria defensin 2	4786	7.2	14.8	14.4
6	Lebocin-like anionic peptide 1	4816	7.4	15.2	16.6
4	Galleria defensin 1	4715	8.0	16.2	14.6
9f	Anionic antimicrobial peptide 2	3420	8.5	17.2	15
2f	Cecropin-D-like peptide	3031	8.9	17.9	15.8
9	Anionic antimicrobial peptide 2	6980	9.4	18.8	17.7
2	Cecropin-D-like peptide	4253	9.6	19.2	18.1

(табл. 6), в отличие от режима разделения № 1. Однако для других антибактериальных пептидов наблюдаются хорошие корреляции экспериментальных и расчетных времен удерживания. Личейные зависимости (рис. 4) получены для пептидов №№ 1, 3, 6, 7 и Lysozyme (табл. 2), а также неизвестных ранее пептидов №№ 14, 16 (табл. 4).

Таким образом, аддитивная схема расчета с помощью алгоритма SSRCalc позволяет добиться практически приемлемой надежности прогнозирования удерживания пептидов, а полученные корреляционные зависимости могут стать основой для разработки способа идентификации неизвестных антибактериальных пептидов.

Аддитивные модели расчетов хроматографических параметров разделения, основанные на суммировании инкрементов, особенно актуальны для пептидов, содержащих большое количество разных аминокислот, каждая из которых имеет различные взаимодействующие группы, распределенные по всей молекуле. Антибактериальные цекропины (Cecropin-B analog и Cecropin-D-like peptide) – катионные α-спиральные пептиды, не содержащие остатков цистеина; к анионным пептидам относят Lebocin-like anionic peptide, Anionic antimicrobial peptide, Defensin-like peptide, Apolipophorin-3; структура пептидов *Galleria defensin* и *Nisin* стабилизирована дисульфидными

Таблица 6. Физико-химические характеристики разделения смеси антибактериальных пептидов *Galleria mellonella* в условиях хроматографического режима № 3

№ пептида	Пептид	k	t_R , мин	
			эксперимент	расчет (SSRCalc)
3	Proline-rich antimicrobial peptide 1	9.6	26.8	26.5
6	Lebocin-like anionic peptide 1	10.7	29.2	28.5
4	Galleria defensin 1	11.4	30.9	25.5
	Nisin	11.5	31.2	22.5
1	Сецропин-В аналог	11.6	31.4	30.5
7	Proline-rich antimicrobial peptide 2	12.2	33.7	31.1
2	Сецропин-Д-подобный пептид	13.1	35.2	30.6
9	Anionic antimicrobial peptide 2	13.9	37.2	30.1
	Apolipophorin-3	15.7	41.7	33.4

мостиками, Proline-rich antimicrobial peptides 1 и 2 – пептиды со сверхпредставлением пролина и глициновых остатков [21]. Соотнесение экспериментальных и расчетных данных показывает, что не всегда экспериментально определенные и теоретически рассчитанные времена удерживания пептидов коррелируют друг с другом, что, по-видимому, обусловлено взаимодействием пептидов с сорбентом С18 не только за счет дисперсионных сил. В результате ни один из рассмотренных алгоритмов аддитивной модели (SSRCalc и SuperChem) полностью не описывает разделение всех антимикробных пептидов *GM* и продуктов их окислительной деструкции, но прогнозы, полученные с помощью алгоритма SSRCalc, экспери-

ментально подтверждаются чаще. Наибольшие погрешности аппроксимации соответствуют пептидам с незащищенными концевыми группами, т.к. вклады этих полярных функциональных групп в баланс гидрофильных и гидрофобных свойств в системе, состоящей из водного раствора AcCN и алкильных групп С18, отличаются от аналогичного вклада в системе октанол/вода. Однако хроматографическое поведение некоторых пептидов при использовании разных режимов разделения описано с высокой точностью. При этом с изменением условий разделения (например, при переходе от режима № 1 к режиму № 3)

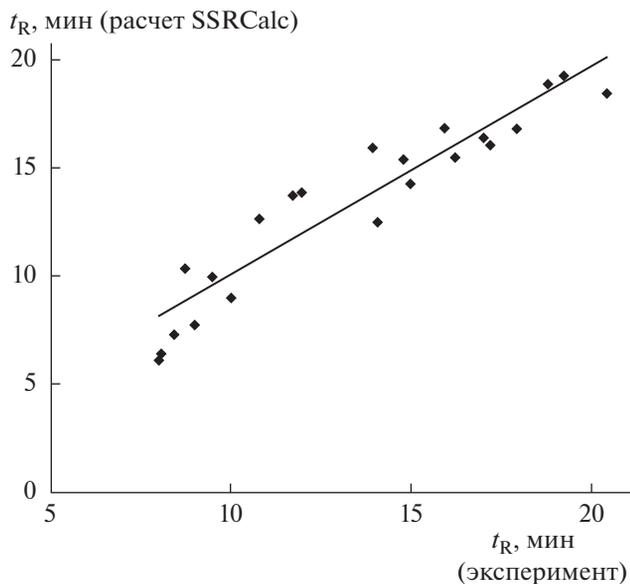


Рис. 3. Сопоставление экспериментальных (режим разделения № 1) и рассчитанных (алгоритм SSRCalc) времен удерживания ранее неизвестных индуцированных антибактериальных пептидов *Galleria mellonella* (см. табл. 4).

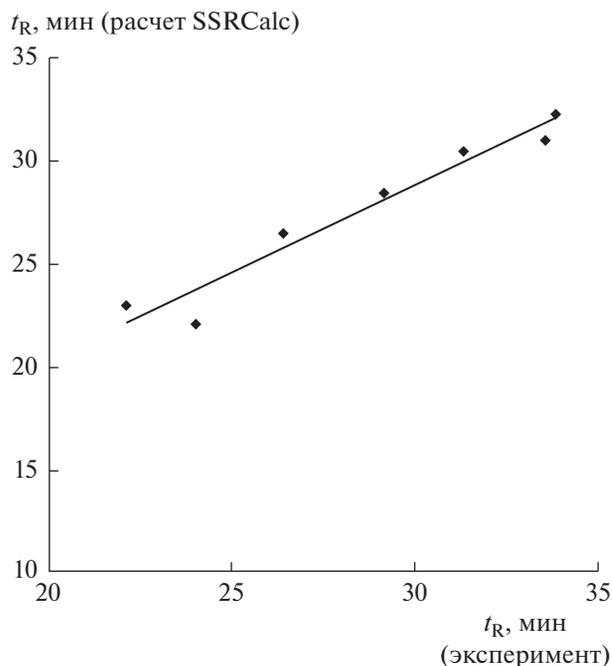


Рис. 4. Сопоставление экспериментальных (режим разделения № 3) и рассчитанных (алгоритм SSRCalc) времен удерживания антибактериальных пептидов *Galleria mellonella*.

изменяется точность описания моделью хроматографического поведения разных пептидов. Полученные данные о наиболее точном и корректном описании одних пептидов в режиме разделения № 1, а других пептидов – в режиме № 3 дополняют друг друга и могут рассматриваться в качестве одной из физико-химических характеристик разделения данных пептидов. Накопление экспериментальных данных по удерживанию пептидов в режиме ОФ ВЭЖХ позволит в дальнейшем корректировать имеющиеся модели физико-химического поведения этих соединений, создавать новые модели, обосновывать оптимальные условия разделения смесей, а при сочетании методов ОФ ВЭЖХ и МАЛДИ-МС проводить идентификацию компонентов сложных смесей пептидов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально исследовано хроматографическое поведение в условиях ОФ ВЭЖХ на силикагеле С18 антибактериальных пептидов *Galleria mellonella*, их фрагментов и модификаций, индуцированных воздействием несимметричного диметилгидразина или бактериями *E. coli* на гемолимфу личинок *GM*. Установлено, что существуют группы пептидов разного строения и функциональности, для которых удается добиться адекватного описания хроматографического поведения на основе предварительной оценки их гидрофобности с помощью алгоритмов Nureg-Chem и SSRCalc аддитивной модели хроматографического разделения. Внутри этих групп получены линейные зависимости факторов удерживания пептидов от их гидрофобности, позволяющие прогнозировать порядок элюирования.

Расчетные методы прогнозирования, связывающие хроматографическое удерживание с параметрами гидрофобности пептидов, хорошо работают в случае узких классов веществ, т. к. системы инкрементов в аддитивной модели расчетов разработаны для однотипных соединений. В составе иммунизированной гемолимфы *GM* присутствуют представители разных классов органических соединений, поэтому ни одна из рассмотренных аддитивных моделей полностью не описывает разделение всех антимикробных продуктов *GM*, но прогнозы, полученные с помощью алгоритма SSRCalc экспериментально подтверждались наиболее часто. Наблюдаемые отклонения от линейных зависимостей, вероятно, связаны с особенностями пептидов, различающихся не только гидрофобными фрагментами, но и природой функциональных групп. Однако все полученные закономерности в комплексе составляют основу, позволяющую описать хроматографическое поведение антибактериальных пептидов с разных сторон и тем самым выявить факторы, преимущественно определяющие их удерживание.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИФХЭ РАН.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Центр коллективного пользования ИФХЭ РАН за предоставленное для исследований оборудование.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cutuli M.A., Petronio J.P., Vergalito F., Magnifico I., Pietrangelo L., Venditti N., Di Marco R. // *Virulence*. 2019. V. 10. № 1. P. 527.
2. Leo A., Hansch C., Elkins D. // *Chem. Rev.* 1971. V. 71. № 6. P. 525.
3. Kundi V., Ho J. // *J. Phys. Chem. B*. 2019. V. 123. № 31. P. 6810.
4. Шатц В.Д., Сахартова О.В. Высокоэффективная жидкостная хроматография: Основы теории. Методология. Применение в лекарственной химии. Рига: Зинатне. 1988.
5. Snyder P.W., Mestrovic J., Moustakas D.T., Thomas S.W., Harder M. // *PNAS*. 2011. V. 108. P. 17889.
6. Высокоэффективная жидкостная хроматография в биохимии / Под ред. Хеншен А. и др. М.: Мир, 1988.
7. May D., Fitzgibbon M., Liu Y., Holzman T., Eng J., Kemp C.J., Whiteaker J., Paulovich A., McIntosh M. // *J. Proteome Res.* 2007. V. 6. P. 2685.
8. Krokhin O.V., Craig R., Spicer V., Ens W., Standing K.G., Beavis R.C., Wilkins J.A. // *Mol. Cell. Proteomics*. 2004. V. 3. P. 908.
9. <http://hs2.proteome.ca/SSRCalc/SSRCalc32.html>
10. Tarasova I.A., Guryča V., Pridatchenko M.L., Gorshkov A.V., Kieffer-Jaquinod S., Evreinov V.V., Masselon C.D., Gorshkov M.V. // *J. Chromatogr. B*. 2009. V. 877. P. 433.
11. Буряк А.К., Срибная О.С., Пурыгин П.П. // *Биомедицинская химия*. 2010. Т. 56. С. 387.
12. Полуни К.Е., Федоткина О.С., Полунина И.А., Буряк А.К. // *Коллоид. журн.* 2021. Т. 83. С. 611.
13. Николаев Е.Н., Попов И.А., Кононихин А.С., Индейкин М.И., Кукаев Е.Н. // *Успехи химии*. 2012. Т. 81. С. 1051.
14. Лебедев А.Т., Артеменко А.Т., Самгина Т.Ю. Основы масс-спектрометрии белков и пептидов. М.: Техносфера, 2012.
15. Tarasova A.I., Zubarev P.A., Goloborodko A.A., Gorshkov A.V., Gorshkov M.V. // *Масс-спектрометрия*. 2008. Т. 5. С. 7.
16. Пурыгин П.П., Срибная О.С., Кленова Н.А., Буряк А.К., Парамонов С.А., Литвинова Е.Г., Серебрякова М.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. № 1. С. 42.
17. http://www.matrixscience.com/search_form_select.html
18. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/guide/proteins/>
19. Артеменко К.А., Самгина Т.Ю., Лебедев А.Т. // *Масс-спектрометрия*. 2006. Т. 3. С. 225.
20. <http://www.hyper.com>
21. Lange A., Beier S., Huson D.H., Parusel R., Iglauer F., Frick J.-S. // *Genome Announc.* 2018. V. 6. e01220-17.

УДК 541.124.16

МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ПРИГОТОВЛЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ КОМПОЗИТОВ MeO_x/C КАК МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ И ИОННЫХ БАТАРЕЙ

© 2021 г. А. Н. Стрелецкий¹, *, И. В. Колбанев¹, А. Б. Борунова¹,
А. В. Леонов², О. Ю. Нищак³, Д. Г. Перменов⁴, О. П. Иванова⁵

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

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет,
Воробьевы горы, 1, стр. 3, Москва, 119992 Россия

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет,
Воробьевы горы, 1, стр. 2, Москва, 119992 Россия

⁴Центральный научно-исследовательский институт химии и механики,
ул. Нагатинская, 16а, Москва, 115487 Россия

⁵Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН,
ул. Косыгина, 4, Москва, 119334 Россия

*e-mail: str1945@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.07.2021 г.

После доработки 28.07.2021 г.

Принята к публикации 29.07.2021 г.

Изучены возможности механохимических методов для разработки перспективных материалов электродов суперконденсаторов состава MeO_x/C ($\text{Me} = \text{Mo}, \text{Mn}, \text{V}, \text{Bi}, \text{Sb}, \text{Tb}, \text{Cd}, \text{Pb}$; $\text{C} = \text{графит}$). Разработаны оптимальные методики механической активации и прессования таблеток. Свойства активированных систем исследованы с помощью комплекса методов: рентгеновской дифракции, адсорбционных методов (определение удельной поверхности по БЭТ, пористости), электронной микроскопии, измерений проводимости и емкости. Показано, что в выбранных условиях активации образуются наноразмерные композиты оксид металла/углерод с высокой удельной поверхностью (до $100 \text{ м}^2/\text{г}$) и значительной пористостью, при этом химические реакции между компонентами не происходят. Высокие значения удельной поверхности и пористости сохраняются при прессовании таблеток. Наиболее перспективными системами оказались $\text{MoO}_3/\text{5C}$, $\text{MnO}_2/\text{5C}$ и $\text{V}_2\text{O}_5/\text{5C}$. Сопrotивление этих систем составляет десятки и сотни Ом/см. Для системы $\text{MoO}_3/\text{5C}$ методом циклической вольтамперометрии в электрохимической ячейке при измерениях с электролитом H_2SO_4 получено значение удельной емкости материала $36 \text{ мкФ}/\text{см}^2$.

DOI: 10.31857/S0023291221060136

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы значительное внимание уделяется разработке различных устройств для хранения и использования энергии, в том числе аккумуляторов, батарей и суперконденсаторов. Преимуществами суперконденсаторов (см., например, [1–10]) являются высокая удельная мощность выделяемой энергии при разрядке (характерная для традиционных конденсаторов) и возможность накопления и хранения значительного количества энергии, свойственной лучшим типам аккумуляторов и батарей. Существенное преимущество суперконденсаторов заключается также в возможности реализации многочисленных

циклов их зарядки/разрядки без потери эксплуатационных свойств.

Наиболее эффективными являются суперконденсаторы, использующие как стандартную электростатическую, так и фарадеевскую составляющие емкости. Одними из перспективных материалов для электродов таких суперконденсаторов являются смеси MeO_x/C [1, 2, 5, 6, 9, 10]. Для оксидов металлов требуется наличие следующих свойств: металл с переменной валентностью, протекание фарадеевских процессов, высокая проводимость, большая удельная поверхность, стабильные наноструктуры, а также большое окно напряжений. Наибольшее внимание в литературе уделено RuO_x [1, 2], MnO_x [1, 2, 10], VO_x [1, 2],

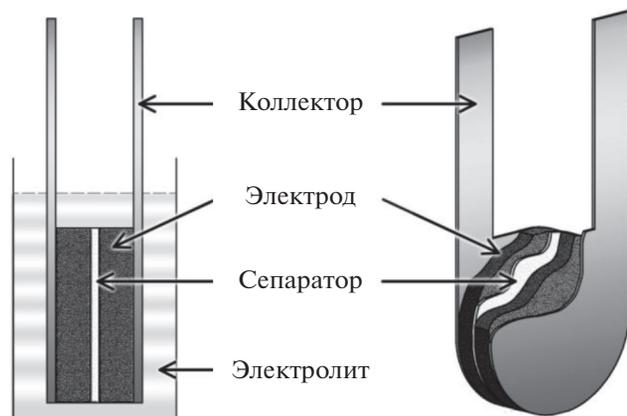


Рис. 1. Схема электрохимической ячейки.

CoO_x [1, 2] и некоторым другим оксидам, как в комбинации с различными модификациями углерода [5, 6, 8], так и без углерода. Привлекает внимание также система MoO_3/C [1, 11, 12], в том числе в связи с возможностью расширения окна напряжений в асимметричных суперконденсаторах.

Одними из развиваемых в последнее время методов получения материалов для батарей и суперконденсаторов являются механическая активация (МА) и механохимический синтез. В обзорах [13–15] и работах [16–19] последних лет рассмотрены возможности методов механохимии для приготовления материалов для различных батарей. Используя системы MeO_x/C , с помощью МА можно получать различные оксиды в наноразмерном состоянии, а также пористые высокодисперсные композиты оксид/углерод, создавать дефекты в оксидах, которые, возможно, будут увеличивать их проводимость, и т.д. Авторский коллектив имеет большой опыт в исследовании закономерностей образования, свойств и реакционной способности различных дефектов, возникающих при МА [20, 21], в том числе ряда оксидов MeO_x (MoO_3 [22, 23], CuO [24], V_2O_5 [25], Bi_2O_3 [26], MnO_2) и графита [27].

Настоящая работа посвящена исследованию структуры, адсорбционных и электрофизических свойств пористых композитов, образующихся при МА смесей оксидов MeO_x ($\text{Me} = \text{Mo}, \text{Bi}, \text{Mn}, \text{V}, \text{Sb}, \text{Tb}, \text{Cd}, \text{Pb}$) с графитом.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили химически чистые оксиды MoO_3 , MnO_2 , V_2O_5 , Bi_2O_3 , CdO , Sb_2O_5 , Tb_4O_7 , PbO и графит марки МПГ-6. Образец Bi_2O_3 перед помолом прогревали на воздухе

при 650°C для разложения карбоната $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ до оксида с выделением CO_2 [26].

МА смесей проводили в вибрационной мельнице SPEX-8000 на воздухе. Загрузка смесей составляла 10–13 г, масса шаровой загрузки — 43 г. Зная продолжительность активации и величину загрузки смеси, рассчитывали дозу механической активации D (кДж/г); методология расчета D описана в разделе 3.1. Активированные смеси анализировали методами адсорбции, рентгеновской дифракции и электронной микроскопии, а затем прессовали в таблетки. Методики приготовления таблеток из активированных порошков описаны в разделе 3.2.

Фазовый состав образцов определяли с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на компьютеризированном дифрактометре ДРОН-3М с медным анодом. Количественный фазовый состав устанавливали, используя программу Phan\% [28], размеры L областей когерентного рассеяния (ОКР) и величины микроискажений ϵ рассчитывали (с учетом геометрической ширины) по программе Profile [28].

Удельную поверхность порошков и расколотых таблеток определяли по низкотемпературной (77 К) адсорбции аргона и рассчитывали методом БЭТ. Пористую структуру механоактивированных образцов изучали методом адсорбции/десорбции азота при значениях относительного давления до $P/P_0 = 0.98$ при 77 К на установке Quantachrome NOVA. Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) проводили на микроскопе JEOL JSM-6390 LV.

Проводимость и емкость таблеток измеряли с помощью моста переменного тока E7-8 R,L,C на частоте 1 кГц. Использовали медные электроды диаметром 10 и 20 мм. Размер таблетки соответствовал размеру электродов. В отдельных случаях электрофизические свойства композитов измеряли с помощью электрохимической ячейки (рис. 1). Коллекторы изготавливались из танталовой фольги. Электролитом служил 1 М раствор H_2SO_4 . В качестве сепаратора использовали пленку «ПОРП» (НПП УФИМ). Электрохимические характеристики определяли с помощью потенциостата Р-150 (ООО Элинс) двухэлектродным методом. Циклические вольтамперограммы измеряли при значениях скорости развертки потенциала от 5 до 100 мВ/с.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Дифракционные измерения, определение удельной поверхности и пористости активированных систем

На первом этапе были проведены дифракционные и адсорбционные измерения для смесей MeO_x/C всех исследуемых оксидов с графитом

Таблица 1. Список исследованных систем, продолжительность t и доза D механической активации, удельная поверхность S композита, фазовый состав смесей MeO_x/C после активации, размер ОКР L и величина микроискажений ϵ оксидов, размер ОКР графита. [C] – содержание графита в смеси, S_g – расчетный вклад удельной поверхности активированного графита

№	Система	t , мин	D , кДж/г	[C], мас. %	S , м ² /г	S_g , м ² /г	Фазовый состав, мас. %		MeO _x		C L , нм
							MeO _x	C	L , нм	ϵ , %	
1	MoO ₃ /5C	30	1.0	28	31.9	9.2	63	37	71	0.36	20
2		180	6.0	28	51.6	56	+++	Следы	39	0.28	
3	MoO ₃ /C	90	3.0	7.7	18.8	7.6					
4	MnO ₂ /5C	180	6.3	41	97	85.7	57	43	175	0.14	7
5	5MnO ₂ /C	180	6.3	2.6	12.2	5.4	+++	Нет	74	0.27	
6	V ₂ O ₅ /5C	90	2.8	24	23.3	22	+++	?	89	0.24	
7	V ₂ O ₅ /C	90	2.8	6	10.86	5.4	+++	?	50	0.27	
8	Bi ₂ O ₃ /5C	180	4.8	11	29.3	23	+++	?	>200	0.45	
9	Sb ₂ O ₅ /2C	90	3.1	5.5	11.2	11.5	+++	Следы	28	0.48	
10	Tb ₄ O ₇ /3C	90	3.1	8.6	8.86	9.0	+++	Нет	49	0.57	
11	CdO/5C	180	6.1	32	23.3	67	58	42	>200	0.22	6
12	PbO/5C	120	4.2	21.2	16.8	29.5	56*	44	>200**	0.84**	
									34***	0***	
13	C(МПП-6)	180			209						

* Две фазы PbO – массикот и глет. ** Массикот. *** Глет.

после их МА. Перечень систем и данные о стехиометрии компонентов, содержании графита в смеси, а также продолжительности активации суммированы в табл. 1.

В табл. 1 приведены также величины дозы D (кДж/г) МА, которые рассчитывали по соотношению $D = J_m t$, где J_m – удельная энергонапряженность мельницы в конкретных условиях активации, а t – продолжительность активации. Величины энергонапряженности определили по скорости роста удельной поверхности S графита. В [27] было показано, что зависимость S графита от D , во-первых, не изменяется при варьировании энергонапряженности и типа мельницы и, во-вторых, линейна вплоть до значений $S \approx 500$ м²/г (значений D до 20 кДж/г), а работа образования свежей поверхности графита $A_S = 30 \pm 5$ Дж/м². Эти данные были использованы для калибровки мельницы. Из опыта 13 в табл. 1 следует, что после 180 мин активации образца графита навеской 10 г его удельная поверхность S составляет 209 м²/г. Следовательно, удельная энергонапряженность при загрузке $M = 10$ г равна: $J_m(10) = (A_S S)/t = (30 \text{ Дж/м}^2 \times 210 \text{ м}^2/\text{г})/(180 \times 60 \text{ с}) = 0.58 \text{ Вт/г}$. При изменении загрузки барабана M надо внести соответствующую поправку: $J_m(M) = (J_m(10) \times M)/10$.

В 4-ом столбце табл. 1 приведены величины дозы D для всех опытов. Некоторые расхождения

в значениях D при одинаковом времени помола обусловлены различиями в значениях M образцов и энергонапряженности мельницы.

После активации для всех образцов измеряли дифрактограммы (см. рис. 2 и табл. 1) и удельную поверхность по БЭТ (табл. 1). В некоторых случаях определяли пористость образцов и получали изображения их поверхности методом СЭМ.

3.1.1. Дифракционные измерения. Дифрактограммы большинства из активированных систем приведены на рис. 2. В случае системы MoO₃/5C (рис. 2а) для исходного образца (дифрактограмма 1) отчетливо наблюдаются линии обеих фаз, MoO₃ и C; после 30 мин активации (дифрактограмма 2) интенсивность линии графита уменьшилась, но ширина ее существенно увеличилась, а после 180 мин активации (дифрактограмма 3) основная линия графита практически исчезла. Никаких новых фаз, отличных от исходных, на дифрактограммах не обнаружено. В тех случаях, когда на дифрактограммах присутствовали линии обеих фаз, был проведен количественный фазовый анализ. Как следует из данных, приведенных в табл. 1, содержание фазы графита в образце MoO₃/5C-30 мин (образец 1) согласно дифракционным данным несколько превышает исходную концентрацию графита; возможно, это связано с экранированием оксида слоями углерода.

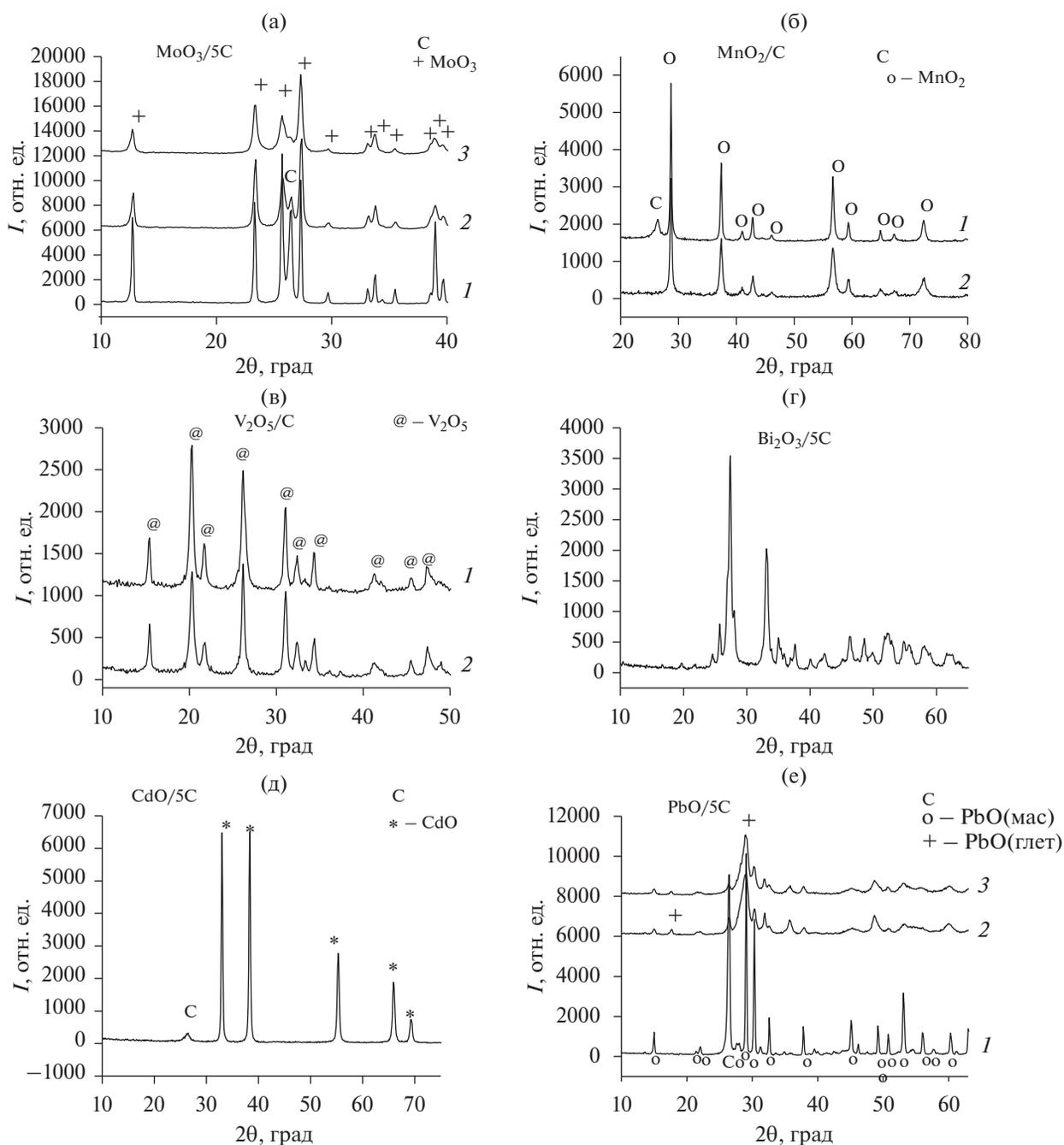


Рис. 2. Дифрактограммы смесей до и после МА: (а) $\text{MoO}_3/5\text{C}$, (б) $\text{MnO}_2/5\text{C}$ (кривая 1) и $5\text{MnO}_2/\text{C}$ (кривая 2), (в) $\text{V}_2\text{O}_5/5\text{C}$ (кривая 1) и $\text{V}_2\text{O}_5/\text{C}$ (кривая 2), (г) $\text{Bi}_2\text{O}_3/5\text{C}$, (д) $\text{CdO}/5\text{C}$ и (е) $\text{PbO}/5\text{C}$. Дозы активации (кДж/г): (а) 0 (1), 1 (2) и 6 (3), (б) 6.3, (в) 2.8, (г) 4.8, (д) 6.1, (е) 0 (1), 2.1 (2), 4.2 (3).

Сравнение дифрактограммы 1 с дифрактограммами 2 и 3 на рис. 2а показывает, что в процессе МА происходит значительное уширение дифракционных линий, обусловленное возникновением при активации различных дефектов, прежде всего, — уменьшением размеров кристаллитов (ОКР) и увеличением микроискажений. Для активированных оксидов металлов из анализа уширений двух линий определяли L ОКР и ве-

личину микроискажений ϵ . Для графита в лучшем случае удается выделить только одну линию, поэтому использовали ориентировочные данные количественного анализа. Соответствующие результаты приведены в табл. 1. Видно, что после 30 мин активации ($D = 1$ кДж/г) размеры L для MoO_3 уменьшились до 70 нм, а величина ϵ увеличилась до 0.36%. Размеры ОКР для графита в этом случае составляют около 20 нм. Увеличение про-

должительности активации смеси до 180 мин ($D = 6$ кДж/г) сопровождается уменьшением L для MoO_3 практически без изменения ϵ .

Можно отметить, что при МА MoO_3 в отсутствие графита значение L при дозах, близких к 1 и 6 кДж/г, составляло 18 нм, а значения ϵ были равны 0.6 и 1% соответственно [22]. Таким образом, добавление графита сопровождается заметным снижением скорости накопления дефектов обоих типов в MoO_3 . Почти полное исчезновение линии графита после 180 мин активации (дифрактограмма 3 на рис. 1а) может быть связано с существенным уменьшением размеров ОКР и (или) аморфизацией графита. В обоих случаях линия графита становится очень широкой, превращается в “гало”, которое очень трудно выделить на фоне интенсивной линии оксида.

На рис. 2б сопоставлены дифрактограммы двух активированных одинаковое время систем MnO_2/C с существенно разным содержанием углерода. При его наибольшем содержании (система $\text{MnO}_2/5\text{C}$) линия графита уверенно регистрируется даже после максимального времени активации. При этом содержание обоих компонентов, согласно данным количественного фазового анализа, очень близко к исходной стехиометрии. При минимальном содержании углерода (система $5\text{MnO}_2/\text{C}$) его вообще не удается зарегистрировать дифракционным методом. Увеличение содержания углерода в смеси приводит к более медленному накоплению дефектов в оксиде: для образца $\text{MnO}_2/5\text{C}$ размеры ОКР примерно в два раза больше, а величина микроискажений в два раза меньше, чем для образца $5\text{MnO}_2/\text{C}$ (сравните образцы 4 и 5 в табл. 1). Следует отметить также, что для этой системы характерна анизотропия размеров ОКР. Приведенные в табл. 1 значения L рассчитаны по отражениям 110/220; при выборе других отражений размеры ОКР оказываются существенно больше.

Для систем $\text{V}_2\text{O}_5/\text{C}$ (рис. 2в) и $\text{V}_2\text{O}_3/\text{C}$ (рис. 2г) основная линия графита перекрывается с линиями оксидов, и в этих случаях разделить фазы графита и оксидов методом рентгеновской дифракции невозможно. Наличие углерода в обеих этих системах также тормозит формирование дефектной структуры оксида. Размеры ОКР L в системе $\text{V}_2\text{O}_5/5\text{C}$ (образец 6 в табл. 1) заметно меньше, чем в системе $\text{V}_2\text{O}_5/\text{C}$ (образец 7) при примерном равенстве величин микроискажений. Для системы $\text{V}_2\text{O}_3/5\text{C}$ оказалось, что уширение линий дифрактограмм является деформационным, т.е. размеры ОКР находятся вне (выше) диапазона чувствительности метода, а все уширение обусловлено накоплением микроискажений. В то же время при механической активации V_2O_3 без уг-

лерода при тех же дозах удается достичь размера ОКР в 40 нм [26].

После МА смесей $\text{Sb}_2\text{O}_5/2\text{C}$ и $\text{Tb}_4\text{O}_7/3\text{C}$ (образцы 9 и 10 в табл. 1) на дифрактограммах (они не приводятся) зарегистрированы уширенные линии исходных оксидов со следами или даже без следов графита. Размеры ОКР в этих случаях составляют от 30 до 50 нм при наличии достаточно значительных микроискажений.

В системах $\text{CdO}/5\text{C}$ и $\text{PbO}/5\text{C}$ углерод после активации обнаружен (рис. 2д и 2е соответственно), а формальный количественный фазовый анализ (образцы 11 и 12 в табл. 1) приводит к значительному превышению содержания графита по сравнению с заданной стехиометрией. Для системы $\text{CdO}/5\text{C}$ ширина дифракционных линий оксида после помола изменилась незначительно, и уширение обусловлено только накоплением микроискажений. В случае системы $\text{PbO}/5\text{C}$ (образец 12) дифракционные линии оксида существенно уширились, кроме того, при МА имеет место фазовый переход. Исходный PbO (кривая 1 на рис. 2е) присутствовал в виде высокотемпературной фазы массивота. При активации происходит частичный фазовый переход массивот \rightarrow глет (кривые 2 и 3), причем в фазе массивота накапливаются только микроискажения, а образующаяся фаза глета имеет наноразмеры при отсутствии микроискажений (образец 12 в табл. 1).

Таким образом, в условиях проведенной МА систем MeO_x/C ($\text{Me} = \text{Mo}, \text{Mn}, \text{V}, \text{Bi}, \text{Sb}, \text{Tb}, \text{Cd}, \text{Pb}$) сколько-нибудь заметного химического взаимодействия между оксидами и углеродом не происходит, и после активации на дифрактограммах других фаз с участием металла кроме исходных оксидов не обнаружено. Единственное исключение — это PbO , в котором при МА, как известно [29, 30], происходит фазовое превращение массивот \rightarrow глет. В процессе МА оксиды $\text{Mo}, \text{Mn}, \text{V}, \text{Sb}, \text{Tb}$ приобретают наноструктуру с размерами кристаллитов в десятки нанометров и микроискажениями до 0.57%. Следует отметить, что присутствие графита тормозит возникновение дефектов в оксидах при МА. В частности, образование наночастиц при МА происходит медленнее, чем без графита, и чем выше содержание графита в системе, тем этот эффект торможения выражен более ярко. В системе $\text{MnO}_2/5\text{C}$ размеры ОКР оказались больше 100 нм. Для систем $\text{V}_2\text{O}_3/5\text{C}$, $\text{CdO}/5\text{C}$ и $\text{PbO}/5\text{C}$ размеры ОКР оказались больше 200 нм, т.е. лежат вне диапазона чувствительности метода. Результаты количественного фазового анализа в некоторых случаях приводят к завышению содержания графита (образцы 1, 11, 12 в табл. 1). Это может быть связано с образованием слоистых композитов, в которых наночастицы оксидов покрыты углеродной прослойкой.

3.1.2. Удельная поверхность. Величины удельной поверхности после МА для разных систем различаются очень сильно, примерно на порядок величины (табл. 1). Максимальной удельной поверхностью ($S = 50\text{--}100 \text{ м}^2/\text{г}$) характеризуются системы $\text{MoO}_3/5\text{C}$ и $\text{MnO}_2/5\text{C}$. Во всех случаях существенный вклад в величину S системы вносит удельная поверхность активированного графита. В табл. 1 (образец 13) приведена величина S графита после его активации в тех же условиях, что и остальных систем. Исходя из этих данных и массового содержания графита в смеси [С] была оценена парциальная удельная поверхность графита S_g для каждой из смесей. При оценках предполагалось, что процессы разрушения обоих компонентов при МА протекают независимо, а удельная поверхность графита является линейной функцией времени активации. Правильность последнего предположения подтверждается данными [27]. Учитывалось также некоторое различие в массах навесок.

Оказалось, что все системы можно разделить на две группы. Для большинства из них (образцы 1–10 в табл. 1) измеряемая удельная поверхность S больше или примерно равна парциальной удельной поверхности активированного графита S_g . Так, например, на начальной стадии МА системы $\text{MoO}_3/5\text{C}$ (образец 1) величина S составляла около $32 \text{ м}^2/\text{г}$, в то время как парциальная удельная поверхность графита S_g была примерно в три раза меньше. Как показано в [22], при МА чистого MoO_3 удельная поверхность при дозе 1 кДж/г может достигать $32 \text{ м}^2/\text{г}$. Можно полагать поэтому, что на начальной стадии активации разрушение компонентов происходит независимо и заметный вклад в суммарную величину S вносит удельная поверхность измельченного MoO_3 . Действительно, сумма значений удельных поверхностей активированного MoO_3 и графита $S = 0.72 \times 32 + 9.2 = 32.2 \text{ м}^2/\text{г}$ близка к экспериментально измеренной величине $31.9 \text{ м}^2/\text{г}$. При увеличении времени активации смеси $\text{MoO}_3/5\text{C}$ в 6 раз (образец 2) величина S_g тоже возросла в 6 раз и сравнялась с величиной S . Можно полагать, что после 180 мин МА поверхность наночастиц MoO_3 экранирована активированным графитом.

Для систем $\text{MnO}_2/5\text{C}$, $\text{V}_2\text{O}_5/5\text{C}$, $\text{Bi}_2\text{O}_3/5\text{C}$, $\text{Sb}_2\text{O}_3/2\text{C}$ и $\text{Tb}_4\text{O}_7/3\text{C}$ (образцы 4, 6, 8–10 в табл. 1) величины S и S_g примерно равны. Можно предположить, что в этих случаях также образуются частицы со структурой ядро/оболочка, в которых графит покрывает поверхность активированного оксида. При уменьшении содержания графита в смеси его не хватает для полного покрытия наночастиц оксида и величина S оказывается заметно больше, чем S_g . Наиболее убедительно это демонстрирует сравнение образцов 4 и 5, а также 6 и 7.

Таким образом, адсорбционные данные не противоречат высказанной выше гипотезе об образовании при МА структур оксидное ядро/углеродная оболочка.

Ко второй группе систем относятся $\text{CdO}/5\text{C}$ и $\text{PbO}/5\text{C}$ (образцы 11 и 12 в табл. 1). В этом случае оказалось, что величина S заметно меньше S_g . Природа этого эффекта пока не понятна; не исключено, что в этих системах нарушается принцип независимости разрушения компонентов смеси, заложенный в расчет S_g , и присутствие оксидов кадмия и свинца тормозит рост удельной поверхности графита.

3.1.3. Измерения пористости и электронная микроскопия. Для образцов $\text{MoO}_3/5\text{C}$ и $\text{V}_2\text{O}_5/5\text{C}$ измерения удельной поверхности в рамках метода БЭТ были дополнены измерениями пористости на установке Quantachrome Nova. Для этих образцов обнаруживается заметное количество пор. На рис. 3 приведена кривая распределения пор по размерам для образца $\text{V}_2\text{O}_5/5\text{C}$. Для образца $\text{MoO}_3/5\text{C}$ кривая распределения пор по размерам имеет аналогичный характер.

В табл. 2 сопоставлены средние радиусы пор и их объемы для обеих активированных смесей и активированного графита. Значения этих параметров, относящиеся к графиту, получены из анализа данных [27]. Для $\text{MoO}_3/5\text{C}$ после активации средний размер пор оказался равным 4.8 нм , а для $\text{V}_2\text{O}_5/5\text{C}$ 4.3 нм , т.е. их можно классифицировать как мезопоры. Общий измеренный объем всех пор для обоих образцов составляет $\langle V_p \rangle = 0.08\text{--}0.09 \text{ см}^3/\text{г}$ (табл. 2). В последнем столбце приведены предполагаемый объем пор фракции графита $\langle V_p^C \rangle$ в каждой из смесей, оцененный исходя из объема пор в чистом графите, содержания графита и времени активации. Видно, что объем пор в случае смесей заметно больше (в 1.5–3 раза) возможного объема пор в “графитовой” компоненте каждого из образцов. Из этого следует, что пористость образцов обусловлена как наличием графита, так и образованием пор в оксидах при их совместном измельчении с графитом.

На полученных методом СЭМ микрофотографиях образца $\text{MoO}_3/5\text{C}$, активированного 180 мин (рис. 4), видно, что в порошке присутствуют большие агрегаты размером около 50 мкм , окруженные очень мелкими осколочными частицами. Оказалось, что большие агрегаты являются “ажурными” и состоят из частиц размером менее 1 мкм . Приближенная оценка среднего размера этих малых частиц в предположении их сферичности дала среднее значение 800 нм при 950 частиц в выборке. Расчетная удельная поверхность $S_{\text{sp, calc}} = 0.13 \text{ м}^2/\text{г}$, что говорит о том, что каждая такая частица является, в свою очередь, пори-

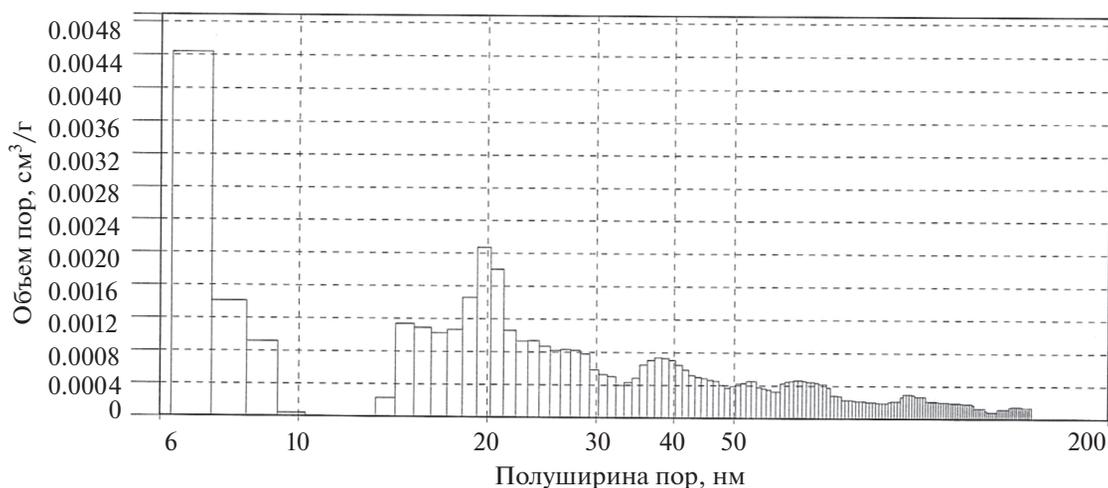


Рис. 3. Кривая распределения пор по размерам для образца $V_2O_5/5C$, активированного в течение 90 мин.

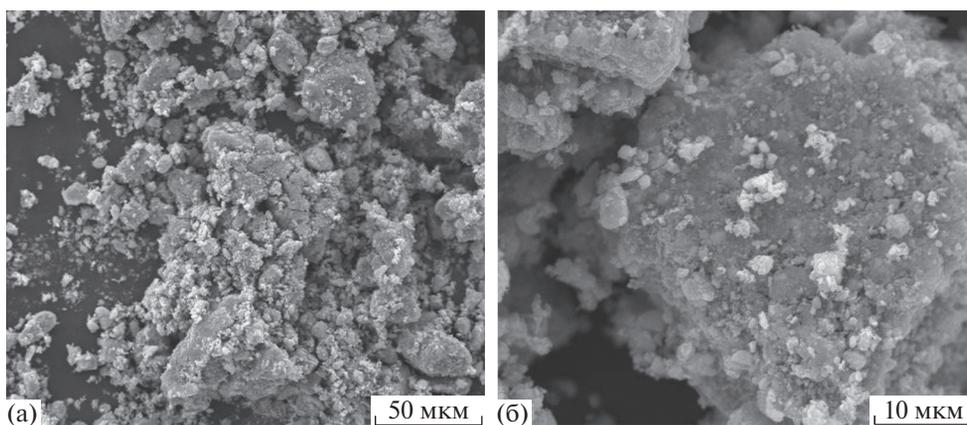


Рис. 4. СЭМ-изображения образца $MoO_3/5C$, активированного в течение 180 мин.

стой, т.е. образец имеет многоуровневое пористое строение. Аналогичные данные получены и для системы $V_2O_5/5C$ (рис. 5).

3.2. Электрофизические свойства активированных образцов

3.2.1. Приготовление массивных образцов, их удельная поверхность. Для измерения электрофизических

свойств необходимы образцы в виде таблеток. Первоначально мы попытались прессовать таблетки при комнатной температуре просто из активированного порошка, однако такие таблетки очень быстро разрушались. В качестве связующего сначала были использованы полиметилметакрилат (ПММА), а затем полиэтилен (ПЭ) и полипропилен (ПП). Оказалось, что наиболее разумная методика приготовления достаточно

Таблица 2. Средние радиус $\langle r_p \rangle$ и объем $\langle V_p \rangle$ мезопор в активированных смесях $MoO_3/5C$, $V_2O_5/5C$ и графите. [C] – содержание углерода в смеси, t – продолжительность МА, $\langle V_p^C \rangle$ – объем пор в графите (см. текст)

Система	[C], мас. %	t , мин	$\langle r_p \rangle$, нм	$\langle V_p \rangle$, см ³ /г	$\langle V_p^C \rangle$, см ³ /г
$MoO_3/5C$	28	180	4.8	0.09	0.063
$V_2O_5/5C$	24	90	4.3	0.078	0.026
Графит	100	180	4.5 [27]	0.224 [27]	–

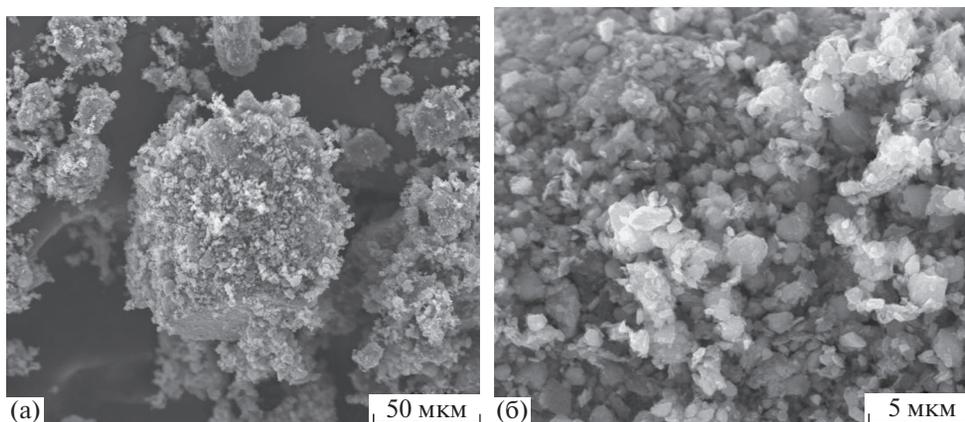


Рис. 5. СЭМ-изображения образца $V_2O_5/5C$, активированного в течение 90 мин.

прочных таблеток диаметром 10–20 мм заключается в смешении предварительно активированной смеси MeO_x/C с ПЭ (или ПП) и последующей дополнительной МА в течение 60–90 мин. Таблетки получали из такой дважды активированной смеси порошков прессованием при давлении 300 кг/см^2 и температуре 200°C в течение 2-х часов. Оказалось также, что 10% ПЭ или ПП достаточно для сохранения таблетками удовлетворительных механических свойств.

Пористость таблетки, определяющая возможность проникновения в нее электролита, является одним из важнейших свойств материалов для суперконденсаторов. Поэтому было проверено, не приводит ли дополнительное измельчение активированных порошков с ПЭ и компактирование активированной смеси в таблетку при достаточно высоких значениях температуры и давления к катастрофическому снижению удельной поверхности. В табл. 3 для двух систем, $MoO_3/5C$ и $MnO_2/5C$, сопоставлены величины удельной поверхности порошкообразных активированных композитов и приготовленных из них таблеток. Перед измерениями таблетки разрезали. Оказалось, что прессование таблеток снижает удельную поверхность образцов в несколько раз, однако она остается достаточно высокой.

3.2.2. Измерения емкости и проводимости. Результаты измерений сопротивления R и емкости C различных таблеток, выполненных с помощью моста переменного тока E7-8 R,L,C на частоте

1 кГц, приведены в табл. 4. Отметим, что целью проведенных оценочных измерений было выявление оптимального состава таблетированных композитов и соотношения оксид/графит/связующее вещество, при котором возможно получение наилучших параметров композитов. Для удобства полученные значения R и C были пересчитаны на единицу толщины таблеток, и сравнение проводилось для приведенных значений сопротивления ($R^* = R/h$) и емкости ($C^* = Ch$). Стрелочки \ddagger для образцов 12 и 14 указывают на существенную нестабильность данных при измерениях.

Приведенные в табл. 4 данные свидетельствуют о том, что электрическое сопротивление и емкость таблетированных композитов MoO_3/C , MnO_2/C и др. сильно зависят как от количества связующего полимера, так и от соотношения оксид/графит, а также от толщины таблеток. Наилучшие значения R^* и C^* получены для композита $V_2O_5/5C$ без полимерного связующего (образец 9): $R^* = 0.29 \text{ Ом/см}$ и $C^* = 3.5 \times 10^{-7} \text{ Ф см}$. К сожалению, таблетки без связующего не долговечны и очень быстро разрушаются. Добавка 50% ПЭ в систему MoO_3/C (образец 2) или 70% ПММА в $MoO_3/5C$ (образец 4) при близких значениях толщины таблеток (0.25 и 0.2 см) способствует резкому росту сопротивления и уменьшению емкости до исчезающе малых значений обоих образцов. Оптимальная концентрация связующего (ПЭ или ПП) оказалось равной 10%. При этом удалось по-

Таблица 3. Данные об удельной поверхности смесей после их МА и приготовления таблеток

Система	Удельная поверхность, S_{sp} , $\text{м}^2/\text{г}$ (Ar, 77 K)	
	после 180 мин активации	после приготовления таблетки
$MoO_3/5C$	52	22
$MnO_2/5C$	91	17

Таблица 4. Результаты измерения электрофизических свойств таблетированных композитов MeO_x/C различного состава

№	Система	Связующее	Толщина таблетки, см	Сопротивление, R^* , Ом/см	Емкость, C^* , Ф см
1	C	10% ПЭ	0.211	4	5.46×10^{-7}
2	MoO_3/C	50% ПЭ	0.25	$>4 \times 10^{10}$	4.75×10^{-12}
3		10% ПЭ	0.07	2×10^3	1.3×10^{-10}
4	$\text{MoO}_3/5\text{C}$	70% ПММА	0.20	3.5×10^6	8×10^{-14}
5		10% ПЭ	0.07	100	1.4×10^{-9}
6		10% ПЭ	0.24	1300	2.4×10^{-11}
7	$5\text{MnO}_2/\text{C}$	Нет	0.2	5×10^4	1×10^{-6}
8	$\text{MnO}_2/5\text{C}$	10% ПЭ	0.14	61	4.2×10^{-9}
9	$\text{V}_2\text{O}_5/5\text{C}$	Нет	0.35	0.29	$\geq 3.5 \times 10^{-7}$
10	$\text{Bi}_2\text{O}_3/5\text{C}$	10% ПЭ	0.08	5×10^3	5.6×10^{-11}
11	$\text{Sb}_2\text{O}_5/2\text{C}$	10% ПЭ	0.11	17×10^3	1.1×10^{-9}
12	$\text{Tb}_4\text{O}_7/3\text{C}$	5% ПЭ	0.05	$11 \times 10^4 \pm$	5.0×10^{-12}
13	$\text{CdO}/5\text{C}$	10% ПЭ	0.05	180	1×10^{-9}
14	$\text{PbO}/5\text{C}$	10% ПП	0.1	$70 \pm$	1×10^{-11}

лучить прочные таблетки с разумными значениями сопротивления и емкости (образцы 5, 8, 13 в табл. 4). Для таблетки активированного графита с 10% ПЭ (образец 1) величина C^* составляет всего 4 Ом/см. Для смесей графита с оксидами металлов при соотношении компонентов 1 : 1 такого низкого сопротивления достичь не удалось. Однако составы с большим содержанием графита характеризуются существенно более низким приведенным сопротивлением, чем образцы с меньшим его содержанием. Например, для системы MoO_3/C , т.е. при соотношении компонентов 1 : 1 (образец 3), величина C^* составила 2 кОм/см, а для системы $\text{MoO}_3/5\text{C}$ (образец 5), в которой мольное содержание углерода в 5 раз больше, величина C^* оказалась в 20 раз меньше. Также неплохие результаты получены для смеси $\text{CdO}/5\text{C}$ и 10% ПЭ (образец 13): $R^* = 180$ Ом/см, $C^* = 1 \times 10^{-9}$ Ф см.

Следует отметить заметное влияние толщины таблетки на величины R^* и C^* . Это удалось проследить на примере таблеток состава $\text{MoO}_3/5\text{C}$ и 10% ПЭ толщиной 0.07 и 0.24 см (образцы 5 и 6 соответственно), для которых с ростом толщины имело место увеличение приведенного сопротивления и уменьшение приведенной емкости. Наблюдаемая для системы $\text{MoO}_3/5\text{C}$ и 10% ПЭ зависимость значений R^* и C^* от толщины таб-

летки – чем она толще, тем выше ее приведенное сопротивление и меньше приведенная емкость, – по-видимому, может выполняться и для других исследуемых систем. Несомненно, что изучение влияния толщины таблеток композитов на их параметры – это предмет для дальнейших исследований.

Исходя из совокупности данных – высокая удельная поверхность, формирование однофазного композита $\text{MeO}_x/5\text{C}$, оптимальные проводимость и емкость – наиболее перспективными системами для дальнейших исследований представляются $\text{MoO}_3/5\text{C}$, $\text{MnO}_2/5\text{C}$ и $\text{CdO}/5\text{C}$ с 10% ПЭ. В то же время, нецелесообразно полностью исключать из рассмотрения и другие системы. В рамках настоящей работы первые дальнейшие измерения были проведены для системы $\text{MoO}_3/5\text{C}$.

3.2.3. Электрофизические свойства системы $\text{MoO}_3/5\text{C}$ + электролит. Высокая пористость механоактивированного композита $\text{MoO}_3/5\text{C}$ и данные об удельной поверхности разрезанных таблеток делают целесообразным измерения электрофизических свойств этого образца в электрохимической ячейке.

Для измерения электрохимических характеристик методом циклической вольтамперометрии на исследуемую ячейку подается циклическая ли-

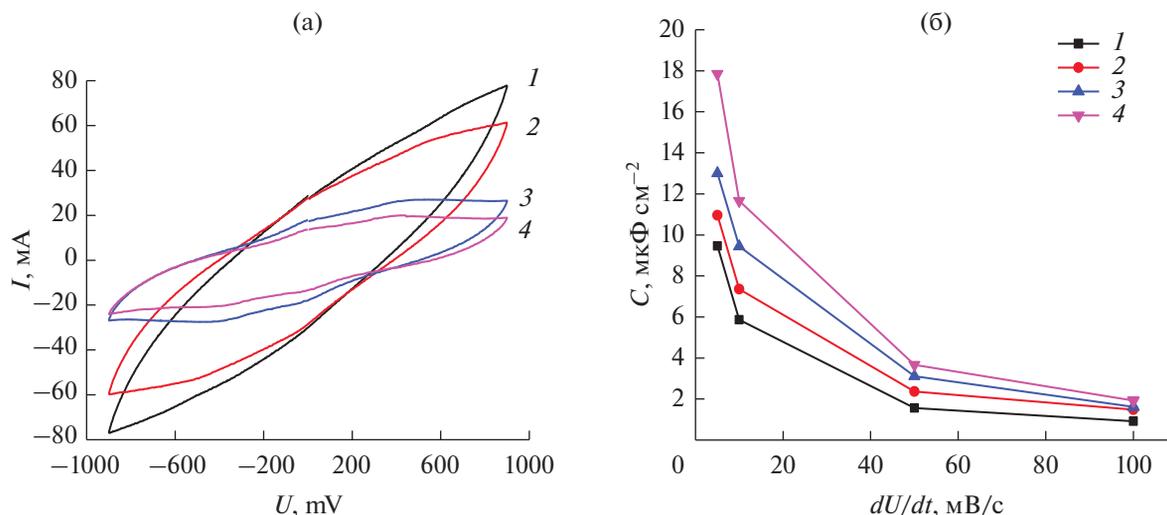


Рис. 6. (а) Циклические вольтамперограммы ячейки с $\text{MoO}_3/5\text{C}$, измеренные при скорости развертки потенциала 100 (1), 50 (2), 10 (3) и 5 мВ/с (4). (б) Зависимости удельной емкости C от скорости развертки dU/dt , полученные в экспериментах, проводившихся через 1 (1), 2 (2), 7 (3) и 14 сут (4).

нейная развертка напряжения и регистрируется зависимость тока от потенциала. Типичные вольтамперограммы ячейки, измеренные при различной скорости развертки напряжения (потенциала) dU/dt , представлены на рис. 6а. Наклон вольтамперограмм связан с наличием сопротивления у электрохимической ячейки. При этом наклон кривых уменьшается с уменьшением скорости развертки. Это может быть связано с наличием в материале нанопор, малый диаметр которых ограничивает скорость диффузии ионов электролита при зарядке и разрядке и таким образом влияет на сопротивление ячейки.

Удельную емкость электрохимической ячейки рассчитывали по формуле $C = I/(dU/dt)S$, где I – ток, протекающий через ячейку, S – удельная поверхность материала (двух электродов).

На рис. 6б показаны зависимости удельной емкости от скорости развертки потенциала, полученные в экспериментах, проводившихся через различные временные интервалы. Видно, что удельная емкость значительно увеличивается с уменьшением скорости развертки. Такое увеличение емкости наряду с сопротивлением ячейки может быть связано с наличием нанопор в структуре материала. Таким образом, при малых скоростях развертки диффузия ионов электролита в поры меньшего размера происходит более эффективно, чем при высоких скоростях.

В ходе периодической регистрации циклических вольтамперограмм в течение 2 недель емкость ячейки постепенно увеличивалась (рис. 6б). Возможно, это связано с тем, что диффузия раствора электролита в плотную таблетку происхо-

дит постепенно. Максимальное измеренное значение удельной емкости составило 18 мкФ/см^2 .

Также следует отметить, что в данном случае измерения проводились по двухэлектродной схеме, поэтому общая емкость ячейки обусловлена емкостями двух последовательно соединенных электродов. Так как ячейка симметрична, то емкость активного материала одного электрода должна быть вдвое выше емкости ячейки. Таким образом, максимальное значение удельной емкости композита $\text{MoO}_3/5\text{C}$ при измерениях с электролитом H_2SO_4 равно 36 мкФ/см^2 .

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены первые разведочные эксперименты по исследованию возможностей методов механохимии для приготовления наноразмерных пористых композитов состава MeO_x/C ($\text{Me} = \text{Mo}, \text{Mn}, \text{V}, \text{Bi}, \text{Sb}, \text{Tb}, \text{Cd}, \text{Pb}$; $\text{C} = \text{графит}$) как материалов электродов суперконденсаторов. Оказалось, что выбранные условия МА со сравнительно малыми дозами во всех случаях позволили создать композиты из исходных компонентов, избежав их химического превращения и образования карбидов.

Как известно (см., например, [20–26]), при МА достаточно легко в выбранных оксидах металлов создать наноразмерные состояния (ОКР) и иногда (в случае MoO_3 , MnO_2 , V_2O_5) получить наноразмерные частицы. Оказалось, однако, что совместная активация оксидов металлов с графитом резко замедляет образование наноразмерных состояний в оксидах и этот эффект усиливается с ростом количества графита в смеси. С другой сто-

роны, первые измерения проводимости таблеток из активированных смесей показали, что она существенно (на порядки величины) возрастает с ростом содержания графита (табл. 4). Поэтому основное внимание было уделено системам с максимальным содержанием графита – $\text{MoO}_3/\text{5C}$, $\text{MnO}_2/\text{5C}$, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{5C}$, а также $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{5C}$, $\text{CdO}/\text{5C}$, $\text{PbO}/\text{5C}$ и др.

В выбранных условиях МА удалось приготовить композиты с удельной поверхностью 50 ($\text{MoO}_3/\text{5C}$), 100 ($\text{MnO}_2/\text{5C}$) и 20–30 $\text{м}^2/\text{г}$ ($\text{V}_2\text{O}_5/\text{5C}$, $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{5C}$, $\text{CdO}/\text{5C}$). При этом в оксидах зафиксированы наноразмерные состояния размером в десятки нанометров в $\text{MoO}_3/\text{5C}$ и $\text{V}_2\text{O}_5/\text{5C}$, а также в $\text{Sb}_2\text{O}_5/\text{2C}$ и $\text{Tb}_4\text{O}_7/\text{3C}$. В $\text{MnO}_2/\text{5C}$ размеры ОКР составили около 170 нм, а в остальных системах – оказались больше значения, соответствующего пределу чувствительности метода их определения.

Содержание графита максимально (41 мас. %) в системе $\text{MnO}_2/\text{5C}$, и, как следует из данных количественного фазового анализа, весь графит существует в виде кристаллической фазы со средним размером ОКР 7 нм. Кристаллическая фаза графита обнаружена также в системах $\text{CdO}/\text{5C}$ и $\text{PbO}/\text{5C}$. Во всех этих случаях линии графита не перекрываются с линиями оксидов. В системе $\text{MoO}_3/\text{5C}$ после 180 мин МА линия графита почти не наблюдается. Это связано, по-видимому, с частичным перекрыванием сильно уширенной линии графита с одной из линий оксида.

Вопрос о структуре композитов остается открытым. С одной стороны некоторые дифракционные и адсорбционные данные (см. разделы 3.1.1 и 3.1.2) позволяют предполагать образование структур ядро/оболочка, где оболочкой является графит. С другой стороны из данных о пористости композитов (табл. 2) следует, что мезопоры находятся не только в графите, но и в оксиде. Для уточнения структуры композитов нужны дополнительные исследования.

Таким образом, проведенные первые измерения позволяют полагать, что механохимический метод приготовления высокодисперсных материалов MeO_x/C имеет перспективы развития. Методами механохимии удалось приготовить образцы с высокой пористостью и удельной поверхностью в десятки $\text{м}^2/\text{г}$ и удовлетворительной проводимостью. В отдельных первых опытах в электрохимической ячейке удалось достичь удельной емкости композита 36 $\text{мкФ}/\text{см}^2$. Отобраны наиболее перспективные системы для дальнейшего исследования. Ими являются $\text{MoO}_3/\text{5C}$ и $\text{MnO}_2/\text{5C}$. Целесообразно также продолжить изучение систем $\text{V}_2\text{O}_5/\text{5C}$ и $\text{CdO}/\text{5C}$.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы искренне благодарны Т.С. Журавлевой за интерес к работе, советы и помощь в проведении электрофизических измерений.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-03-00358а) и в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № АААА-А20-120021390044-2.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang G., Zhang L., Zhang J. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 797.
2. Zhi M., Xiang C., Li J., Li M., Wu N. // Nanoscale. 2013. V. 5. P. 72.
3. Faraji S., Ani F.N. // J. Power Sources. 2014. V. 263. P. 338.
4. Chen D., Wang Q., Wang R., Shen G. // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 10158.
5. Liu Y., Zeng Z., Wei J. // Front. Nanosci. Nanotech. 2016. V. 2. P. 78.
6. Borenstein A., Hanna O., Attias R., Luski S., Brousse T., Aurbach D. // J. Mater. Chem. A. 2017. V. 5. P. 12653.
7. Kandasamy S.K., Kandasamy K. // J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 2018. V. 28. P. 559.
8. Yang Z., Tian J., Yin Z., Cui C., Qian W., Wei F. // Carbon. 2019. V. 141. P. 467.
9. Liu H., Liu X., Wang S., Liu H.-K., Li L. // Energy Storage Mater. 2020. V. 28. P. 122.
10. Wu D., Xie X., Zhang Y., Zhang D., Du W., Zhang X., Wang B. // Front. Mater. 2020. <https://doi.org/10.3389/fmats.2020.00002>
11. Xia Q., Zhao H., Du Z., Zeng Z., Gao C., Zhang Z., Du X., Kulka A., Swierczek K. // Electrochim. Acta. 2015. V. 180. P. 947.
12. Brezesinski T., Wang J., Tolbert S.H., Dunn B. // Nat. Mater. 2010. V. 9. P. 146.
13. Gao Z., Sun H., Fu L., Ye F., Zhang Y., Luo W., Huang Y. // Adv. Mater. 2018. V. 30. 1705702.
14. Schlem R., Burmeister C.F., Michalowski P., Ohno S., Dewald G.F., Kwade A., Zeier W.G. // Adv. Energy Mater. 2021. 2101022.
15. Wang Y., Song S., Xu C., Hu N., Molenda J., Lu L. // Nano Mater. Sci. 2019. V. 1. P. 91.
16. Schlem R., Muy S., Prinz N., Banik A., Shao-Horn Y., Zobel M., Zeier W.G. // Adv. Energy Mater. 2020. V. 10. 1903719.
17. Boulineau S., Courty M., Tarascon J.-M., Viallet V. // Solid State Ion. 2012. V. 221. P. 1.

18. *Asano T., Sakai A., Ouchi S., Sakaida M., Miyazaki A., Hasegawa S.* // Adv. Mater. 2018. V. 30. 1803075.
19. *Kwak H., Han D., Lyoo J., Park J., Jung S.H., Han Y., Kwon G., Kim H., Hong S.T., Nam K.W., Jung Y.S.* // Adv. Energy Mater. 2021. V. 11. 2003190.
20. *Baláž P., Achimovičová M., Baláž M., Billik P., Cherkazova-Zheleva Z., Criado J.M., Delogu F., Dutková E., Gaffet E., José F., Martínéz G., Kumar R., Mitov I., Rojac T., Senna M., Streletskii A., Wiczorek-Ciurowa K.* // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 7571.
21. *Streletskii A.N., Sivak M.V., Dolgoborodov A.Yu.* // J. Mater. Sci. 2017. V. 52. P. 11810.
22. *Сивак М.В., Стрелецкий А.Н., Колбанев И.В., Леонов А.В., Дегтярев Е.Н., Перменов Д.Г.* // Коллоид. журн. 2015. Т. 77. С. 355.
23. *Сивак М.В., Стрелецкий А.Н., Колбанев И.В., Леонов А.В., Дегтярев Е.Н.* // Коллоид. журн. 2016. Т. 78. С. 618.
24. *Streletskii A.N., Kolbanev I.V., Vorobieva G.A., Dolgoborodov A.Yu., Kirilenko V.G., Yankovskii B.D.* // J. Mater. Sci. 2018. V. 53. P. 13550.
25. *Kokorin A.I., Streletskii A.N., Kolbanev I.V., Borunova A.B., Degtyarev E.N., Leonov A.V., Permenov D.G., Konstantinova E.A.* // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. P. 19991.
26. *Стрелецкий А.Н., Колбанев И.В., Воробьева Г.А., Леонов А.В., Борунова А.Б., Дубинский А.А.* // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 617.
27. *Борунова А.Б., Стрелецкий А.Н., Перменов Д.Г., Леонов А.В.* // Коллоид. журн. 2015. Т. 77. С. 134.
28. *Shelekhov E.V., Sviridova T.A.* // Met. Sci. Heat Treat. 2000. V. 42. P. 309.
29. *Senna M., Imamura K.* // Mater. Res. Bull. 1984. V. 19. P. 59.
30. *Streletskii A.N., Borunova A.B., Shiryaev P.A., Shashkin D.P.* // Russian J. Phys. Chem. 1995. V. 69. P. 887.

УДК 541.124.16

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МЕХАНОХИМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ MeO_x/C ($Me = Mo, Mn, Bi, V$)

© 2021 г. А. Н. Стрелецкий^{1, *}, Г. А. Воробьева¹, И. В. Колбанев¹,
А. Б. Борунова¹, А. В. Леонов²

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

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет,
Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119992 Россия

*e-mail: str1945@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.08.2021 г.

После доработки 10.08.2021 г.

Принята к публикации 13.08.2021 г.

Методами термогравиметрии и калориметрии в сочетании с масс-спектроскопией, а также с помощью рентгеновской дифракции исследованы термические превращения в механически активированных системах MoO_3/C , MnO_2/C , Bi_2O_3/C и V_2O_5/C , перспективных в качестве материалов для электродов суперконденсаторов и ионных батарей. Установлено, что кристаллическая структура активированных высокодисперсных нанокмпозитов устойчива до 250–350°C в зависимости от природы оксида. Проанализирована реакционная способность образующегося “слабосвязанного” кислорода в различных оксидах при МА при восстановлении углеродом. В случае MoO_3 и MnO_2 существенное снижение температуры начала восстановления оксидов углеродом обусловлено более низкими температурами разложения оксидов с выделением кислорода в результате активации. Сопоставлено взаимодействие механически активируемых оксидов с углеродом и с алюминием и СО. Оказалось, что присутствие углерода понижает температуру восстановления MnO_2 , практически не влияет на скорость реакции в случае MoO_3 и Bi_2O_3 и повышает температуру превращения V_2O_5 .

DOI: 10.31857/S0023291221060148

1. ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что механическая активация (МА) двухкомпонентной смеси сопровождается возникновением самых разнообразных дефектов в компонентах, в том числе наностояний и наночастиц, появлением реакционноспособных центров, а также перемешиванием компонентов и гомогенизацией смеси (см., например, [1–3]). Одним из следствий МА является существенное ускорение химических превращений при последующем прогреве активированных композиций.

Настоящая статья посвящена анализу термических превращений в механически активированных системах MeO_x/C ($Me = Mo, Mn, Bi, V$). Интерес к МА и термическим превращениям в этих системах после активации обусловлен различными причинами. Значительное внимание уделено возможностям механохимического приготовления тугоплавких карбидов металлов. Наиболее широко используемый способ – это МА смесей оксидов металлов с углеродом и последующий их прогрев [1–3]. Таким способом, в част-

ности, приготовлены наноразмерные карбиды молибдена [4–7] и ванадия [8, 9]. Применение МА позволяет существенно снизить температуру синтеза и является экономически целесообразной. Другой вариант этого метода заключается в добавлении к смеси MeO_x/C Al [10], Mg [11, 12], Ca [13] или Zn [14], окисление которых кислородом из MeO_x термодинамически очень выгодно, и совместный помол трехкомпонентной смеси. В результате температура синтеза карбидов MeC_x резко понижается, и достаточно часто удается механохимически синтезировать карбиды при формально комнатной температуре. Авторы объясняют этот эффект развитием при помолке самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, инициируемого окислением введенных дополнительно металлов.

Для выяснения физических причин ускорения реакций оксидов с углеродом при МА целесообразно выяснить природу и реакционную способность дефектов, которые возникают при МА индивидуальных оксидов, а также сопоставить взаимодействие активированных оксидов с другими

Таблица 1. Список и стехиометрия исследованных систем. [C] – массовое содержание графита в смеси, *t* – продолжительность МА, *D* – доза МА, *S* – удельная поверхность композита, *T*(ДСК) – значения максимальной температуры прогрева в ДСК-эксперименте

№	Система	[C], мас. %	<i>t</i> , мин	<i>D</i> , кДж/г	<i>S</i> , м ² /г	<i>T</i> (ДСК), °С
1	MoO ₃ /5C	28	0	0		800
2			30	1.0	31.9	350, 500, 600, 800
3			180	6.0	51.6	350, 500, 600, 800, 850
4	MnO ₂	0	0	0	0.5	1000
5	MnO ₂	0	40	7.2	31	300, 600, 1000
6	5MnO ₂ /C	2.6	180	6.3	12.2	550
7	MnO ₂ /5C	41	180	6.3	97	550
8	Bi ₂ O ₃ /5C	11	180	4.8	29.3	260, 450, 700, 700
9	V ₂ O ₅ /C	6	90	2.8	10.9	300, 520, 650
10	V ₂ O ₅ /5C	24	90	2.8	23.3	300, 520, 650

реагентами. Дефектная структура MoO₃, V₂O₅ и Bi₂O₃, подвергнутых МА, детально исследована [15–17]. Проанализированы закономерности восстановления как исходных оксидов, так и активированных в газовой среде на примере систем MoO₃/H₂ [18–21] и V₂O₅/CO [22, 23]. В [24] показано, что МА приводит к приобретению MnO_x высокой каталитической активности в процессах гидрирования CO₂. Проведен большой цикл работ (см., например, обзоры [25–27] и работы [28–30]) по созданию механически активированных энергонасыщенных композитов с использованием систем, состоящих из двух твердых компонентов (Al, Mg + MeO_x). Оказалось, что такие композиты обладают рядом преимуществ (например, более высокой скоростью горения) по сравнению с энергонасыщенными композитами, приготовленными традиционными способами [28]. Накопленные данные позволили высказать предположение [27, 31], что важнейшими причинами ускорения химических превращений при МА являются образование в оксидах реакционноспособного “слабосвязанного” кислорода и формирование большой поверхности контакта компонентов. Одной из целей настоящей работы является проверка этого предположения для термических реакций в механически активированных системах MeO_x/C (Me = Mo, Mn, Bi, V), а также сравнение реакционной способности активированных оксидов с углеродом и алюминием.

Еще одна причина интереса к системам MeO_x/C обусловлена тем, что многие из них являются перспективными материалами для электродов суперконденсаторов (см. например, обзоры [32, 33] и работы, посвященные системам MoO₃/C [34, 35] и V₂O₅/C [36]). Одним из спосо-

бов приготовления этих систем является МА. Можно указать на обзор [37] и работы по использованию МА для приготовления материалов электродов из MoO₃/C [38], V₂O₅/C [39, 40] и MnO₂/C [41, 42]. Отметим, что в предыдущей статье [43] нами были исследованы возможности МА систем MeO_x/C (Me = Mo, Mn, V, Bi, Sb, Tb, Cd, Pb; C = графит) для приготовления материалов электродов суперконденсаторов. В контексте этого направления предполагается проверить термическую стабильность механически активированных композитов MeO_x/C.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Список исследованных систем, их состав, весовое содержание графита в смеси, продолжительность *t* и доза *D* механической активации, а также величина удельной поверхности *S* приведены в табл. 1. Образцы 1–3 и 6–10 из этой таблицы – те же, что были приготовлены в работе [43]. МА этих смесей проводили в вибрационной мельнице SPEX-8000 на воздухе. Результаты расчета дозы активации и данные по удельной поверхности также приведены в [43]. Исходный MnO₂ (образец 4 в табл. 1) активировали на воздухе в гораздо более мощной мельнице конструкции Аронова. После активации он имел удельную поверхность 31 м²/г (образец 5 в табл. 1).

Для всех образцов, представленных в табл. 1, проведены измерения методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ) с масс-спектральным анализом их состава. Термогравиметрические исследования проводились на приборе синхронного термического анализа STA 449C (NETZSCH, Герма-

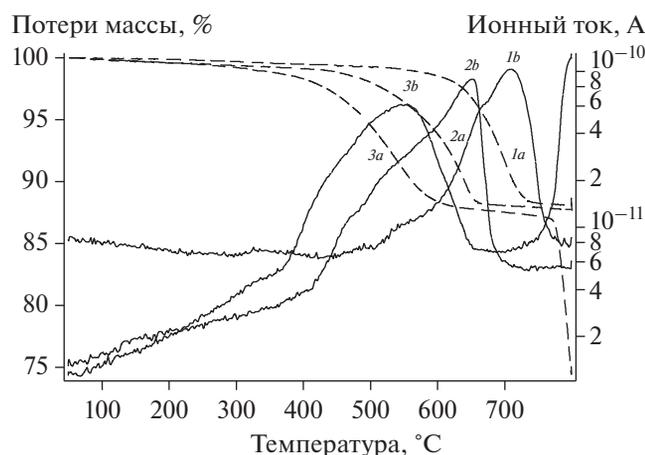


Рис. 1. Уменьшение массы (1а, 2а, 3а) и выделение CO_2 (1б, 2б, 3б) при прогреве исходной (1а, 1б) и активированных 30 (2а, 2б) и 180 мин (3а, 3б) смесей MoO_3/C в He до 800°C .

ния), сопряженного с масс-спектрометром Aeolos-32 в среде He высокой чистоты марки “55” (99.9995%) при различных значениях температуры вплоть до 1000°C . В последнем столбце табл. 1 для каждого из образцов приведены значения максимальной температуры для каждого прогрева в ДСК-ячейке.

После каждого прогрева проводили дифракционные измерения. Фазовый состав образцов определяли с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре Дрон-3М. Количественный фазовый состав устанавливали с помощью программы Phan% [44], величины областей когерентного рассеяния и микроискажений рассчи-

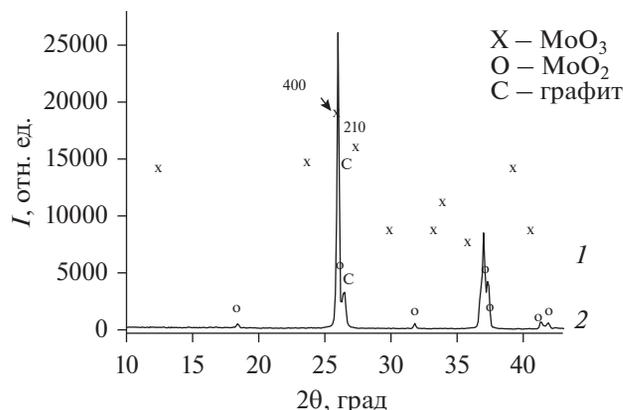


Рис. 2. Дифрактограммы исходной смеси MoO_3/C до (1) и после (2) прогрева в He до 800°C .

тавали (с учетом геометрической ширины) по программе Profile [44].

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

3.1. Система MoO_3/C

Для системы MoO_3/C были исследованы три образца состава MoO_3/C (28 мас. % C) с разной продолжительностью МА (№№ 1–3 в табл. 1). Результаты ДСК, ТГ и масс-спектрального анализа этих образцов суммированы на рис. 1 и 3, а дифракционные измерения до и после их прогрева – на рис. 2 и 4 и в табл. 2.

На рис. 1 приведены данные об изменении массы и кинетике выделения CO_2 при прогреве в ДСК-ячейке всех трех образцов MoO_3/C . Прогрев неактивированной смеси сопровождается

Таблица 2. Количественный фазовый состав и изменение массы $\Delta M/M$ системы MoO_3/C до и после ее помола и прогрева до разных значений температуры T

Образец	$T, ^\circ\text{C}$	Фазовый состав, мас. %					$\Delta M/M, \%$
		MoO_3	C	Mo_4O_{11}	MoO_2	Mo_2C	
Исходный (№ 1)	25	72	28				
	800		33.4		66.6		-11.8
После 30 мин МА (№ 2)	25	63	37				-0.93
	350	63	37				-2.18
	500	42.7	39.6	12.0	5.7		-6.2
	600		+	57.1	42.9		-12.15
	800		21.4		78.6		
После 180 мин МА (№ 3)	25	+	Следы				-1.38
	350	+	+				-5.11
	500	55.9			44.1		-12.84
	800				57.4	42.6	-38.59
	850		17.9		3.6	78.5	

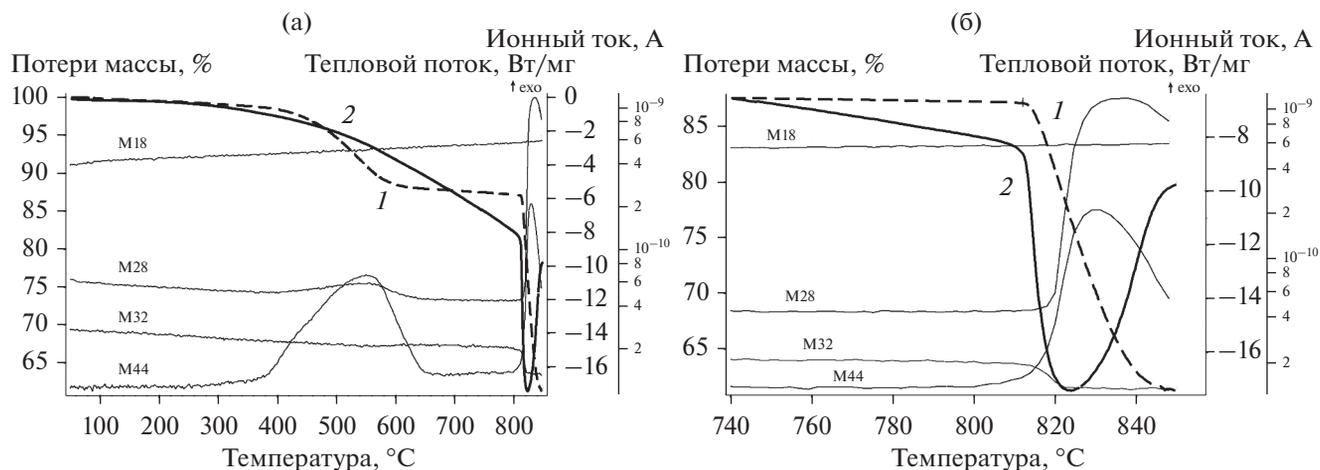


Рис. 3. (а) Уменьшение массы (1), тепловые эффекты (2) и ионные токи, соответствующие значениям $m/z = 28, 44, 18$ и 32, при прогреве активированной 180 мин смеси $\text{MoO}_3/5\text{C}$ в He до 850°C. (б) Фрагмент рис. За в температурном диапазоне 740–850°C. Обозначения те же.

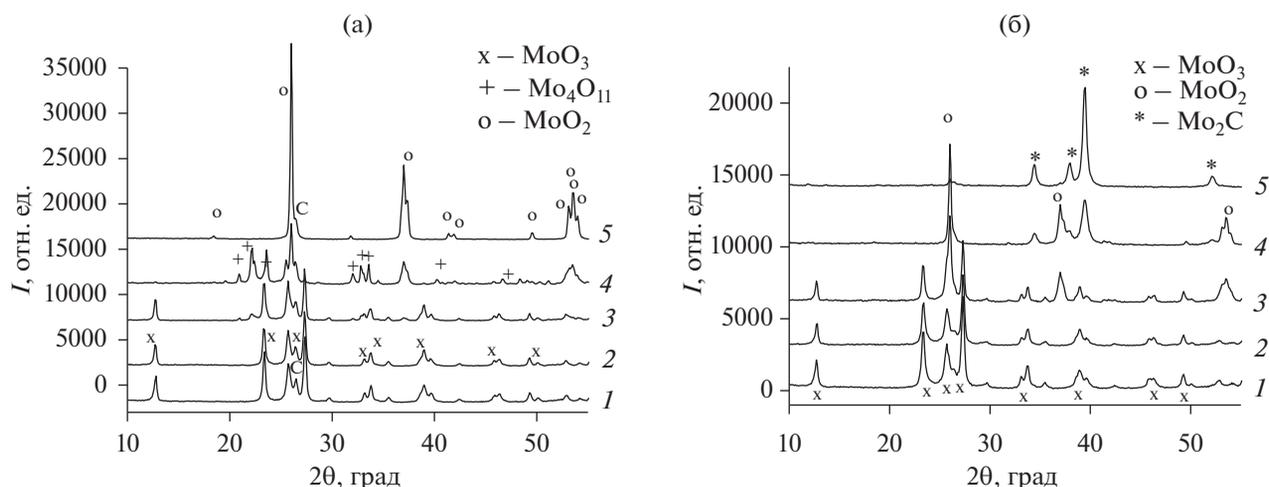
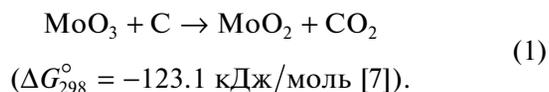


Рис. 4. (а) Дифрактограммы смеси $\text{MoO}_3/5\text{C}$ после 30 мин МА (1) и прогрева до 350 (2), 500 (3), 600 (4) и 800°C (5) в ДСК-ячейке. (б) Дифрактограммы такой же смеси после 180 мин МА (1) и прогрева до 350 (2), 500 (3), 800 (4) и 850°C (5).

уменьшение массы (кривая 1а) с выделением CO_2 (кривая 1б) в температурном диапазоне 450–760°C. Образование CO_2 при восстановлении оксида сопровождается слабо выраженным экзотермическим эффектом (кривая не приведена).

На рис. 2 сопоставлены дифрактограммы этой смеси до и после прогрева в инертной среде. Для исходного образца до прогрева зафиксированы обе фазы, MoO_3 и С (рис. 2, кривая 1 и табл. 2), причем исходный образец MoO_3 текстурирован. Для изотропного образца MoO_3 соотношение интенсивностей линий 400 и 210 составляет $I(400)/I(210) = 0.45$. В случае исходного MoO_3 интенсивность линии 400 аномально высока и отношение $I(400)/I(210) = 1.2$. После прогрева до

800°C обнаружены только фазы MoO_2 и графита. Таким образом, при прогреве происходит брутто-реакция



Следовательно, можно полагать, что уменьшение массы образца обусловлено расходом части графита и кислорода оксида на образование CO_2 .

Как следует из рис. 1, МА приводит к снижению температуры восстановления оксида при прогреве образцов. Кривая 2а резкого уменьшения массы после 30 мин активации смещена в

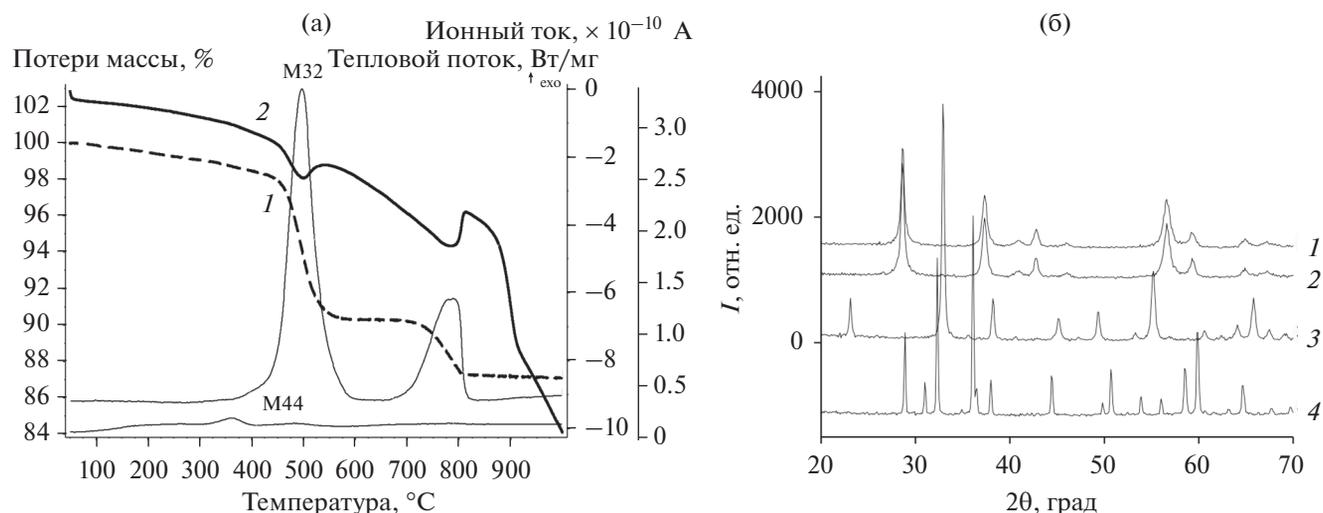


Рис. 5. (а) Изменение массы (*I*), тепловые эффекты (*2*) и ионные токи, соответствующие значениям $m/z = 32$ и 44 (выделению O_2 и CO_2), при прогреве в He образца активированного 40 мин MnO_2 . (б) Дифрактограммы MnO_2 после 40 мин МА (*1*) и прогрева до 300 (*2*), 600 (*3*) и 1000°C (*4*).

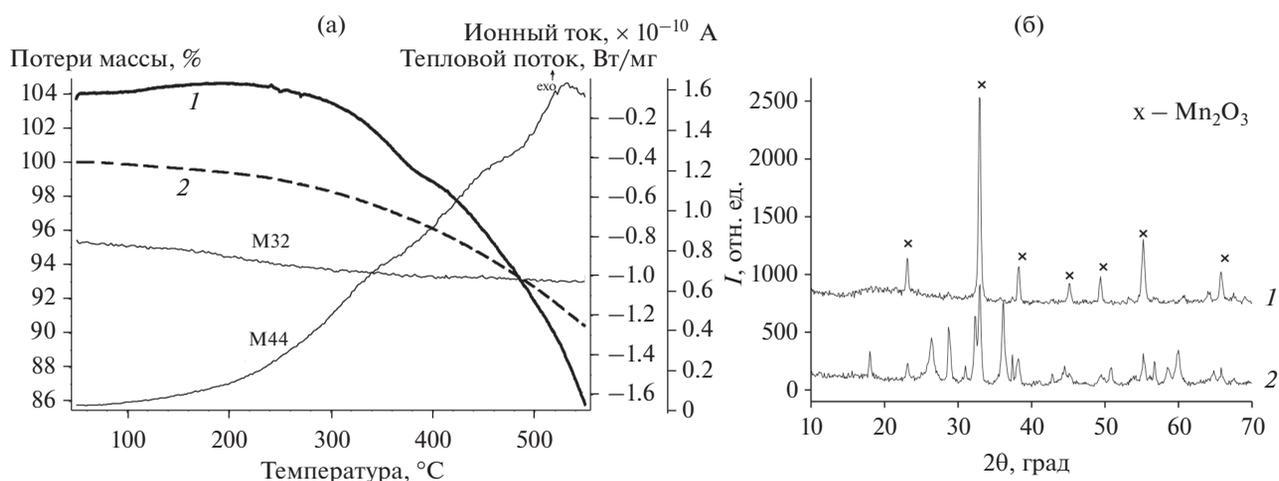


Рис. 6. (а) Тепловые эффекты (*I*), изменение массы (*2*) и ионные токи, соответствующие значениям $m/z = 32$ и 44 (выделению O_2 и CO_2), при прогреве в He образца $5MnO_2/C$, активированного в течение 180 мин. (б) Дифрактограммы активированных образцов $5MnO_2/C$ (*1*) и MnO_2/C (*2*), прогретых до 550°C.

низкотемпературную область на 80°C, а кривая *3a* (180 мин активации) – на 170°C относительно неактивированного образца (кривая *1a*). Для обоих активированных образцов MoO_3 выделение CO_2 начинается при 100°C. Более интенсивное выделение CO_2 (кривая *2b*) начинается при 420°C для образца после 30 мин активации и при 350°C для образца после 180 мин активации (кривая *3b*). Выделение углекислого газа завершается при 700 и 650°C соответственно для образцов 2 и 3 табл. 1.

Для образца $MoO_3/5C$ после 180 мин активации наблюдается резкое дополнительное уменьшение массы при температуре 770°C (кривая *3a* на рис. 1). Для более четкого выявления второй

стадии восстановления в следующем опыте такой же образец прогрели до 850°C (рис. 3). На рис. 3а, помимо данных о потере массы и ионном токе, отвечающем CO_2 ($m/z = 44$), приведены также калориметрические данные и величины ионных токов, соответствующих воде ($m/z = 18$), CO и N_2 ($m/z = 28$) и кислороду ($m/z = 32$). На рис. 3б высокотемпературная часть этого опыта показана в увеличенном масштабе. Отчетливо видно, что вторая, высокотемпературная стадия потери массы сопровождается интенсивным эндозффектом.

Анализ масс-спектральных данных подтверждает, что первая стадия восстановления оксида молибдена сопровождается выделением CO_2 со

следами CO, а на второй стадии основным выделяющимся газом является CO с небольшой примесью CO₂. Действительно, как видно на рис. 3а, при температуре около 550°C интенсивность тока, обусловленного ионом CO₂⁺ ($m/z = 44$), возрастает примерно на порядок величины одновременно с уменьшением массы образца. Фоновое значение тока ионов с $m/z = 28$ обусловлено следами азота в остаточных газах. Небольшое увеличение этого ионного тока, имеющее место одновременно с ростом с пика, отвечающего $m/z = 44$, обусловлено ионом CO⁺ – осколком CO₂. Соотношение интенсивностей ионных токов CO⁺ и CO₂⁺, как следует из рис. 3а, равно примерно 0.15, т.е. чуть выше табличного значения 0.11. Ионный ток, обусловленный остаточным кислородом ($m/z = 32$), в этом температурном диапазоне не изменяется. При высоких температурах (рис. 3б) наблюдается другая картина. Прирост ионного тока, отвечающего $m/z = 28$, примерно на порядок больше прироста тока ионов с $m/z = 44$. Это однозначно указывает на то, что основным газом, выделяющимся на второй стадии, является CO. В то же время некоторое небольшое количество CO₂ также выделяется из образца. Следует отметить, что в начале второй стадии резко падает давление кислорода, т.е. можно полагать, что на начальном этапе этой стадии процесса кислород из газовой фазы также принимает участие в окислении углерода.

Для более детального исследования отдельных стадий процесса восстановления MoO₃ углеродом был проведен прогрев его образцов до ряда промежуточных значений температуры, которые были выбраны исходя из данных о потере массы, и для всех образцов они приведены в табл. 1. После каждого прогрева анализировали фазовый состав образцов методом рентгеновской дифракции.

Дифрактограммы обоих активированных образцов MoO₃/5C до и после их прогрева в ДСК-ячейке до разной температуры приведены на рис. 4, а результаты количественного фазового анализа сопоставлены в табл. 2. В этой таблице также суммированы данные о потере образцами массы ($\Delta M/M$) при прогреве.

После МА смеси MoO₃/5C текстура MoO₃ исчезает, уширяются линии оксида и графита, новые линии не появляются. После 30 мин активации видны обе фазы – MoO₃ и C (кривая 1 на рис. 4а), соотношение фаз близко к исходной стехиометрии (табл. 2), $I(400)/I(210) = 0.6$, удельная поверхность $S = 32 \text{ м}^2/\text{г}$ (табл. 1). После 180 мин активации (кривая 1 на рис. 4б) линия графита почти исчезла, остался только MoO₃, соотношение интенсивностей $I(400)/I(210) = 0.48$, т.е.

близко к значению для изотропного оксида, $S = 52 \text{ м}^2/\text{г}$.

Как следует из рис. 4 и табл. 2, после прогрева до 350°C в обоих активированных образцах MoO₃/5C присутствуют только обе исходные фазы. В образце № 2 (30 мин активации) после прогрева до 500°C наряду с MoO₃ рентгеновская дифракция обнаруживает продукты восстановления оксида – промежуточную фазу Mo₄O₁₁ и фазу MoO₂. Прогрев этого образца до 600°C приводит к исчезновению фазы MoO₃, и в нем содержится около 60 мас. % фазы Mo₄O₁₁ и 40 мас. % MoO₂. Наконец, при прогреве до 800°C промежуточная фаза Mo₄O₁₁ полностью восстанавливается до MoO₂. Таким образом, из анализа дифракционных данных следует, что первая стадия восстановления протекает по реакции (1) через образование промежуточного продукта Mo₄O₁₁, при этом до 300°C фазовый состав не изменяется, а конечный продукт MoO₂ начинает возникать при 500°C. В образце MoO₃/5C, подвергнутом активации в течение 30 мин, восстановление оксида молибдена до MoO₂ завершается к 800°C.

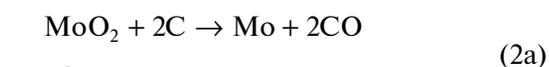
Сопоставим дифракционные данные с результатами ТГ-анализа. В расчете на 100 г в смеси имеются 72 г MoO₃ + 28 г C, т.е. 48 г Mo + 24 г O + 28 г C. В реакции (1) CO₂ в смеси образуется из кислорода оксида и углерода. На это расходуется 1/3 кислорода (24 г × 1/3 = 8 г) и столько углерода, сколько надо для образования CO₂ (8×12)/32 = 3 г. Таким образом, общие потери массы кислорода и углерода должны составлять 11 г на 100 г смеси, т.е. 11%. Эта цифра достаточно близка к экспериментальным данным о потерях массы, приведенным в табл. 2.

Для образца № 3 с большей дозой активации (180 мин) первая стадия протекает несколько быстрее, чем для образца № 2. В результате не удалось обнаружить промежуточный продукт Mo₄O₁₁, а при прогреве до 800°C зарегистрировано появление Mo₂C. При 850°C фаза Mo₂C становится доминирующей.

Таким образом, для образцов с большой дозой активации при 780–810°C начинается вторая стадия восстановления по брутто-реакции



Согласно [7], эту реакцию можно представить в виде



$$(\Delta G_{298}^\circ = 275.9 \text{ кДж/моль [7]}),$$



$$(\Delta G_{298}^\circ = -53.1 \text{ кДж/моль [7]}).$$

Таблица 3. Характеристики двух стадий взаимодействия оксида молибдена с графитом по реакциям (1) и (2). $T_{0.5}$ и T_{fin} — температуры полупревращения и завершения реакции, ΔM_{exp} и ΔM_{calc} — экспериментальные и расчетные значения уменьшения массы

Образец MoO ₃	MoO ₃ + C → MoO ₂ + CO ₂ (1) экзотермическая реакция				MoO ₂ + C → Mo ₂ C + CO (2) эндотермическая реакция	
	$T_{0.5}$	T_{fin}	ΔM_{exp} , %	ΔM_{calc} , %	ΔT , °C	ΔM_{exp} , %
Исходный	680	720	11.80	11		
После 30 мин МА	600	660	12.15			
После 180 мин МА	540	620	<12.84		780–850	25.75

При максимальной температуре прогрева 850°C почти весь MoO₂ превратился в карбид молибдена. Из данных рис. 3б следует также, что в реакции (2) принимает небольшое участие газообразный кислород.

В табл. 3 суммированы основные характеристики двух стадий взаимодействия MoO₃ с С.

Подводя итог сказанному, можно сделать следующие утверждения.

1. Первая стадия восстановления MoO₃ углеродом протекает по брутто-уравнению (1) с выделением CO₂ через промежуточную стадию образования фазы Mo₄O₁₁. Возникновение активных состояний при МА MoO₃ снижает температуру полупревращения оксида на 1-ой стадии его восстановления до MoO₂ на 100–150°C. При этом превращение начинается, по-видимому, при 100–150°C.

2. Для образца MoO₃/5С с максимальной дозой МА и максимальной удельной поверхностью (примерно 52 м²/г) удалось провести полное восстановление оксида до карбида (брутто-реакции (1) и (2)) при температуре прогрева до 850°C. Вторая реакция является эндотермической и сопровождается выделением СО.

3. При прогреве до 350°C концентрация фазы MoO₃ в системе остается неизменной. Потеря массы при этом составляет 1.38%, что соответствует формальной стехиометрии MoO_{2.88}. До температуры 500°C в системе сохраняется некоторое количество кристаллической фазы MoO₃ наряду с другими кристаллическими фазами. При этом потеря массы составляет 5.11%; это соответствует формальной стехиометрии MoO_{2.54}.

Полученные результаты в целом совпадают с литературными данными и вносят в них некоторые уточнения. В [6, 7] отмечается, что реакция (1) может протекать в процессе механической обработки, однако следы продукта (MoO₂) удается наблюдать только при очень длительной активации. В нашем случае была осознанно выбрана небольшая доза активации [43] ($D \leq 6$ кДж/г), и следов MoO₂ после помола обнаружено не было. Ги-

потеза о том, что сформировавшийся при МА композит имеет структуру ядро/оболочка, где оболочка состоит из углерода, подтверждается данными [4, 7]. Температурные диапазоны первой и второй стадий восстановления в нашей работе и по данным [4, 6] достаточно близки. При малых дозах активации удалось методом рентгеновской дифракции подтвердить образование промежуточной фазы Mo₄O₁₁. Эта фаза наблюдалась при восстановлении образцов неактивированного MoO₃ в атмосфере H₂ [20, 21] или СО [22, 23], однако для МА-образцов MoO₃/С она ранее, по-видимому, не наблюдалась. В нашей работе также экспериментально подтверждены теоретические предсказания [7] того, что реакция (2) сопровождается эндотермическим эффектом и при ее протекании выделяется, прежде всего, СО. Можно отметить, что нам не удалось обнаружить промежуточную фазу Мо на второй стадии восстановления (реакции (2а), (2б)). Как следует из [7], это обусловлено достаточно высоким содержанием графита в смеси в нашем случае.

Обсудим возможные причины снижения температуры восстановления MoO₃ углеродом в результате МА. Одной из них является образование наноразмерной композитной структуры, где наночастицы оксида покрыты аморфным углеродом, при этом удельная поверхность смеси составляет 52 м²/г, т.е. в результате МА происходит существенное увеличение поверхности контакта компонентов. Второй причиной является, по-видимому, образование “слабосвязанного” кислорода в MoO₃. В [31] показано, что при прогреве в вакууме активированного образца MoO₃ из него при температуре 200–450°C (см. рис. 7 в [31]) выделяется в газовую фазу кислород в количестве до 8×10^{19} молекула/г, при том что в отсутствие МА кислород начинает выделяться в газовую фазу только при температуре выше 500°C. В результате обеднения решетки кислородом формируется фаза Mo₄O₁₁, причем количество выделившегося кислорода примерно в два раза превышает необходимое для протекания реакции $4\text{MoO}_3 \rightarrow \text{Mo}_4\text{O}_{11} + \text{O}$. В присутствии “внешнего” кислорода в газовой фазе выделение “решеточного”

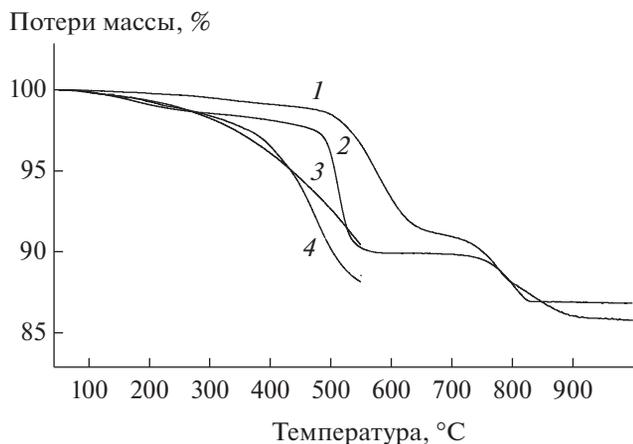


Рис. 7. Сравнение термогравиметрических данных при разложении в He исходного (1) и активированного (2) MnO_2 , а также активированных смесей $5MnO_2/C$ (3) и $MnO_2/5C$ (4). Образцы 4–7 табл. 1.

кислорода прекращается, но в молекулярно плотных композитах MoO_3/C и MoO_3/Al ничто не мешает решеточному кислороду диффундировать во второй компонент и реагировать с ним с выделением тепла.

Данные рис. 1 свидетельствуют о том, что восстановление исходного MoO_3 (в котором нет “слабосвязанного” кислорода), регистрируемое по выделению CO_2 (кривая 1b), начинается только при $500^\circ C$, т.е. при температуре, соответствующей началу разложения с выделением кислорода обычного MoO_3 . Из активированных образцов MoO_3 (кривые 2b и 3b) выделение CO_2 начинается при $100\text{--}200^\circ C$, увеличивается с ростом температуры; при $400^\circ C$ этот процесс ускоряется, и далее выделение CO_2 продолжается до температуры $500^\circ C$ и выше. Можно предположить, что протекание реакции восстановления MoO_3 при низкой температуре непосредственно связано с образованием “слабосвязанного” кислорода при МА оксида и его выделением при прогреве. Некоторое запаздывание по температуре может быть обусловлено как диффузионными процессами, так и существенно более высокой скоростью разогрева в нашем случае по сравнению со скоростью разогрева в опытах, результаты которых приведены на рис. 7 работы [31]. При температуре выше $500^\circ C$ реакция восстановления в активированных системах инициируется уже обычным путем, а не за счет разложения “слабосвязанного” кислорода.

3.2. Система MnO_2/C

Известно, что MnO_2 разлагается с выделением кислорода при умеренных значениях температуры, поэтому до опытов с активированными си-

стемами MnO_2/C было проверено влияние МА на разложение MnO_2 .

В первых экспериментах проверили термическую устойчивость исходного MnO_2 (образец 4 в табл. 1), а также механически активированного оксида без добавок углерода (образец 5 в табл. 1). На рис. 5а приведены кривые термического разложения MnO_2 после его активации. Видно, что существуют три температурные области уменьшения массы: 1) до $400^\circ C$, 2) $400\text{--}550^\circ C$, 3) $700\text{--}820^\circ C$ (кривая 1). При температуре ниже $400^\circ C$ уменьшение массы обусловлено выделением воды и следов CO_2 . Во втором и третьем диапазонах температуры наряду с уменьшением массы наблюдается выделение из образца газообразного кислорода (кривая $M32$), сопровождающееся эндотермическими тепловыми эффектами (кривая 2).

Дифракционные данные для образцов MnO_2 , прогретых в ДСК-ячейке до температуры 300 , 600 и $1000^\circ C$, приведены на рис. 5б. Видно, что при прогреве до $300^\circ C$ (кривая 2) фазовый состав MnO_2 не изменился. После прогрева до $600^\circ C$ на дифрактограмме зарегистрированы линии только фазы Mn_2O_3 , а после прогрева до $1000^\circ C$ в образце обнаружена только фаза Mn_3O_4 . Можно полагать, что разложение MnO_2 протекает в две стадии:



Следует отметить, что температурные диапазоны протекания реакций (3) и (4) определены из данных о потере массы. При этом экспериментальные значения потери массы соответствуют рассчитанным по уравнениям (3) и (4).

Для неактивированных образцов наблюдаются те же процессы (3) и (4), но температуры разложения MnO_2 и выделения кислорода сдвинуты в высокотемпературную область на $50\text{--}100^\circ C$. Необходимо учитывать, что описанные выше эксперименты проведены в инертной среде. Если разложение MnO_2 проводить на воздухе, то соответствующие значения температуры будут выше.

Таким образом, MnO_2 термически разлагается по уравнениям (3) и (4), а МА приводит к снижению температур разложения.

Для системы MnO_2/C исследованы два образца с малым ($5MnO_2/C$, 2.6% C) и большим ($MnO_2/5C$, 41% C) содержанием графита (образцы 6 и 7 в табл. 1).

На рис. 6а приведены данные о тепловом эффекте (кривая 1), изменении массы (кривая 2), выделении CO_2 и уровне остаточного кислорода при прогреве активированного образца $5MnO_2/C$ до $550^\circ C$. Сравнение рис. 6а и 5а, показывает, что введение даже небольшого количества углерода в систему приводит к полному прекращению выде-

Таблица 4. Фазовый состав, относительная убыль кислорода $\Delta M(O)/MnO_2$ и потеря массы $\Delta M/M$ при прогреве двух образцов смеси MnO_2/C до $550^\circ C$ в атмосфере He

Образец	Фазовый состав, мас. %				$\Delta M(O)/MnO_2$	$\Delta M/M, \%$
	MnO_2	Mn_2O_3	Mn_3O_4	C		
$5MnO_2/C$		100		–	0.25	9.61
$MnO_2/5C$	6.8	19.4	31.4	42.4	0.27	11.05

ления кислорода в газовую фазу, но сопровождается интенсивным выделением CO_2 . Для системы $MnO_2/5C$ результаты ТГ и масс-спектрометрии примерно такие же, однако потеря массы $\Delta M/M$ к $550^\circ C$ в этом случае немного больше (табл. 4).

Дифракционные данные для обеих систем после их прогрева до $550^\circ C$ приведены на рис. 6б, а результаты фазового анализа суммированы в табл. 4. После прогрева активированного образца с малым содержанием графита обнаружена только фаза Mn_2O_3 , т.е. реакция (3) в этом случае прошла так же, как и в образце без графита. Однако выделения кислорода в газовую фазу не зафиксировано. Кислород реагирует с графитом, и в газовую фазу выделяется CO_2 . Для образца с большим содержанием графита после прогрева до $550^\circ C$ зарегистрировано значительное количество фазы Mn_3O_4 (табл. 4), которая для образца без углерода формируется при температуре на $200^\circ C$ выше. В то же время в образце сохранилось небольшое количество исходного MnO_2 . В целом “глубина” восстановления MnO_2 оказалась несколько больше. Параметр $\Delta M(O)/MnO_2$ отражает относительную убыль кислорода в реакциях восстановления оксида. Для реакции $MnO_2 \rightarrow MnO_{3/2}$ этот параметр равен $(2 - 3/2)/2 = 0.25$. Рассчитанный из данных количественного фазового анализа этот параметр для системы $MnO_2/5C$ оказался немного больше и равен 0.27.

На рис. 7 сопоставлены данные по уменьшению массы при прогреве в гелии исходного (кривая 1) и активированного (кривая 2) образцов MnO_2 , а также активированных смесей $5MnO_2/C$ (кривая 3) и $MnO_2/5C$ (кривая 4). Первая стадия разложения исходного образца по реакции (3) протекает при $500-650^\circ C$. МА снижает температуру его разложения на $50-100^\circ C$ (кривая 2). В случае активации систем MnO_2/C (кривые 3 и 4 на рис. 7, сравнить с кривой 2) дополнительное уменьшение массы заметно, начиная с $300^\circ C$, а выделение CO_2 наблюдается, начиная с $100^\circ C$ (рис. 6а). Таким образом, даже незначительная добавка углерода (2.6 мас. % в системе $5MnO_2/C$) приводит к существенному ускорению восстановления MnO_2 . В системе $MnO_2/5C$ с высоким содержанием углерода появляется фаза, которая в

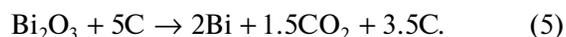
отсутствие углерода возникает только выше $750^\circ C$, т.е. при температуре на $200^\circ C$ большей.

Итак, в присутствии графита восстановление MnO_2 существенно ускоряется. Известно, что разложение MnO_2 с выделением кислорода является равновесной реакцией, зависящей от давления кислорода в газовой среде. Выше мы упоминали о замедлении разложения MnO_2 при прогреве на воздухе. Можно полагать, что активированный графит является “химическим” перехватчиком выделяющегося атомарного кислорода и сдвигает равновесие в сторону разложения MnO_2 .

3.3. Система $Bi_2O_3/5C$

На дифрактограммах механически активированной системы $Bi_2O_3/5C$ наблюдаются только уширенные линии моноклинной фазы $Bi_2O_3(mncl)$, а линии графита выделить не удается [43]. Данные ДСК, ТГ и масс-спектрометрии, полученные при прогреве этой системы, приведены на рис. 8а, а дифрактограммы после ее прогрева до 260, 450 и $700^\circ C$ – на рис. 8б.

Результаты количественного фазового анализа образцов $Bi_2O_3/5C$, прогретых до этих значений температуры, а также данные об уменьшении их массы суммированы в табл. 5. Как видно из их сопоставления, прогрев до $260^\circ C$ сопровождается небольшим уменьшением массы образца, обусловленным выделением воды. При этом фазовый состав системы не изменяется. В диапазоне $300-600^\circ C$ происходит значительное уменьшение массы образца, сопровождающееся выделением CO_2 . Исходя из соотношения интенсивностей пиков, отвечающих значениям $m/z = 28$ и 44, можно утверждать, что содержание CO в выделяющихся газах незначительно. При температуре выше $600^\circ C$ масса образца не изменяется, а на дифрактограмме зарегистрирована фаза Bi с небольшой примесью Bi_2O_3 , но в другой, тетрагональной модификации. Таким образом, в температурном диапазоне $260-600^\circ C$ протекает реакция



Согласно оценке, уменьшение массы образца в результате реакции (5) должно составлять 12.5%, что близко к экспериментальному значению (см. табл. 5): $14.19\% - 0.62\% = 13.57\%$.

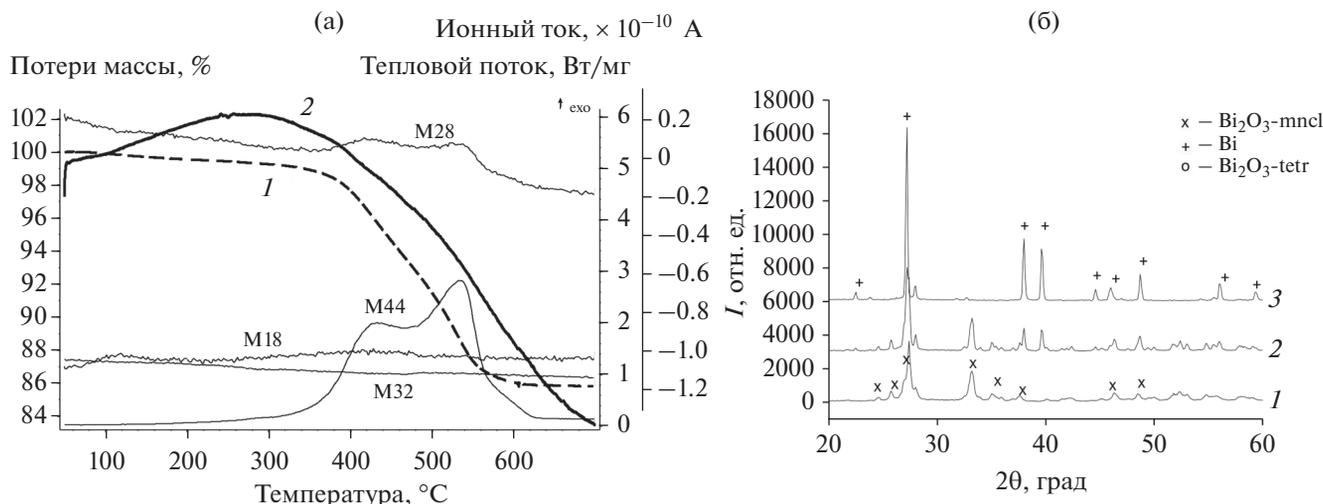


Рис. 8. (а) Уменьшение массы (1), тепловые эффекты (2) и ионные токи, соответствующие значениям $m/z = 28, 44, 18, 32$, при прогреве активированной в течение 180 мин смеси $\text{Bi}_2\text{O}_3/5\text{C}$ в He. (б) Дифрактограммы смеси $\text{Bi}_2\text{O}_3/5\text{C}$ после МА и прогрева в ДСК-ячейке до 260 (1), 450 (2) и 700°C (3).

Так как при прогреве механически активированного Bi_2O_3 в условиях ДСК-эксперимента выделения кислорода в газовую фазу не происходит, то закономерности восстановления оксида висмута углеродом были сопоставлены с реакциями $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{CO}$ [17] и $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ [29]. На рис. 9 приведены данные об убыли массы и выделении CO_2 при прогреве в СО неактивированного (кривые 1, 1а) и активированного (кривые 2, 2а) Bi_2O_3 [17]. На этот же график нанесены кривые 3, 3а убыли массы и выделения CO_2 при восстановлении Bi_2O_3 углеродом, полученные в настоящем разделе. Для неактивированного образца взаимодействие с СО начинается только при 350°C, и к 600°C количество продукта (Bi) составляет примерно 10 мас. % [17]. Для активированного образца восстановление в СО начинается при температуре 200–250°C, и к 600°C количество Bi достигает примерно 60 мас. % [17]. Как видно на рис. 9, в присутствии графита выделение CO_2 начинается тоже при 250°C, резкое ускорение процесса происходит при 350°C, и к 600°C реакция почти завершается (табл. 5).

Как следует из рис. 7 работы [29], восстановление висмута алюминием происходит в интервале температуры 400–700°C. Таким образом, добавка углерода не приводит к существенному ускоре-

нию восстановления активированного оксида висмута, и этот процесс протекает примерно в том же температурном диапазоне, что и реакция Bi_2O_3 с Al или СО.

3.4. Система $\text{V}_2\text{O}_5/\text{C}$

На рис. 10а приведены кривые уменьшения массы и выделения CO_2 при прогреве двух активированных образцов: $\text{V}_2\text{O}_5/\text{C}$ и $\text{V}_2\text{O}_5/5\text{C}$ (№№ 9 и 10 в табл. 1). Пример дифрактограмм образцов $\text{V}_2\text{O}_5/5\text{C}$ после их прогрева до разной температуры приведен на рис. 10б, а результаты фазового анализа и данные о потере массы суммированы в табл. 6. Несмотря на то, что по содержанию углерода системы $\text{V}_2\text{O}_5/\text{C}$ и $\text{V}_2\text{O}_5/5\text{C}$ различаются в 4 раза (табл. 1), результаты для них оказались близкими.

На ТГ-кривых можно выделить три участка. При этом до температуры 300°C уменьшение массы обусловлено, в основном, выделением воды без изменения фазового состава образцов. Характерной особенностью этой системы является наличие двух четко выраженных температурных максимумов выделения CO_2 . Анализ фазового состава систем до и после этих максимумов позволил выяснить, что первый максимум обусловлен

Таблица 5. Уменьшение массы $\Delta M/M$ и фазовый состав активированной системы $\text{Bi}_2\text{O}_3/5\text{C}$ после ее прогрева в гелии до разных значений температуры T

$T, ^\circ\text{C}$	20	260	450	700
$\Delta M/M, \%$	0	-0.62	-5.29	-14.19
Фазовый состав, мас. %	100 $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{mncl})$	100 $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{mncl})$	74 $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{mncl})$, 26 Bi	91 Bi, 9 $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{tetr})$

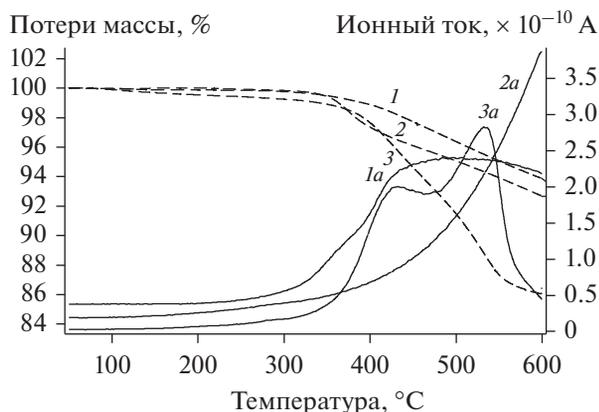
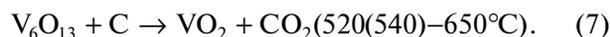


Рис. 9. Сопоставление процессов восстановления Bi_2O_3 в атмосфере CO [17] и графитом. Уменьшение массы (кривые 1, 2, 3) и выделение CO_2 (1a, 2a, 3a) при восстановлении Bi_2O_3 в CO (1, 2) и прогреве смеси $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{5C}$ (3); 1 – неактивированный образец.

восстановлением V_2O_5 до V_6O_{13} , а второй – восстановлением V_6O_{13} до VO_2 по реакциям (6) и (7) соответственно:



Расчетное уменьшение массы для системы $\text{V}_2\text{O}_5/\text{C}$ к 520°C составляет 7.1%, а к 650°C – 11.3%, что близко к экспериментальным значениям ($7.94\% - 0.96\% = 6.98\%$ и $12.49\% - 0.96\% = 11.53\%$ соответственно).

Сопоставляя эти результаты с данными по взаимодействию механически активированного V_2O_5 с Al (пока не опубликованными), можно отметить, что взаимодействие с Al начинается при более

низкой температуре, чем с углеродом. При 300°C в смеси с графитом (табл. 6) восстановление еще не началось, а в смеси с алюминием уже происходит.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В табл. 7 суммированы данные о термической стабильности исследованных композитов. В качестве основного критерия было выбрано сохранение кристаллической структуры оксидов. Видно, что до $250\text{--}350^\circ\text{C}$ кристаллическая структура оксидов сохраняется. Следует отметить, что это ориентировочные данные, так как с одной стороны шаг по температуре при измерениях был очень большим, а с другой стороны, например, в системе $\text{MoO}_3/\text{5C}$ при прогреве до 350°C кристаллическая структура, судя по дифракционным данным, не изменилась, но потеря массы составила 1.38%, что соответствует формальной конечной стехиометрии $\text{MoO}_{2.88}$. Отметим, что стехиометрия фазы Mo_4O_{11} равна $\text{MoO}_{2.75}$, т.е. достаточно близка.

С позиций возникновения при МА “слабосвязанного” кислорода, рассматриваемые оксиды могут быть разделены на три группы. К первой группе относится MnO_2 , который легко разлагается с выделением кислорода по реакции (3) при $500\text{--}600^\circ\text{C}$ в случае прогрева в инертной атмосфере со следами кислорода. При прогреве на воздухе, в присутствии 150 тор O_2 , температура выделения кислорода повышается на сотни градусов, что указывает на существование в этом процессе некоторого равновесия. МА снижает температуру разложения MnO_2 на $50\text{--}100^\circ\text{C}$ (рис. 7). Возможно, это связано с образованием “слабосвязанного” решеточного кислорода при МА, но следует проверить в будущем возможную роль

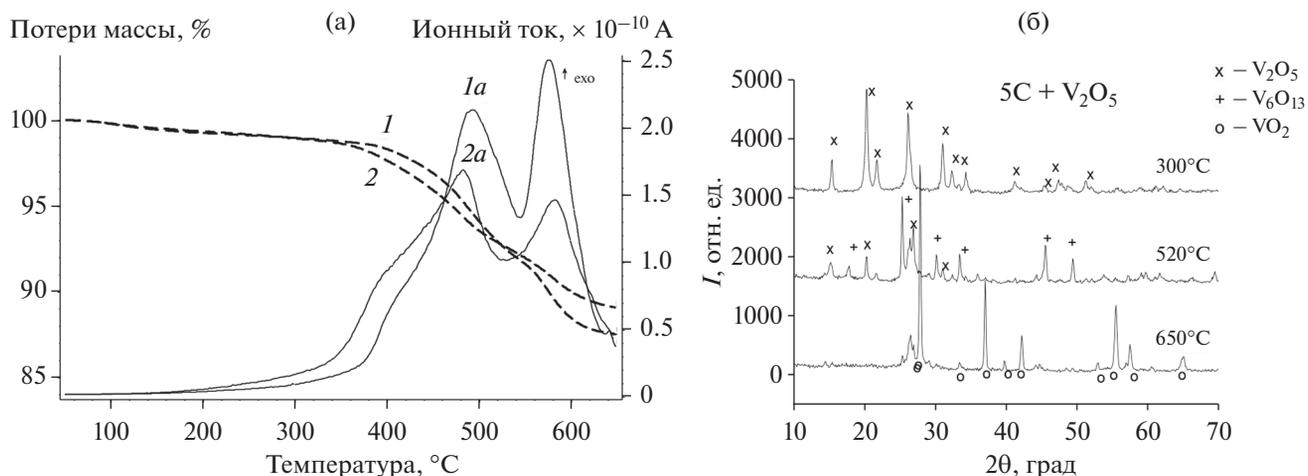


Рис. 10. (а) Уменьшение массы (1, 2) и ионные токи CO_2 (1a и 2a) при прогреве активированных в течение 90 мин смесей $\text{V}_2\text{O}_5/\text{C}$ (1, 1a) и $\text{V}_2\text{O}_5/\text{5C}$ (2, 2a) в He . (б) Дифрактограммы смеси $\text{V}_2\text{O}_5/\text{5C}$, активированной в течение 90 мин и прогретой до разной температуры в He .

Таблица 6. Фазовый состав и потери массы $\Delta M/M$ при прогреве двух смесей V_2O_5/C до $550^\circ C$ в атмосфере гелия

$T, ^\circ C$	V_2O_5/C		$V_2O_5/5C$	
	фазовый состав, мас. %	$\Delta M/M, \%$	фазовый состав, мас. %	$\Delta M/M, \%$
20	100 V_2O_5	0	100 V_2O_5	0
300	100 V_2O_5	-0.96	100 V_2O_5	-1.00
520	93 V_6O_{13} , 7 V_2O_5	-7.94	79 V_6O_{13} , 21 V_2O_5 (C)	-6.93
650	100 VO_2	-12.49	100 VO_2 (C)	-10.92

уменьшения размера частиц при помол. Присутствие в активированной системе даже небольшого количества углерода (2.6 мас. %) приводит к существенному увеличению скорости восстановления оксида при значениях температуры $300-450^\circ C$. Возможно, углерод функционирует как “химический насос”, связывая выделяющийся кислород и тем самым сдвигая равновесие в сторону разложения.

Ко второй группе оксидов относится MoO_3 , МА которого снижает температуру начала разложения с $500^\circ C$ до $200^\circ C$ за счет образования слабосвязанного кислорода. В [31] удалось зафиксировать выделение кислорода в условиях его низкого равновесного давления в температурном диапазоне $200-400^\circ C$. Возникновение дефектных состояний в виде слабосвязанного кислорода приводит к резкому снижению температуры начала реакции восстановления MoO_3 углеродом по реакции (1). В этом же диапазоне температуры начинается термическая реакция между MoO_3 и Al. Взаимодействие MoO_3 с углеродом после МА протекает в две стадии, по реакциям (1) и (2): восстановление до MoO_2 и затем образование MoC_2 . Экспериментально подтверждена эндотермичность второй стадии и то, что основным выделяющимся газом является CO.

Наконец, к третьей группе оксидов относятся Bi_2O_3 и V_2O_5 , для которых выделение кислорода из МА-образцов непосредственно не наблюдали, а их активность следует из химического взаимодействия, например, с алюминием или СО. Оказалось, что восстановление активированного Bi_2O_3 углеродом протекает в том же температурном диапазоне, что и восстановление этого оксида в атмосфере СО. Особенность восстановления V_2O_5 углеродом по сравнению с его взаимодействием с Al заключается в четком разделении по-

следовательных реакций (6) и (7), однако они протекают при более высоких температурах, чем в активированных смесях V_2O_5 с Al.

Подводя итог, можно констатировать, что наличие углерода по-разному влияет на реакционную способность активированных оксидов. В случае MnO_2 присутствие углерода сопровождается повышением химической активности, температурный диапазон взаимодействия MoO_3 и Bi_2O_5 с C и Al практически одинаков, а реакция V_2O_5 с C протекает немного медленнее, чем с Al.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-03-00358a) и в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № АААА-А20-120021390044-2.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Suryanarayana C.* // Prog. Mater. Sci. 2001. V. 46. P. 1.
2. *Baláz P., Achimovičová M., Baláz M., Billik P., Cherkazova-Zheleva Z., Criado J.M., Delogu F., Dutková E., Gaffet E., José F., Martínéz G., Kumar R., Mitov I., Rojac T., Senna M., Streletskii A., Wiczorek-Ciurowa K.* // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 7571.
3. *El-Eskandarany M.S.* Mechanical Alloying: For Fabrication of Advanced Engineering Materials. Jackson, MS, USA: University Press of Mississippi, 2013.
4. *Bokhonov B., Borisova Yu., Korchagin M.* // Carbon. 2004. V. 42. P. 2067.
5. *Díaz Barriga Arceo L., Orozco E., Mendoza-León H., Palacios González E., Leyte Guerrero F., Garibay Febles V.* // J. Alloys Compd. 2007. V. 434-435. P. 799.
6. *Saghafi M., Ataie A., Heshmati-Manesh S.* // Int. J. Refract. Hard Met. 2011. V. 29. P. 419.
7. *Khabbaz S., Honarbakhsh-Raouf A., Ataie A., Saghafi M.* // Int. J. Refract. Hard Met. 2013. V. 41. P. 402.
8. *Kurlov A.S., Gusev A.I.* // Inorg. Mater. 2013. V. 49. P. 347.

Таблица 7. Максимальные значения температуры, при которых фазовый состав композитов еще не изменился

Композит	$MnO_2/5C$	$MoO_3/5C$	$Bi_2O_3/5C$	V_2O_5/C
Температура	$250^\circ C$	$350^\circ C$	$260^\circ C$	$300^\circ C$

9. *Zaki Z.I., El-Sadek M.H., Ali H.H., Ahmed H.* // *Materials*. 2020. V. 13. P. 4408.
10. *Xia Z.P., Shen Y.Q., Shen J.J., Li Z.Q.* // *J. Alloys Compd.* 2008. V. 453. P. 185.
11. *Torabi O., Golabgir M.H., Tajizadegan H., Torabi H.* // *Int. J. Refract. Hard Met.* 2014. V. 47. P. 18.
12. *Hossein-Zadeh M., Razavi M., Safa M., Abdollahi A., Mirzaee O.* // *J. King Saud Univ. Eng. Sci.* 2016. V. 28. P. 207.
13. *Hossein-Zadeh M., Mirzaee O.* // *Adv. Powder Technol.* 2014. V. 25. P. 978.
14. *Hoseinpur A., Khaki J.V., Marashi M.S.* // *Mater. Res. Bull.* 2013. V. 48. P. 399.
15. *Сивак М.В., Стрелецкий А.Н., Колбанев И.В., Леонов А.В., Дегтярев Е.Н., Перменов Д.Г.* // *Коллоид. журн.* 2015. Т. 77. С. 355.
16. *Kokorin A.I., Streletskii A.N., Kolbanev I.V., Borunova A.B., Degtyarev E.N., Leonov A.V., Permenov D.G., Konstantinova E.A.* // *J. Phys. Chem. C*. V. 122. P. 2019.
17. *Стрелецкий А.Н., Колбанев И.В., Воробьева Г.А., Леонов А.В., Борунова А.Б., Дубинский А.А.* // *Коллоид. журн.* 2019. Т. 81. С. 617.
18. *Saghafi M., Heshmati-Manesh S., Ataie A., Khodaddi A.A.* // *Int. J. Refract. Hard Met.* 2012. V. 30. P. 128.
19. *Chaudhury S., Mukerjee S.K., Vaidya V.N., Venugopal V.* // *J. Alloys Compd.* 1997. V. 261. P. 105.
20. *Dang J., Zhang G.-H., Chou K.C., Reddy R.G., He Y., Sun Y.* // *Int. J. Refract. Hard Met.* 2013. V. 41. P. 216.
21. *Lalik E.* // *Catal. Today*. 2011. V. 169. P. 85.
22. *Samsuri A., Saharuddin T.S.T., Salleh F., Othaman R., Hisham M.W.M., Yarmo M.A.* // *Mater. Sci. Forum*. 2016. V. 840. P. 299.
23. *Samsuri A., Saharuddin T.S.T., Salleh F., Othaman R., Hisham M.W.M., Yarmo M.A.* // *Malays. J. Anal. Sci.* 2016. V. 20. P. 382.
24. *Ochirkhuyag A., Sapi A., Szamosvolgyi A., Kozma G., Kukovec A., Konya Z.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. V. 22. P. 13999.
25. *Dreizin E.L.* // *Prog. Energy Combust. Sci.* 2009. V. 35. P. 141.
26. *Dreizin E.L., Schoenitz M.* // *J. Mater. Sci.* 2017. V. 52. P. 11789.
27. *Streletskii A.N., Sivak M.V., Dolgoborodov A.Yu.* // *J. Mater. Sci.* 2017. V. 52. P. 11810.
28. *Dolgoborodov A.Yu.* // *Combust. Explos. Shock Waves*. 2015. V. 51. P. 86.
29. *Стрелецкий А.Н., Воробьева Г.А., Колбанев И.В., Леонов А.В., Кириленко Г.В., Гришин Л.И., Долгобородов А.Ю.* // *Коллоид. журн.* 2019. Т. 81. С. 625.
30. *Streletskii A.N., Kolbanev I.V., Vorobieva G.A., Dolgoborodov A.Yu., Kirilenko V.G., Yankovskii B.D.* // *J. Mater. Sci.* 2018. V. 53. P. 13550.
31. *Сивак М.В., Стрелецкий А.Н., Колбанев И.В., Леонов А.В., Дегтярев Е.Н.* // *Коллоид. журн.* 2016. Т. 78. С. 618.
32. *Zhi M., Xiang C., Li J., Li M., Wu N.* // *Nanoscale*. 2013. V. 5. P. 72.
33. *Borenstein A., Hanna O., Attias R., Luski S., Brousse T., Aurbach D.* // *J. Mater. Chem. A*. 2017. V. 5. P. 12653.
34. *Liu X., Wu Y., Wang H., Wang Y., Huang C., Liu L., Wang Z.* // *RSC Adv*. 2020. V. 10. P. 17497.
35. *Jiang Y., Yan X., Cheng Y., Zhang Y., Xiao W., Gan L., Tang H.* // *RSC Adv*. 2019. V. 9. P. 13207.
36. *Haris M., Atiq S., Abbas K., Naseem S.* // *Mater. Sci. Eng. B*. 2019. V. 243. P. 19.
37. *Schlem R., Burmeister C.F., Michalowski P., Ohno S., Dewald G.F., Kwade A., Zeier W.G.* // *Adv. Energy Mater.* 2021. 2101022.
38. *Tao T., Glushenkov A.M., Zhang C., Zhang H., Zhou D., Guo Z., Liu H.K., Chen Q., Hu H., Chen Y.* // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. P. 9350.
<https://doi.org/10.1039/c1jm10220f>
39. *Wang L., Wang Y., Zhu X., Zhao Y.* // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 792. P. 418.
40. *Srikanth M., Rahman M. M., Li L.H., Cai Q., Chen Y.* // *RSC Adv*. 2016. V. 6. P. 35287.
41. *Moazzen E., Kucuk K., Aryal S., Timofeeva E.V., Segre C.U.* // *J. Power Sources*. 2020. V. 448. 227374.
42. *Cao J., Zhang D., Zhang X., Wang S., Han J., Zhao Y., Huang Y., Qin J.* // *Appl. Surf. Sci.* 2020. V. 534. 147630.
43. *Стрелецкий А.Н., Колбанев И.В., Борунова А.Б., Леонов А.В., Нищак О.Ю., Перменов Д.Г., Иванова О.П.* // *Коллоид. журн.* 2021. Т. 83. С. 690.
44. *Shelekhov E.V., Sviridova T.A.* // *Met. Sci. Heat Treat.* 2000. V. 42. № 8. P. 309.

УДК 544.032.76

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЯ В β -ЦИКЛОДЕКСТРИНЕ НА ХАРАКТЕР ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПЛЕКСОВ ЛЕВОФЛОКСАЦИН– β -ЦИКЛОДЕКСТРИН С ЛИПОСОМАЛЬНОЙ МЕМБРАНОЙ

© 2021 г. А. С. Тычинина¹, *, А. А. Скуредина¹,
И. М. Ле-Дейген¹, Е. В. Кудряшова¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет,
Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119296 Россия

*e-mail: tychinina.a@yandex.ru

Поступила в редакцию 04.08.2021 г.

После доработки 13.08.2021 г.

Принята к публикации 17.08.2021 г.

Исследовано влияние заместителя (полярного $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, гидрофобного CH_3 , заряженного $(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3^-$ (СБ)) в β -циклодекстрине (ЦД) на возникновение дефектов в липосомальном бислое, а также на взаимодействие с ним левофлоксацина (ЛВ) – антибактериального препарата класса фторхинолонов. Методом равновесного диализа показано, что 2-гидроксипропил- β -циклодекстрин вызывает возникновение наибольших дефектов в бислое. ЦД с гидроксипропильным (ГП-ЦД) и метильным (М-ЦД) заместителями усиливают взаимодействие ЛВ с липидным бислоем, о чем свидетельствуют данные спектроскопии кругового дихроизма. Все изученные в работе комплексы ЛВ с производными ЦД адсорбируются на бислое за счет электростатических взаимодействий между фосфатными группами липидов и несущим положительный заряд атомом азота в гетероцикле ЛВ. Усиление адсорбции ЛВ, связанного в комплексы с производными ЦД, на бислое проанализировано также путем измерений ζ -потенциала липосом. По мере увеличения содержания комплексов ЦД-ЛВ в дисперсии липосом, их ζ -потенциал изменяется по-разному вследствие различий в константах диссоциации комплексов. Несмотря на то, что ГП-ЦД сильнее остальных производных ЦД влияет на состояние липосомальной мембраны за счет большего количества гидроксильных групп, отрицательные значения ζ -потенциала липосом в присутствии комплекса ГП-ЦД-ЛВ лишь ненамного меньше, чем в присутствии свободного ЛВ, что связано с наибольшей константой диссоциации этого комплекса. В то же время комплексы М-ЦД-ЛВ и СБ-ЦД-ЛВ нейтрализуют заряд липосом гораздо эффективнее.

DOI: 10.31857/S0023291221060161

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое количество инфекционных заболеваний представляет серьезную угрозу для человечества. Антибиотики и антибактериальные препараты, используемые в их терапии, обеспечивают не только подавление роста патогенных бактерий в организме, но и вызывают множество побочных эффектов [1]. Поэтому важной задачей биомедицины является разработка высокоэффективных готовых форм лекарственных препаратов (формуляций) с улучшенными физико-химическими свойствами. Особый интерес представляют системы доставки (носители) на основе природных и синтетических полимеров [2].

Одними из таких эффективных носителей являются циклодекстрины (ЦД) – олигосахариды, в которых остатки D-(+)-глюкопиранозы объ-

единены в макроциклы α -D-1,4-гликозидными связями [3]. Молекулы ЦД имеют форму тора с гидрофильной поверхностью и гидрофобной полостью внутри. За счет такого пространственного строения ЦД могут включать в гидрофобную полость различные лекарственные молекулы, содержащие гидрофобные фрагменты, тем самым образуя комплексы “гость–хозяин”.

Существуют три основных типа ЦД (α -ЦД, β -ЦД и γ -ЦД), различающиеся количеством глюкопиранозных звеньев и, как следствие, размером внутренней полости [4]. Наиболее широко используемым является β -ЦД, так как объем его гидрофобной полости позволяет образовывать комплексы со многими малыми лекарственными молекулами: ибупрофеном, фторхинолонами, дексаметазоном и др. [5].

Помимо основных типов ЦД, созданы их производные путем модификации гидроксильных групп. Производные ЦД получают с помощью реакций аминирования, этерификации, электрофильной атаки ЦД алкилами, галогенангидридами, эпоксидами или нуклеофильной атаки гидроксильных групп ЦД неорганическими кислотами, ионами галогенов, тиолами и другими реагентами [6, 7]. В зависимости от природы заместителя изменяются растворимость, размер полости и способность к комплексообразованию ЦД [6]. Наиболее распространенными являются ЦД с гидрофильным гидроксипропильным (ГП-ЦД), гидрофобным метильным (М-ЦД) и заряженным сульфобутильным (СБ-ЦД) заместителем. Эти производные ЦД имеют растворимость в воде больше 500 мг/мл [8], а также демонстрируют высокую эффективность комплексообразования с малыми лекарственными молекулами [5].

ЦД и их производные не проникают сквозь биологические барьеры, в том числе и мембраны клеток, но могут адсорбироваться на поверхности липидного бислоя за счет неспецифических взаимодействий [16]. Более того, ЦД способны извлекать липиды из бислоя, в частности холестерин [10], а также другие компоненты клеточных мембран, образуя при этом комплексы “гость—хозяин”.

Ранее мы установили механизм взаимодействия ГП-ЦД с липосомальной мембраной на основе дипальмитоилфосфатидилхолина [9]: при добавлении ГП-ЦД к липосомам наблюдается его адсорбция на поверхности бислоя за счет образования водородных связей между гидроксильными группами ГП-ЦД и фосфатными группами липидов [9]. Известно, что ЦД могут также способствовать возникновению дефектов в бислое, например, в результате извлечения липидов или разрыхления мембраны [10, 11]. Такие трансформации целостности липидного бислоя могут приводить к значительным изменениям жизнедеятельности клетки, таким как активация или ингибирование ферментативных реакций, изменение тромбогенности мембраны, а также улучшение проникновения лекарственных препаратов через биологические барьеры, что увеличивает их биодоступность [12].

На сегодняшний день производные ЦД широко используются в фармацевтической промышленности как эффективные, безопасные и нетоксичные носители лекарств. Однако детально не изучен механизм взаимодействия производных ЦД с липидным бислоем, а также не ясна роль заместителя в ЦД в регулировании взаимодействия лекарственных препаратов с бислоем. Изучение влияния типа и природы заместителя в ЦД (его полярности, гидрофобности, заряда) на величину возникающих дефектов в бислое, а также на взаимодействие малых лекарственных молекул с бис-

лоем необходимо для разработки высокоэффективных лекарственных формуляций с высокой биодоступностью.

В данной работе исследовано влияние полярности заместителя и наличия у него заряда на взаимодействие производных ЦД с модельной клеточной мембраной — липосомой.

Для изучения влияния образования комплексов лекарство—ЦД на взаимодействие лекарственного препарата с липидным бислоем использовали левофлоксацин (ЛВ) — антибактериальный препарат группы фторхинолонов, которые избирательно ингибируют бактериальные ферменты топоизомеразу IV и ДНК-гиразу [13].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Реагенты

В работе использовали 2-гидроксипропил- β -циклодекстрин, метил- β -циклодекстрин, Тритон X-100, ЛВ (все от Sigma-Aldrich), таблетки для приготовления 0.02 М натрий-фосфатного буферного раствора с pH 7.4 (ЭкоСервис, Россия), сульфобутиловый эфир β -ЦД (Zibo Qianhui Biotechnology Co Ltd., КНР), дипальмитоилфосфатидилхолин (ДПФХ) и кардиолипин ((1,3-бис(*sn*-3'-фосфатидил)-*sn*-глицерин, КЛ) от Avanti Polar Lipids, HCl (Реахим, Россия).

Получение малых моноламеллярных липосом

Смешивали растворы липидов ДПФХ и КЛ в хлороформе для получения раствора с массовым соотношением ДПФХ : КЛ, равным 80 : 20, и тщательно удаляли хлороформ в вакуумном роторном испарителе при температуре 55°C. Образовавшуюся тонкую липидную пленку диспергировали в 0.02 М натрий-фосфатном буфере с pH 7.4. Далее этот раствор подвергали воздействию ультразвука с частотой 22 кГц (3 раза по 200 с), используя гомогенизатор (модель 4710, Cole-Parmer Instrument, США), при температуре 50–55°C. Концентрация липидов 4×10^{-3} М соответствует 1×10^{16} липосом в 1 л раствора [14].

Получение комплексов производных β -ЦД с левофлоксацином

Комплексы ГП-ЦД, М-ЦД и СБ-ЦД с ЛВ получали в соответствии с [13, 15]. К 0.02 М раствору ЛВ в солянокислом буферном растворе (pH 4.0) добавляли 0.02 М раствор соответствующего производного ЦД в том же буфере для достижения мольного соотношения ЦД : ЛВ, равного 1 : 1. Комплекс инкубировали при перемешивании в течение 1 ч при температуре 37°C. Для проведения экспериментов по исследованию взаимодействия комплекса с поверхностью липосом, рас-

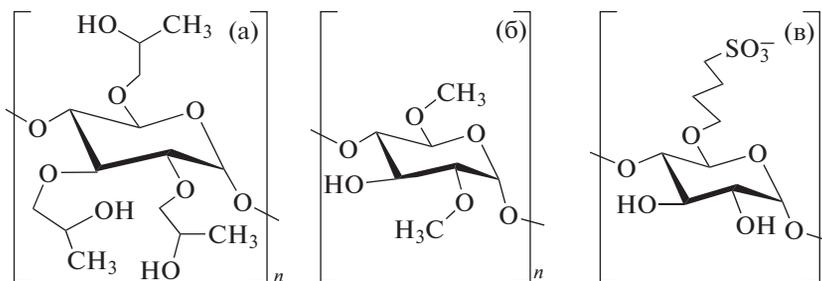


Рис. 1. Структура молекул ЦД с гидроксипропильным (а), метильным (б) и сульфобутильным (в) заместителями.

твор разбавляли в 10 раз 0.02 М натрий-фосфатным буфером (рН 7.4) непосредственно перед добавлением раствора к липосомам.

Спектры кругового дихроизма

Спектры кругового дихроизма (КД) регистрировали с помощью спектрометра J-815 (Jasco, Япония), оснащенного термостатируемой ячейкой. Измерения проводили в диапазоне длин волн 260–350 нм при температуре 25°C в кварцевой кювете с длиной оптического пути $l = 1$ мм. Спектры регистрировали трехкратно с шагом в 1 нм.

Определение ζ -потенциала липосом

ζ -Потенциал липосом определяли с помощью спектрометра Zetasizer Nano S (Malvern, Великобритания), оснащенного He–Ne-лазером (длина волны излучения 633 нм, мощность 4 мВт), в термостатируемой ячейке при 22°C.

Флуоресцентная спектроскопия

Спектры эмиссии флуоресценции регистрировали при длине волны возбуждения 289 нм в интервале от 400 до 550 нм с помощью флуориметра Varian Cary Eclipse (США). Определяли интенсивность пика с максимумом при 456 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для детального изучения влияния типа и природы заместителя (его полярности, гидрофобности, заряда) в производном ЦД на состояние липидного бислоя (в первую очередь, возникновение дефектов), а также образования комплекса ЛВ–ЦД на эффективность взаимодействия ле-

карства с бислоем были выбраны три наиболее часто используемые производные β -ЦД: ГП-ЦД (с полярным заместителем), М-ЦД (с гидрофобным заместителем) и СБ-ЦД (с заряженным заместителем) (рис. 1).

В качестве модели плазматической мембраны использовались двухкомпонентные липосомы из смеси дипальмитоилфосфатидилхолина и кардиолипина (с массовым соотношением ДПФХ/КЛ, равным 80/20), так как эти липиды являются мажорными компонентами биомембран клеток. Характеристики липосом приведены в табл. 1.

Влияние производных β -циклодекстрина на целостность липосомальной мембраны

Известно, что производные ЦД способны влиять на состояние биомембран. Их встраивание в липидный бислой или адсорбция на поверхности могут существенно изменять свойства биологической мембраны – ее проницаемость, микровязкость, скорости латеральной диффузии липидных молекул и “флип-флопа”. Это может приводить к значительным изменениям в состоянии и жизнедеятельности клетки, вызывая активацию или ингибирование ферментов, влияя на клеточный гомеостаз, а также на тромбогенность липидной мембраны [9, 17].

В данной работе было исследовано влияние заместителя в β -ЦД на величину возникающих в бислое дефектов. Для достижения этой цели был получен профиль высвобождения красителя из липосом в присутствии веществ, способных создавать дефекты в бислое. К суспензии липосом из смеси ДПФХ/КЛ (80/20 по массе), в которые был предварительно загружен фенолфталеин (ФФ) в фосфатном буфере (рН 7.4), добавляли тот или иной замещенный β -ЦД. Изучали кинетику вы-

Таблица 1. Характеристики исследованных липосом

Размер, нм	ζ -Потенциал, мВ			
	липосомы	липосомы + ГП-ЦД	липосомы + М-ЦД	липосомы + СБ-ЦД
100 ± 2	-21.5 ± 4.4	-20.2 ± 3.4	-20.6 ± 3.4	-24.8 ± 3.9

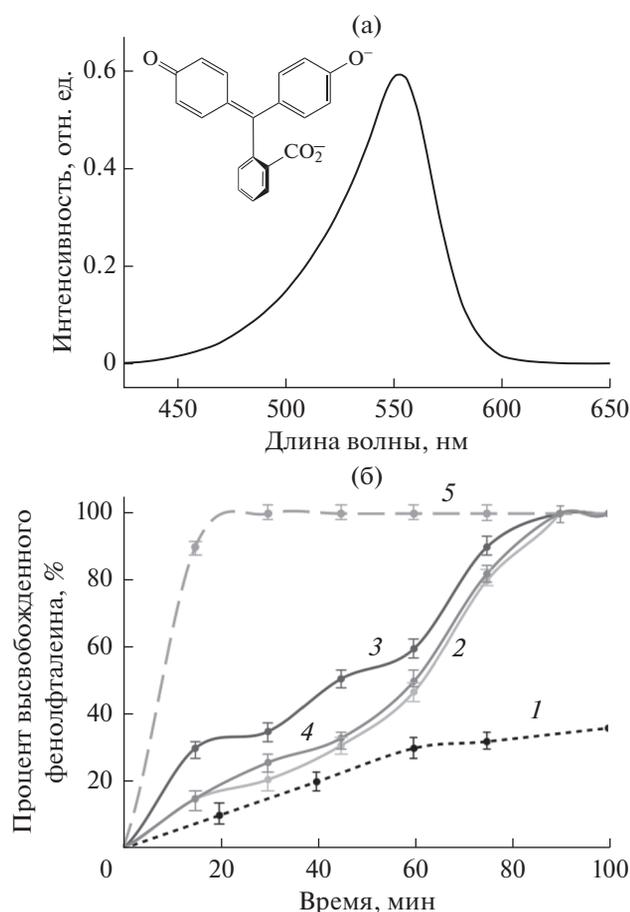


Рис. 2. (а) Спектр поглощения ФФ с максимумом при длине волны 550 нм; рН раствора 10.7, температура 25°C, $C_{\text{ФФ}} = 10^{-7}$ М. (б) Кривые высвобождения ФФ из липосом (1), а также из липосом в присутствии М-ЦД (2), ГП-ЦД (3), СБ-ЦД (4) и 10% Тритона X-100 (5); рН 10.7, температура 25°C, $C_{\text{ЦД}} = 0.14$ М.

свобождения ФФ в условиях, приближенных к физиологическим, методом равновесного диализа. Внешний раствор содержал боратный буфер с рН 10.7, т.е. высвобождение ФФ должно было сопровождаться изменением окраски раствора и увеличением интенсивности сигнала свободного красителя. Наличие свободного ФФ во внешнем растворе детектировали, регистрируя его спектр поглощения в видимой области (рис. 2а). В независимом эксперименте контролировали целостность липосом в отсутствие замещенных ЦД.

Липосомы, содержащие ФФ, высвобождают около 40% красителя в течение 120 мин (кривая 1 на рис. 2б). Для полного разрушения липосом и достижения 100%-ного высвобождения ФФ добавляли Тритон X-100 (10%). При этом 100% ФФ высвобождаются за 20 мин (кривая 5 на рис. 2б).

Добавление производных β -ЦД к дисперсии липосом приводит к увеличению скорости высвобождения из них ФФ по сравнению с контро-

лем. В присутствии всех трех производных β -ЦД 100%-ное высвобождение красителя наблюдается за 90 мин, т.е. медленнее, чем под действием ПАВ, но примерно в два раза быстрее, чем в контрольном эксперименте. Этот результат согласуется с литературными данными: для полного нарушения целостности липидного бислоя необходимы относительно жесткие условия, например время инкубации 24 ч и концентрация ЦД, равная примерно 0.15 М [17].

По профилю высвобождения ФФ в присутствии производных ЦД можно судить о том, какой заместитель в ЦД вносит больше дефектов в липидный бислой. Согласно полученным данным, в случае ГП-ЦД (кривая 3 на рис. 2б) скорость высвобождения ФФ выше, чем под действием М-ЦД и СБ-ЦД (кривые 2 и 4 соответственно). Это может быть обусловлено повышенной адсорбцией ГП-ЦД на поверхности бислоя за счет большего количества ОН-групп в его молекуле.

Влияние производных β -циклодекстрина на взаимодействие левофлоксацина с бислоем

Для изучения влияния ЦД на взаимодействие молекул антибактериального препарата ЛВ с липосомами, т.е. исследования сложной трехкомпонентной системы (комплекс ЛВ-ЦД и липосома) использовался метод спектроскопии кругового дихроизма. КД-спектроскопия является информативным и удобным методом анализа состояния фторхинолонов, поскольку в исследуемой системе только молекулы ЛВ проявляют оптическую активность.

Обнаружено, что в спектре КД свободного ЛВ при рН 7.4 имеется отрицательный максимум на длине волны 301 нм (кривая 1 на рис. 3а). При добавлении ЛВ к суспензии липосом данный пик смещается в сторону меньших длин волн (кривая 2). Этот эффект может быть обусловлен либо сменой микроокружения ЛВ на более гидрофильное, либо изменением ионного состояния его молекулы.

Важно отметить, что ЛВ имеет две ионогенные группы: карбоксильную ($pK_a = 6.24$) и азот гетероцикла ($pK_a = 8.74$) [18]. В условиях эксперимента при рН 7.4 в молекуле свободного ЛВ карбоксильная группа депротонирована, а гетероцикл положительно заряжен (см. вставку на рис. 3а). При переходе ЛВ из двухзарядного состояния (фосфатный буфер с рН 7.4) в однозарядное (боратный буфер с рН 9.2, где на азоте гетероцикла заряда нет) минимум на КД-спектре ЛВ смещается в синюю область и регистрируется на длине волны 287 нм.

Поскольку аналогичные изменения были обнаружены при добавлении ЛВ к липосомам, полученные результаты указывают на адсорбцию молекул этого лекарства на поверхности бислоя

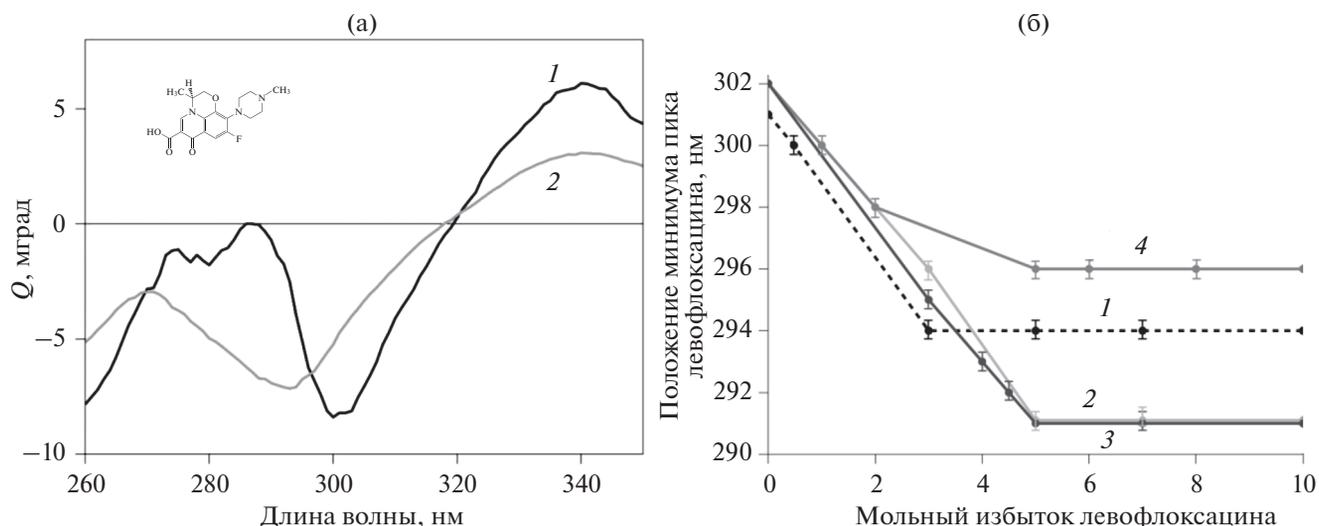


Рис. 3. (а) Спектры КД свободного ЛВ (1) и адсорбированного на поверхности липосом (2); pH 7.4, $C_{\text{ЛВ}} = 2 \times 10^{-3}$ М. (б) Положение минимума в КД-спектрах свободного ЛВ (1) и связанного в комплексы с М-ЦД (2), ГП-ЦД (3) и СБ-ЦД (4) как функция молярного избытка ЛВ относительно липосом; pH 7.4, температура 37°C.

за счет электростатического взаимодействия между положительно заряженным атомом азота в гетероцикле ЛВ и отрицательно заряженными фосфатными группами липидов (при этом компенсируется положительный заряд гетероцикла и образуется однозарядная форма ЛВ). Максимальная адсорбция лекарственного препарата наблюдается при его трехкратном молярном избытке ($\approx 7 \times 10^5$ молекул ЛВ в расчете на 1 липосому) [14]. При дальнейшем увеличении молярного избытка ЛВ изменения положения полосы в его спектре КД не наблюдаются, что указывает на насыщение центров связывания лекарственных молекул в бислое (кривая 1 на рис. 3б).

При образовании комплексов ЛВ со всеми изученными замещенными β -ЦД наблюдается смещение его КД-спектра в сторону больших длин волн на 1 нм, что, по-видимому, обусловлено погружением ароматического остова ЛВ в полость ЦД (т.е. сменой микроокружения на более гидрофобное). Отметим, что сдвиг на 1 нм является типичным для экспериментов при pH 7.4. Аналогичный эффект имел место при образовании комплексов другого фторхинолона (моксифлоксацина) с производными ЦД [20], а также для модельных систем – растворов ряда ароматических соединений, таких как триптофаны и тирозины, в органических растворителях [19].

При добавлении комплексов ЛВ–ЦД к суспензии липосом изменения в КД-спектре ЛВ были аналогичны тем, что наблюдались для двухкомпонентной системы ЛВ/липосомы: полоса смещалась в синюю область. Полученные данные указывают на однотипный характер взаимодействия лекарство–мембрана в системах ЛВ/липо-

сомы и ЛВ–ЦД/липосомы. Однако важно отметить, что по сравнению со свободным ЛВ в случае его комплексов с производными β -ЦД сдвиг полосы КД более выражен. Так, для комплексов ЛВ с М-ЦД и ГП-ЦД максимальный сдвиг составляет 11 нм (кривые 2 и 3 на рис. 3б). Это свидетельствует об усилении взаимодействия ЛВ в составе его комплексов с производными β -ЦД с липидным бислоем. Кроме того, максимум адсорбции ЛВ наблюдается при 5-кратном молярном избытке этого лекарственного препарата по отношению к концентрации липосом ($\approx 12 \times 10^5$ молекул ЛВ в расчете на 1 липосому) [14]. Таким образом, комплексообразование ЛВ с ГП-ЦД и М-ЦД, действительно, усиливает его взаимодействие с бислоем.

Важно отметить, что в присутствии липосом пик в КД-спектре ЛВ, связанного с СБ-ЦД, смещается в значительно меньшей степени, от 302 нм до 296 нм (кривая 4 на рис. 3б), чем связанного с ГП-ЦД и М-ЦД, а также свободного ЛВ. Это объясняется отталкиванием отрицательно заряженного сульфобутильного заместителя в молекуле СБ-ЦД от отрицательно заряженных фосфатных групп липосом. Также отметим, что, несмотря на отталкивание заряженного заместителя, смещение пика происходит иным образом, чем в случае свободного ЛВ, т.е. можно сделать вывод о том, что СБ-ЦД влияет на микроокружение ЛВ, адсорбированного на липосомах.

Таким образом, для ЛВ, включенного в полость ГП-ЦД и М-ЦД, имеет место выраженное усиление взаимодействия с липидным бислоем по сравнению со свободным ЛВ.

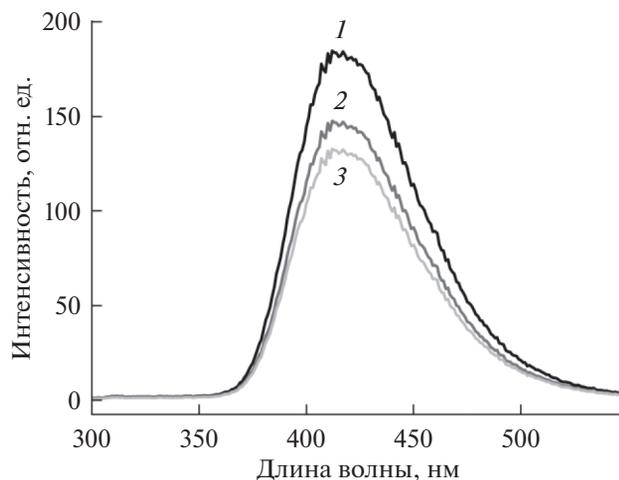


Рис. 4. Спектры эмиссии флуоресценции ЛВ (1) и систем ЛВ–липосомы (5 : 1) (2) и комплекс ЛВ–М–ЦД–липосомы (5 : 1) (3); рН 7.4, температура 37°C.

Полученные результаты подтверждаются данными флуоресцентной спектроскопии. Так, спектр эмиссии флуоресценции ЛВ имеет максимум при длине волны 456 нм ($\lambda_{\text{возб}} = 289$ нм) (кривая 1 на рис. 4). При взаимодействии ЛВ, как свободного, так и связанного в комплекс с производными ЦД, с липосомами наблюдается тушение его флуоресценции, что может быть обусловлено связыванием с поверхностью липосом. Похожее изменения в спектре эмиссии другого фторхинолона (моксифлоксацина) при его включении в липидные везикулы были обнаружены нами ранее [20]. В этом случае ароматический остов моксифлоксацина располагается в бислое, а заряженный гетероцикл нейтрализуется фосфатными группами липидов.

Важно отметить, что для комплексов ЛВ–ЦД тушение более выражено (кривая 3 на рис. 4), чем для свободного ЛВ, приблизительно на 10–12% (кривая 2). При этом пик эмиссии флуоресценции ЛВ практически не смещается, что указывает на отсутствие значимых изменений в ароматической системе лекарственной молекулы. Таким образом, взаимодействие ЛВ с мембраной не приводит к выраженному заглублению гидрофобного остова молекулы ЛВ в липидный бислой в условиях эксперимента.

Изменение ζ -потенциала липосом в присутствии лекарственной формуляции

Для выявления вклада электростатических взаимодействий был исследован ζ -потенциал липосом при их связывании с комплексами ЛВ–ЦД. Липосомы из смеси ДПФХ/КЛ (80/20 по массе) имеют заряд -21 мВ (рН 7.4), который обусловлен

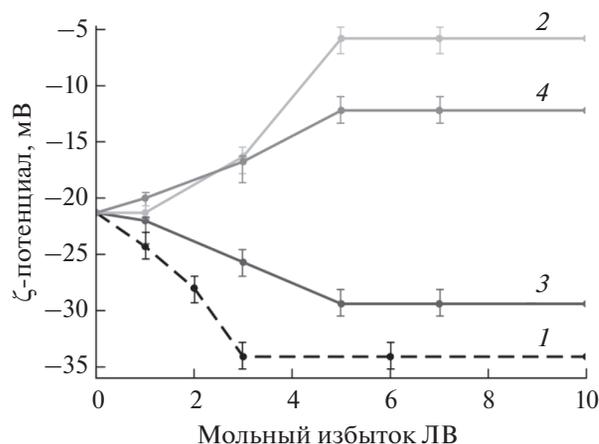


Рис. 5. Зависимости ζ -потенциала липосом от мольного избытка ЛВ: свободный ЛВ (1) и связанные в комплексы с М–ЦД (2), ГП–ЦД (3) и СБ–ЦД (4); рН 7.4, температура 37°C.

депротонированными фосфатными группами липидов.

В условиях формирования комплексов при рН 4 карбоксильная группа ЛВ протонирована и находится в полости ЦД, а атом азота гетероцикла направлен наружу и несет положительный заряд. Добавление свободного ЛВ к суспензии липосом приводит к росту отрицательного значения их ζ -потенциала до -34 мВ при трехкратном мольном избытке лекарственного препарата. Такой эффект можно объяснить адсорбцией ЛВ на поверхности липосом за счет взаимодействия положительно заряженного атома азота ЛВ с отрицательно заряженными фосфатными группами липидов. При этом отрицательно заряженные карбоксильные группы молекул ЛВ “покрывают” поверхность липосом, что и обуславливает увеличение ζ -потенциала по абсолютной величине (кривая 1 на рис. 5).

ζ -Потенциал липосом практически не изменяется в присутствии ГП–ЦД и М–ЦД, однако несколько возрастает по абсолютной величине, до -24.8 мВ, при добавлении СБ–ЦД (табл. 1). По мере введения в дисперсию липосом комплексов ЛВ–ЦД отрицательный заряд липосом возрастает в случае ГП–ЦД (кривая 3 на рис. 5) и уменьшается – в случае М–ЦД и СБ–ЦД (кривые 2 и 4), т.е. имеет место экранирование отрицательно заряженных групп липидов. Это – следствие адсорбции комплексов ЛВ–ЦД на липосомах, однако ζ -потенциал не принимает значений ниже регистрируемых в контрольном опыте для дисперсии липосом в присутствии свободного ЛВ; значит, карбоксильная группа ЛВ протонирована, находится в полости ЦД.

Максимальная адсорбция ЛВ для всех рассмотренных комплексов ЛВ–ЦД имеет место при

5-кратном мольном избытке лекарственного препарата относительно липосом, что коррелирует с приведенными выше данными спектроскопии КД и флуоресцентной спектроскопии.

Однако наиболее интересны различия в изменении ζ -потенциала липосом в присутствии комплексов ЛВ с разными производными ЦД. Так, в случае комплекса ЛВ с ГП-ЦД, продемонстрировавшим наибольшую способность к созданию дефектов в бислое по сравнению с другими замещенными ЦД (эксперимент с ФФ) и выраженное усиление взаимодействия ЛВ с бислоем, ζ -потенциал липосом лишь незначительно меньше, чем в присутствии свободного ЛВ, при всех значениях мольного избытка ЛВ. Напротив, комплекс ЛВ с СБ-ЦД, для которого не наблюдалось усиление адсорбции ЛВ на бислое, эффективно нейтрализует заряд липосом. Данные тенденции могут быть обусловлены разной прочностью комплексов ЛВ-ЦД. Так, комплекс ЛВ с ГП-ЦД характеризуется наибольшей константой диссоциации ($K_{\text{diss}} \sim 10^{-3}$ М), а значения K_{diss} для комплексов ЛВ с М-ЦД и СБ-ЦД составляют 10^{-4} и 10^{-5} М соответственно [13]. В связи с тем, что комплекс ЛВ с ГП-ЦД стабилизирован только нековалентными взаимодействиями и, таким образом, концентрация свободного ЛВ больше, чем связанного в комплекс, при адсорбции комплекса на липосомах, по-видимому, происходит смещение равновесия в сторону свободного ЛВ. Таким образом, вероятно, имеет место конкуренция за связывание с липосомами между свободным ЦД, комплексом и свободным ЛВ.

Комплексы ЛВ с М-ЦД и СБ-ЦД значительно прочнее, что и обуславливает существенное уменьшение отрицательных значений ζ -потенциала липосом в их присутствии (кривые 2 и 4 на рис. 5). Взаимодействие происходит по механизму, описанному выше: за счет экранирования зарядов фосфатных групп липидов в результате связывания с комплексами ЛВ-ЦД, при котором заряженный атом азота гетероцикла направлен в сторону бислоя.

Таким образом, комплексы ЛВ-ЦД адсорбируются на поверхности липосом за счет электростатических сил.

Для изучения вклада электростатических взаимодействий были проведены аналогичные эксперименты в присутствии 0.2 М хлорида натрия (рис. 6). Их результаты подтвердили предположение об электростатическом взаимодействии между фосфатными группами липидов и положительно заряженным атомом азота ЛВ в комплексах с замещенными ЦД: в присутствии соли ζ -потенциал липосом под действием всех комплексов ЦД-ЛВ изменяется в пределах погрешности измерений (кривые 2–4 на рис. 6). В то же время в случае свободного ЛВ картина

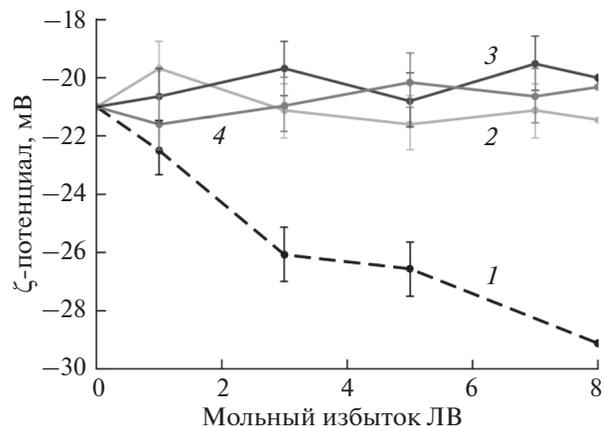


Рис. 6. Зависимости ζ -потенциала липосом от мольного избытка ЛВ в присутствии 0.2 М NaCl: свободный ЛВ (1) и связанный в комплексы с М-ЦД (2), ГП-ЦД (3) и СБ-ЦД (4); pH 7.4, температура 37°C.

иная (кривая 1) и близкая к той, что наблюдалась в отсутствие соли. По-видимому, взаимодействие свободного ЛВ с липосомальной мембраной происходит по другому механизму, и вклад электростатических сил незначителен.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние типа и природы заместителя (метильного, гидроксипропильного, сульфобутильного) в молекуле β -ЦД на ее способность создавать дефекты в липосомальной мембране. Показано, что все производные ЦД вызывают образование дефектов в бислое при физиологических условиях (pH 7.4, 37°C). Однако эффект в целом довольно мягкий, наиболее сильное изменение целостности мембраны имеет место в присутствии ГП-ЦД, что, по-видимому, обусловлено наибольшей его адсорбцией на поверхности липосом за счет образования водородных связей многочисленными гидроксильными группами молекулы ГП-ЦД с фосфатными группами липидов.

Изучено также влияние комплексообразования замещенных ЦД с ЛВ на взаимодействие этого лекарственного препарата с липидным бислоем. Установлено, что образование комплексов ЛВ-ЦД приводит к усилению взаимодействия лекарства с модельной липосомальной мембраной. При этом для М-ЦД (с гидрофобным заместителем) и ГП-ЦД (с гидрофильным заместителем) наблюдается больший эффект, чем для СБ-ЦД, что, скорее всего, обусловлено отталкиванием отрицательно заряженного сульфобутильного заместителя от отрицательно заряженных фосфатных групп липидов.

Адсорбцию комплексов на поверхности липосом подтверждают также данные об изменении их

ζ -потенциала: взаимодействие молекул ЛВ с липидным бислоем происходит по механизму электростатического притяжения между положительно заряженным атомом азота в гетероцикле ЛВ и отрицательно заряженными фосфатными группами липидов. Образование ЛВ комплексов с ЦД способствует уменьшению отрицательных значений ζ -потенциала липосом вследствие экранирования карбоксильной группы ЛВ, которая находится в полости ЦД. При этом различие в значениях K_{diss} комплексов ЛВ с производными ЦД приводит к тому, что ζ -потенциал липосом в присутствии комплексов ЛВ–М-ЦД и ЛВ–СБ-ЦД уменьшается существенно сильнее, чем в присутствии комплекса ЛВ–ГП-ЦД.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dube D., Agrawal G.P., Vyas S.P. // Drug Discov. Today. 2012. V. 17. P. 760.
2. Chadha R., Kashid N., Saini A. // J. Sci. Ind. Res. (India). 2004. V. 63. P. 211–229.
3. Duran Meras I., Espinosa-Mansilla A., Airado Rodriguez D. // J. Pharm. Biomed. Anal. 2007. V. 43. P. 1025.
4. Biver A., Antranikian G., Heinzle E. // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2002. V. 59. P. 609.
5. Junthip J., Tabary N., Leclercq L., Martel B. // Carbohydr. Polym. 2015. V. 126. P. 156.
6. Szejtli J. // Chem. Rev. 1998. V. 98. P. 1743.
7. Yoshida A., Arima H., Uekama K., Pitha J. // Int. J. Pharm. 1988. V. 46. P. 217.
8. Loftsson T., Jarho P., Masson M.T.J. // Adv. Drug Deliv. Rev. 2005. V. 2. P. 335.
9. Скуредина А.А., Тычинина А.С., Ле-Дейген И.М., Белогурова Н.Г., Кудряшова Е.В. // Биоорг. химия. 2020. Т. 46. С. 505.
10. Lopez C.A., de Vries A.H., Marrink S.J. // PLoS Comput. Biol. 2011. V. 7. № 3. e1002020.
11. Saltzman W.M., Kyriakides T.R. // Principles of Tissue Engineering. 4th Ed. / Ed. by Lanza R., Langer R., Vacanti J.P. Elsevier, 2013. P. 385.
12. Vercelli C., Lebkowska-Wieruszewska B., Barbero R., Lisowski A., Re G., Giorgi M. // Res. Vet. Sci. 2020. V. 133. P. 283.
13. Le-Deygen I.M., Skuredina A.A., Uporov I.V., Kudryashova E.V. // Anal. Bioanal. Chem. 2017. V. 409. P. 6451.
14. Deygen I.M., Kudryashova E.V. // Colloids Surf. B. 2016. V. 141. P. 36.
15. Скуредина А.А., Ле-Дейген И.М., Кудряшова Е.В. // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 330.
16. Hammoud Z., Khreich N., Auezova L., Fourmentin S., Elaissari A., Greige-Gerges H. // Int. J. Pharm. 2019. V. 564. P. 59.
17. Hatzi P., Mourtas S., Klepetsanis G.P., Antimisiaris G.S. // Int. J. Pharm. 2007. V. 333. P. 167.
18. Van Doorslaer X., Dewulf J., Van Langenhove H., De-meestere K. // Sci. Total Environ. 2014. V. 500–501. P. 250.
19. Skuredina A.A., Le-Deygen I.M., Belogurova N.G., Kudryashova E.V. // Carbohydr. Res. 2020. V. 498. 108183.
20. Le-Deygen I.M., Skuredina A.A., Safronova A.S., Yakhimov I.D., Kolmogorov I.M., Deygen D.M., Burova T.V., Grinberg N.V., Grinberg V.Y., Kudryashova E.V. // Chem. Phys. Lipids. 2020. V. 228. 104891.

УДК 544.7+543.2

ПОДХОДЫ К ПРОБОПОДГОТОВКЕ ПИЩЕВЫХ ЭМУЛЬСИЙ ДЛЯ ИХ ЭФФЕКТИВНОГО РАЗРУШЕНИЯ И ОСАЖДЕНИЯ ТРУДНОЛЕТУЧИХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОНЕНТОВ

© 2021 г. З. Б. Хесина¹, *, А. Е. Карнаева¹, А. К. Буряк¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, 31, корп. 4, Москва, 117071 Россия

*e-mail: karnaevajun@gmail.com

Поступила в редакцию 24.09.2021 г.

После доработки 27.09.2021 г.

Принята к публикации 28.09.2021 г.

Газовая хроматография является основным методом анализа летучих веществ в пищевых продуктах, в частности добавок, улучшающих их вкусовые качества и внешний вид. Однако пищевые матрицы обычно представляют собой сложные дисперсные системы (эмульсии, гели, пены), прямой газохроматографический анализ которых затруднен. Кроме того, такие матрицы могут вызвать повреждение хроматографической колонки и загрязнение испарителя и детектора, что приведет не только к получению аналитических данных низкого качества (неприемлемая форма пиков, потери по чувствительности), но и к сокращению срока службы и необходимости частого технического обслуживания всей системы. Поэтому для получения надежных результатов и защиты дорогостоящего аналитического оборудования необходимо использовать методы предварительной обработки образцов с целью их очистки от высококипящих природных соединений. В данной работе мы сравнили два принципиально разных подхода к пробоподготовке пищевых эмульсий – жидкость-жидкостную и твердофазную экстракцию – с целью выбора наиболее приемлемого метода как с точки зрения точности и надежности полученных результатов, так и с позиции экономической целесообразности и временных затрат. Исследование выполнено на примере определения содержания этанола, а также качественного анализа примесных спиртов в спиртовой эмульсии шеллака (E904).

DOI: 10.31857/S0023291221060203

ВВЕДЕНИЕ

Как природные, так и синтетические добавки находят широкое применение в современной пищевой промышленности. К таким добавкам, в частности, относится шеллак (E904), который является природной смолой, продуктом жизнедеятельности насекомых, обитающих на территории Юго-Восточной Азии и Индии. Он влаго- и светостойчив, плавится при температуре 80°C. В состав шеллака входят алеуретиновая кислота, шелловая кислота, дигидроксифитоцеролловая кислота, вода, краситель и шеллачный воск. Шеллак хорошо растворяется в низших алифатических спиртах, щелочах, но практически нерастворим в жирах, бензине, ацетоне, воде, эфире и маслах. Все это обуславливает активное применение эмульсий шеллака в пищевой промышленности для поверхностной обработки свежих цитрусовых, яблок, груш, дынь, персиков, ананасов и в качестве глазирователя при изготовлении конфет, драже, шоколада, мучных изделий, сухих завтраков, кофе в зернах и жевательной резинки [1].

Газовая хроматография (ГХ) является наиболее распространенным методом анализа летучих компонентов в пищевых продуктах. Однако эмульсии шеллака представляют собой сложные для ГХ-анализа системы. Основные проблемы при их определении связаны со сложностью состава полимерной основы и присутствием множества добавок различной природы, а также с высокой стабильностью эмульсий, что зачастую не позволяет провести качественное разделение и определение компонентов смеси. Основными методиками подготовки эмульсий для ГХ-анализа являются твердофазная экстракция (ТФЭ) и жидкость-жидкостная экстракция (ЖЖЭ) [2]. Парофазный анализ широко применяется в качестве простого и быстрого метода подготовки проб к дальнейшему ГХ-анализу, однако его применение для количественного анализа эмульсий невозможно, так как законы Рауля не выполняются в эмульсиях по причине существенных различий в физических и химических свойствах основных компонентов [3]. ТФЭ – это быстрый, удобный метод экстракции, который используется для извлечения аналитов из жидких и твердых матриц с

применением подходящих сорбентов и растворителей [4]. ТФЭ применяется для анализа летучих компонентов в различных продуктах питания, включая масла [5] и эмульсии [6]. Однако этот метод весьма чувствителен даже к небольшим изменениям экспериментальных условий, таких как температура нагрева, время экстракции, объем, концентрация и однородность образца [7], что не всегда просто проконтролировать в ходе проведения анализа. Кроме того, этот метод пробоподготовки является достаточно дорогим вследствие того, что приспособления, используемые в процессе ТФЭ, чаще всего одноразовые [8]. ЖЖЭ, также известная как экстракция растворителем, представляет собой метод разделения смесей на основе их различной растворимости в двух несмешивающихся жидкостях [9]. Преимуществами этого метода являются его простота, точность, высокая степень извлечения и экономическая целесообразность [10]. Также ЖЖЭ используют для извлечения целевых компонентов с наименьшим количеством соэкстрактивных веществ из тканей или клеток. Используемый в ЖЖЭ экстрагент может выполнять также и функцию деэмульгатора, разрушая эмульсию и осаждая высококипящие природные соединения.

Таким образом, метод ЖЖЭ был выбран в качестве оптимального для пробоподготовки и разрушения пищевых эмульсий перед дальнейшим количественным ГХ-анализом. Целью данного исследования было подобрать растворитель для эффективного извлечения и осаждения полимерной фракции из спиртовой эмульсии шеллака и последующий ГХ-МС-анализ образца для определения этанола и примесных спиртов. Ожидается, что перерастворение определяемых веществ в новом растворителе, в котором полимерная фракция имеет низкую растворимость, позволит провести анализ, не рискуя при этом повредить аналитическое оборудование.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве исследуемой смеси был выбран пищевой лак, представляющий собой смесь спиртовой дисперсии шеллака (пищевой добавки E904) с растительным маслом. Для анализа исследуемый образец подготавливали следующим образом: 50 мкл эмульсии пищевого лака добавляли к 1000 мкл растворителя для осаждения полимерной фракции. Растворителями служили вода (Milli-Q), ацетон (о. с. ч., PanReac) и диэтиловый эфир (о. с. ч., PanReac). Далее образец центрифугировали для разрушения эмульсии и полного отделения полимерного осадка, супернатант отбирали, разбавляли растворителем в 80 раз, перемешивали, 1 мкл отбирали и анализировали на газовом хромато-масс-спектрометре SHIMADZU GCMS-TQ8040. Для хроматографического разде-

ления использовали полярную капиллярную колонку SH-StabilWax (30 м × 0.25 мм × 0.1 мкм). ГХ-МС-анализ проводили в следующих условиях: начальная температура колонки – 40°C, температура ввода образца – 250°C, режим ввода – с делением потока в отношении 1 : 20, газ-носитель – гелий (скорость потока – 1.01 мл/мин); температурный режим: с 0 по 1 мин выдержка при 40°C, далее нагрев до 150°C со скоростью 10 град/мин и выдержка 1 мин при этой температуре; температура ионного источника – 150°C, регистрация хроматограммы по полному ионному току проводилась в диапазоне значений m/z от 40 до 600 со скоростью сканирования 0.2 скан/с. Для идентификации примесных спиртов (метанола, пропанола) хроматограмма регистрировалась по выбранным ионам с $m/z = 32$, $m/z = 60$, являющимся характеристичными для этих соединений. Время одного цикла составляло 0.03 с. В качестве стандартного образца для количественного анализа использовали этанол (о. с. ч.). Количественный анализ проводился методом добавок. Каждое добавление было выполнено в 3 параллелях. Количество компонента было определено с помощью калибровочного графика ($R^2 = 0.9998$). Относительное стандартное отклонение составляло не более 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Подбор растворителя для наиболее эффективного разрушения пищевой эмульсии и осаждения полимерной фракции шеллака

Ожидается, что перерастворение определяемых спиртов в новом растворителе, в котором растворение труднолетучих полимерных компонентов снижено, приведет к эффективному извлечению и осаждению полимеров, в то время как сами анализируемые соединения перейдут в раствор. В качестве растворителя для перерастворения спиртов и осаждения полимерной основы эмульсии шеллака были опробованы три вещества (вода, ацетон, диэтиловый эфир), в которых шеллак имеет низкую растворимость [11]. При выборе наиболее подходящего растворителя ориентировались на такие параметры, как скорость и полнота осаждения полимерной фракции, а также скорость отстаивания осадка.

На рис. 1 приведены фотографии смесей исследуемой спиртовой эмульсии шеллака с тремя потенциальными осадителями – водой (а), ацетоном (б) и диэтиловым эфиром (в) в соотношении 1 : 10. На рис. 1б видно, что ацетон оказался неподходящим осадителем для полимерной фракции, т.к. выпадения осадка не наблюдалось. Это может быть связано с достаточно высокой растворимостью шеллака в ацетоне или с недостаточной полнотой извлечения полимерной фрак-

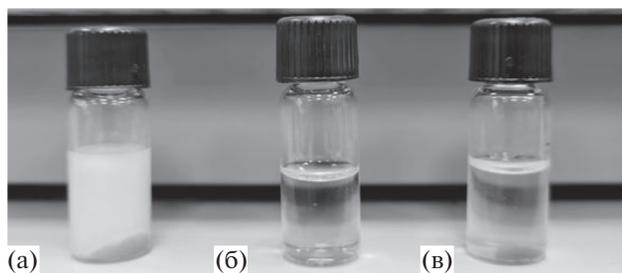


Рис. 1. Смеси исследуемой спиртовой эмульсии шеллака с тремя потенциальными осадителями в соотношении 1 : 10: водой (а), ацетоном (б) и диэтиловым эфиром (в).

ции ацетоном. Рисунки 1а и 1в демонстрируют, что как вода, так и диэтиловый эфир осаждали полимерную составляющую спиртовой эмульсии шеллака, однако в случае диэтилового эфира (рис. 1в) образующаяся взвесь очень быстро отстаивалась и полимерный осадок выпадал на дно пробирки. При использовании воды (рис. 1а) взвесь была устойчивой и осадок формировался значительно труднее и медленнее. В результате проделанного предварительного эксперимента

диэтиловый эфир был признан наиболее подходящим осадителем для полимерной фракции спиртовой эмульсии шеллака, т.к. при его применении осаждение происходило наиболее быстро и полно. В последующих экспериментах по качественному и количественному анализу спиртов в пробе для осаждения полимерной фракции применялся именно диэтиловый эфир.

Качественный анализ этанола в спиртовой эмульсии шеллака

Перед проведением анализа на содержание этанола необходимо было выполнить его качественную идентификацию и определить время хроматографического удерживания. Для этого провели ГХ–МС-анализ по полному ионному току стандартного образца этанола, растворенного в диэтиловом эфире. На рис. 2 представлена полученная хроматограмма по полному ионному току стандартного образца этанола, а на рис. 3 полученный масс-спектр сопоставлен с масс-спектром из библиотеки NIST 2015.

Далее спиртовую эмульсию шеллака подвергли необходимой пробоподготовке и анализировали, как описано в разделе “Материалы и методы”.

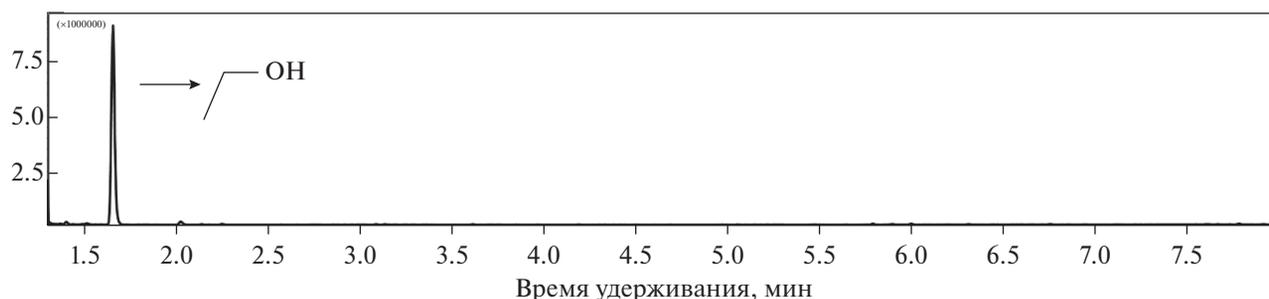


Рис. 2. Хроматограмма по полному ионному току стандартного образца этанола.

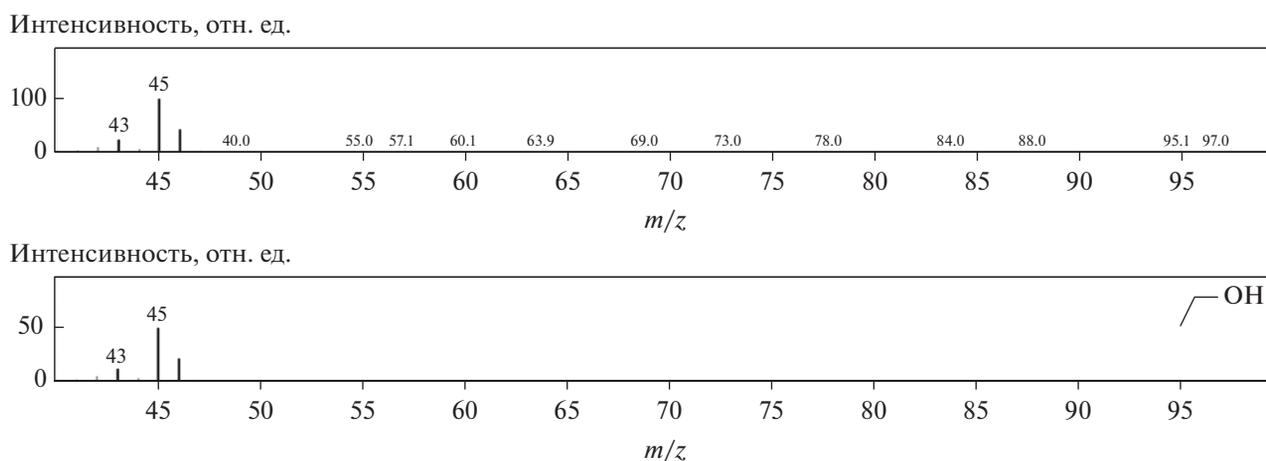


Рис. 3. Сравнение масс-спектра стандартного образца этанола (а) с библиотечным масс-спектром (б).

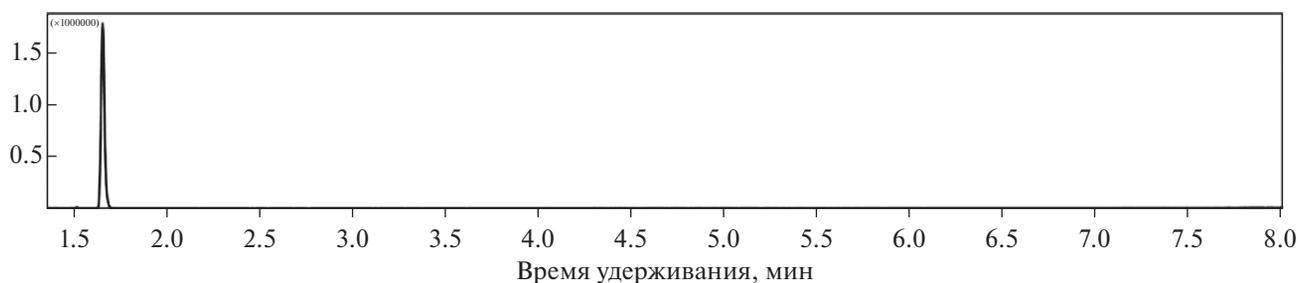


Рис. 4. Хроматограмма по выделенному иону этанола ($m/z = 45$) эфирного экстракта пробы эмульсии пищевого лака.

На рис. 4 приведена хроматограмма по выделенному иону этанола ($m/z = 45$) для эфирного экстракта анализируемой пробы. Время удерживания определяемого вещества этанола совпадало с временем удерживания стандартного образца этанола.

Для анализа примесных спиртов проводили детектирование в режиме регистрации выбранных ионов (SIM-мониторинг выбранных ионов с $m/z = 32$ для метанола и $m/z = 60$ для пропанола). Метанол был обнаружен в пробе в следовом количестве, пропанол обнаружен не был.

Количественный анализ этанола в пробе

Количественный анализ этанола проводили с помощью построения градуировочной зависимости площадей хроматографических пиков от концентраций. Для приготовления калибровочных образцов к 50 мкл исследуемой эмульсии добавляли различные объемы (от 1 до 50 мкл) чистого этанола (метод добавок), а затем такой объем диэтилового эфира, чтобы суммарный объем пробы всегда составлял 1050 мкл. Далее проводили пробоподготовку полученных эфирных растворов, как это описано в разделе “Материалы и методы”. С помощью полученной градуировочной зависимости нашли концентрацию этанола в образце эмульсии пищевого лака, которая составила 770 ± 40 мг/г или $77 \pm 5\%$ по массе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведения исследования показано, что подход к пробоподготовке спиртовой эмульсии шеллака с применением ЖЖЭ является оптимальным. Важным этапом при разработке методики ЖЖЭ был выбор подходящего растворителя, который должен отвечать следующим требованиям: растворять анализируемые спирты и при этом эффективно, быстро и полно осажать труднорасщепляемые полимерные компоненты эмульсии. Эти требования были достигнуты при применении диэтилового эфира в качестве экстрагента.

Последующий ГХ-анализ позволил идентифицировать и количественно определить анализируемые спирты без риска повредить дорогостоящее аналитическое оборудование. Такой подход может быть использован при анализе биологических объектов, склонных к образованию эмульсий при пробоподготовке, в частности, при экстракции целевых компонентов или лекарственных препаратов из клеток.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, соглашение № 075-15-2021-983.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yuan Y., He N., Xue Q., Guo Q., Dong L., Haruna M.H., Li L. // Trends Food Sci. Technol. 2021.
2. Russo M.V., Avino P., Perugini L., Notardonato I. // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 37023.
3. Lee L.S., Hagwall M., Delfino J.J., Rao P.S.C. // Environ. Sci. Technol. 1992. V. 26. P. 2104.
4. Tian H., Yang X., Ho C.T., Huang Q., Song S. // Food Chem. 2013. V. 141. P. 131.
5. Jiménez A., Beltrán G., Aguilera M.P. // J. Chromatogr. A. 2004. V. 1028. P. 321.
6. Beltran G., Aguilera M.P., Gordon M.H. // Food Chem. 2005. V. 92. P. 401.
7. Khesina Z.B., Iartsev S.D., Revelsky A.I., Buryak A.K. // J. Pharm. Biomed. Anal. 2021. V. 195. 113843.
8. Yang X., Peppard T. // J. Agric. Food Chem. 1994. V. 42. P. 1925.
9. Wu J., Lu J., Wilson C., Lin Y., Lu H. // J. Chromatogr. A. 2010. V. 1217. P. 6327.
10. Yanase N., Naganaw, H., Nagano T., Noro J. // Anal. Sci. 2011. V. 27. P. 171.
11. Phaechamud T., Praphanwittaya P., Laotaweesub K. // J. Pharm. Investig. 2018. V. 48. P. 409.

УДК 544.773.3

УСТОЙЧИВОСТЬ ОБРАТНЫХ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ЭМУЛЬСИЙ С МАГНИТНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ И СТРУКТУРА ВЫСОКОПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ИЗ ТАКИХ ЭМУЛЬСИЙ

© 2021 г. С. А. Широких¹, *, Е. О. Клевцова¹, А. Г. Савченко², М. Ю. Королева¹

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

²НИТУ “МИСИС”, Ленинский проспект, 4, Москва, 119049 Россия

*e-mail: seregateo1@gmail.com

Поступила в редакцию 11.08.2021 г.

После доработки 16.08.2021 г.

Принята к публикации 17.08.2021 г.

Исследовано влияние концентрации и размера наночастиц магнетита на устойчивость обратных высококонцентрированных эмульсий с дисперсионной средой из стирола и дивинилбензола и структуру пористых полимерных композиционных наноматериалов, полученных при полимеризации дисперсионной среды данных эмульсий. Установлено, что с увеличением концентрации наночастиц магнетита размером 10 и 40 нм в обратных эмульсиях, стабилизированных Span 80, скорость коалесценции капель дисперсной фазы снижалась. При этом эмульсии с наночастицами Fe₃O₄ размером 40 нм были более устойчивы, чем эмульсии с наночастицами размером 10 нм, так как энергия десорбции более крупных частиц с межфазной поверхности выше. Структура высокопористых полимерных нанокомпозитов, полученных при полимеризации дисперсионной среды эмульсий, представляла собой сеть взаимосвязанных открытых пор со средним размером примерно 3.4 мкм. Наночастицы магнетита в полимерной матрице присутствовали в виде небольших агрегатов вблизи межфазной поверхности и более крупных агрегатов – в полимерном каркасе.

DOI: 10.31857/S0023291221060124

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время активно развиваются матричные методы получения пористых материалов, в том числе способ, основанный на полимеризации мономеров в дисперсионной среде эмульсий [1, 2]. При использовании данного метода могут быть получены высокопористые полимерные материалы с открытыми и закрытыми порами. Полимерные материалы с закрытыми порами перспективны для капсулирования водных растворов, ионных и органических жидкостей [2–4]. Высокопористые полимеры с открытыми порами могут быть использованы в качестве носителей катализаторов [5, 6], сорбентов для очистки сточных вод от тяжелых металлов [7], сульфат- [8] и нитрат-ионов [9], извлечения гербицидов из почвы [10], улавливания CO₂ из воздуха [11, 12], носителей лекарственных соединений пролонгированного действия [13], противоожоговых материалов [14], сорбентов нефтепродуктов с поверхности воды [15–18].

Высокопористые полимеры получают в процессе полимеризации дисперсионной среды вы-

сококцентрированных эмульсий (ВКЭ) с долей дисперсной фазы, достигающей 90–95 об. %. При этом двухфазная эмульсионная система, по сути, служит матрицей, так как поры образуются на месте капель дисперсной фазы. Для получения полимеров с контролируемой пористостью и размером пор необходимо, чтобы исходные эмульсии были устойчивы в процессе полимеризации. Чем меньше скорость коалесценции капель дисперсной фазы и остальдова созревания в ВКЭ, тем в большей степени размеры пор будут коррелировать с дисперсностью исходных эмульсий [19, 20].

Для стабилизации эмульсий, служащих матрицей для получения высокопористых полимеров, могут быть использованы поверхностно-активные вещества (ПАВ) и/или частицы различной природы [2]. В эмульсиях Пикеринга частицы располагаются на межфазной поверхности, препятствуя коалесценции капель дисперсной фазы [21]. При полимеризации дисперсионной среды эмульсий Пикеринга образуются пористые полимерные композиты, в ряду которых особый интерес представляют нанокомпозиты с магнитными

наночастицами. Такие композиционные материалы перспективны для использования в качестве сорбентов нефтепродуктов [22, 23], тяжелых металлов [24], сульфат-ионов с помощью инкапсулированных в порах сульфатредуцирующих бактерий [25] и других загрязнителей, так как благодаря магнитным свойствам такие сорбенты можно легко отделить от водной фазы.

Структура высокопористых полимеров, получаемых из ВКЭ, зависит от типа стабилизатора: ПАВ, частицы или оба стабилизатора. При использовании ПАВ получают пористые структуры с открытыми порами. Так как в полимерных стенках образуются вторичные отверстия, то формируется сеть взаимосвязанных каналов, пронизывающих весь объем полимерного материала. Проницаемость таких материалов зависит от диаметра вторичных отверстий [26], который можно регулировать, например, изменяя состав и концентрацию мономеров в дисперсионной среде [27]. При стабилизации эмульсий только частицами обычно образуются полимеры с закрытыми порами [1]. На примере пористых сополимеров стирола и дивинилбензола показано, что из ВКЭ с наночастицами SiO_2 диаметром 15 нм получались полимеры со значительно более крупными закрытыми порами. Из эмульсий, стабилизированных Span 80, получались полимеры с более мелкими открытыми порами [28].

Для эффективной стабилизации обратных эмульсий Пикеринга требуется модификация поверхности неорганических частиц различными органическими соединениями, чтобы повысить гидрофобность их поверхности [29]. Например, очень часто используют наночастицы магнетита с поверхностью, модифицированной 9-октадеценовой (олеиновой) кислотой [25, 30–34]. Однако при модификации поверхности наночастиц магнетита 12-акрилокси-9-октадеценовой кислотой были получены пористые сополимеры стирола и дивинилбензола с более мелкими порами, чем при использовании наночастиц, модифицированных олеиновой кислотой [33].

Использование одновременно двух стабилизаторов, и ПАВ, и частиц, позволяет получать полимерные материалы с открытыми порами. Однако для каждой конкретной системы требуется определение оптимального соотношения ПАВ/частицы, обеспечивающего формирование материала с более узким распределением по размерам пор и вторичных отверстий в полимерных стенках.

В работе [30] сообщалось о получении ВКЭ, содержащих в дисперсионной среде смесь стирола и дивинилбензола, с максимальной долей дисперсионной фазы 0.925 при стабилизации коммерческими наночастицами магнетита размером 35 нм и максимальной долей дисперсионной фазы 0.89 при использовании наночастиц магнетита размером

8 нм, синтезированных авторами. В результате исследований было установлено, что после полимеризации дисперсионной среды эмульсий агрегаты наночастиц размером 35 нм располагались преимущественно на внутренней поверхности пор, тогда как наночастицы размером 8 нм находились как на межфазной поверхности, так и в полимерных стенках, предположительно, из-за большей гидрофобности их поверхности, обусловленной более высокой концентрацией олеиновой кислоты. Добавление в обратную ВКЭ ПАВ Nupurmer 2296 в низких концентрациях приводило к снижению устойчивости ВКЭ из-за адсорбции ПАВ на поверхности наночастиц и, как следствие, увеличения их гидрофобности и миграции в объем дисперсионной среды [31]. При высоких концентрациях Nupurmer 2296 устойчивость эмульсий возрастала. Однако для получения устойчивых ВКЭ с более крупными наночастицами магнетита требовались более высокие концентрации ПАВ. Было показано, что после полимеризации дисперсионной среды таких эмульсий наночастицы магнетита находились преимущественно в полимерных стенках.

В пористых полимерных материалах, полученных из эмульсий, стабилизированных $\text{C}_{16}(\text{EO})_6$ и $\text{C}_{12}(\text{EO})_8$, наночастицы магнетита диаметром 3 и 10 нм были инкорпорированы в стенки сополимера стирола и дивинилбензола [32]. Как показано в статье [35], при использовании водорастворимого инициатора фронт полимеризации сдвигает наночастицы с поверхности вглубь полимерных стенок. Использование водорастворимого инициатора полимеризации дисперсионной среды ВКЭ, стабилизированных Span 80 и наночастицами магнетита размером 14 нм, приводило к аналогичному результату. В стенки высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола было инкорпорировано 22 мас. % наночастиц магнетита, как модифицированных олеиновой кислотой, так и с не модифицированной поверхностью, при общем их содержании 23 мас. % [34].

Следует отметить, при применении высокопористых полимерных композитов, например, в качестве носителей катализатора требуется, чтобы его частицы располагались на внутренней поверхности пор. При создании высокопористых полимерных композитов, обладающих магнитными свойствами, магнитные наночастицы могут располагаться как на внутренней поверхности пор, так и в объеме полимерных стенок. В этом случае в качестве матрицы могут быть использованы как эмульсии Пикеринга, стабилизированные магнитными наночастицами, так и обычные ВКЭ, содержащие такие наночастицы в объеме дисперсионной среды.

В настоящей работе изучена стабильность обратных ВКЭ, содержащих в дисперсионной среде

стирол и дивинилбензол, стабилизированных Span 80 и наночастицами Fe_3O_4 . Установлено, что ВКЭ с наночастицами магнетита размером 40 нм были более устойчивыми по сравнению с эмульсиями с наночастицами размером 10 нм. При этом включение в состав ВКЭ наночастиц магнетита приводило к образованию высокопористых полимерных нанокомпозитов с более мелкими пораами.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Реактивы и материалы

В качестве дисперсионной среды обратных ВКЭ были использованы мономеры: стирол ($\geq 99\%$) и дивинилбензол ($\geq 55\%$). Удаление ингибиторов полимеризации из мономеров не проводилось. Эмульсии стабилизировали сорбитанмоноолеатом Span 80 ($\geq 95\%$). Полимеризацию дисперсионной среды эмульсий инициировали пероксодисульфатом аммония ($\geq 98\%$). Реагенты были произведены Sigma-Aldrich.

Для получения наночастиц оксида железа использовали тетрагидрат хлорида железа(II) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 98\%$, Sigma-Aldrich) и гексагидрат хлорида железа(III) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 98\%$, Sigma-Aldrich) и водный раствор аммиака (25%, Химмед).

Реагенты дополнительной очистке не подвергались. Во всех экспериментах была использована бидистиллированная вода.

2.2. Синтез наночастиц магнетита

Наночастицы магнетита со средним размером 40 ± 5 нм были получены модифицированным методом старения [36]. Раствор, содержащий 0.05 М КОН, 0.25 М KNO_3 и 0.56 М FeCl_2 , барботировали азотом в течение 15 мин при 25°C , затем термостатировали в течение 4 ч при 90°C . Полученные наночастицы собирали с помощью магнитной сепарации и промывали водой 5–7 раз до достижения нейтральной реакции промывочного раствора, а затем сушили при комнатной температуре.

Наночастицы со средним размером 10 ± 1 нм синтезировали по методике, описанной в работе [37]. Смешивали 1 М раствор FeCl_3 и 0.5 М раствор FeCl_2 в объемном соотношении 1 : 2. Полученный раствор по каплям добавляли в 25%-ный водный раствор аммиака и термостатировали при 60°C и воздействию ультразвука с частотой 22 кГц в течение 30 мин. Полученные наночастицы собирали с помощью магнитной сепарации и промывали водой 5–7 раз до нейтральной реакции промывочного раствора, а затем сушили при комнатной температуре.

2.3. Получение обратных высококонцентрированных эмульсий

В сосуде объемом 120 мл смешивали требуемые количества стирола, дивинилбензола и сорбитанмоноолеата (Span 80). Смесь компонентов термостатировали при 25°C и добавляли в нее бидистиллированную воду или раствор персульфата аммония со скоростью 3 мл/мин при перемешивании с помощью верхнеприводной мешалки EUROSTAR power control-visc P1 (IKA) со скоростью 1200 об./мин. После окончания добавления водной фазы эмульсию продолжали перемешивать в течение 5 мин.

При получении обратных ВКЭ с магнитными наночастицами сухой порошок наночастиц Fe_3O_4 добавляли в смесь стирола, дивинилбензола и сорбитанмоноолеата и перемешивали со скоростью 1200 об./мин в течение 30 с. Далее обратные ВКЭ получали по описанной выше методике.

В тексте статьи доля дисперсной фазы ВКЭ, концентрации стирола и дивинилбензола в дисперсионной среде, концентрация ПАВ относительно объема дисперсионной среды приведены в объемных процентах. Концентрации пероксодисульфата аммония в дисперсной фазе и наночастиц Fe_3O_4 в дисперсионной среде ВКЭ указаны в массовых процентах.

2.4. Исследование обратных высококонцентрированных эмульсий методом оптической микроскопии

Для определения среднего диаметра капель дисперсной фазы образцы обратных ВКЭ исследовали в оптическом микроскопе Axiostar PLUS (Carl Zeiss). На предметное стекло наносили небольшое количество обратной ВКЭ сразу после ее получения и накрывали покровным стеклом. Изображения эмульсий получали с помощью цифровой фотокамеры PowerShot G5 (Canon). Для определения среднего диаметра измеряли размер не менее 100 капель.

2.5. Изучение устойчивости обратных высококонцентрированных эмульсий

После получения обратной ВКЭ, не содержащей в составе инициаторов радикальной полимеризации, примерно 10 мл ее помещали в коническую пробирку и центрифугировали со скоростью 3000 об./мин в течение 30 с. Данная процедура применялась для уплотнения эмульсий и не приводила к их расслаиванию [38]. Пробирки с эмульсиями термостатировали при температуре 65°C . Один раз в час образцы извлекали из термостата, центрифугировали со скоростью 3000 об./мин в течение 30 с и определяли объем

отслоившейся водной фазы, а затем возвращали пробирки в термостат.

2.6. Получение высокопористых полимерных материалов с магнитными наночастицами

Образцы высокопористых полимерных материалов с магнитными наночастицами получали полимеризацией дисперсионной среды обратных ВКЭ. Для инициирования радикальной полимеризации в водную фазу перед приготовлением эмульсии добавляли 3 мас. % персульфата аммония (в расчете на содержание мономеров). ВКЭ получали по методике, описанной в разделе 2.3, и затем выдерживали в печи L9/11/SKM (Nabertherm) при температуре 65°C в течение 4 ч. После этого образцы извлекали из сосуда и оставляли в печи при той же температуре на 36 ч для удаления водной фазы.

2.7. Исследование структуры высокопористых полимерных материалов методом сканирующей электронной микроскопии

Образцы высокопористых полимерных материалов с магнитными наночастицами прикрепляли на металлическую подложку с помощью токопроводящего клея, затем наносили слой платины в установке вакуумного напыления HNV (Scancoat Six). Образцы исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL JSM 6510LV (JEOL).

Для расчета среднего размера пор измеряли диаметр не менее 100 пор на микрофотографиях.

2.8. Исследование структуры высокопористых полимерных материалов и магнитных наночастиц методом просвечивающей электронной микроскопии

Мелкодисперсную крошку пористого полимера или сухие наночастицы магнетита диспергировали в воде. Полученную суспензию распыляли при ультразвуковом воздействии на медную сетку, покрытую углеродом. Структуру высокопористых полимеров и магнитных наночастиц исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEOL JEM-1011 (JEOL) при ускоряющем напряжении 80 кВ.

Для расчета среднего размера наночастиц магнетита измеряли размер не менее 100 наночастиц.

2.9. Исследование магнитных характеристик наночастиц магнетита и образцов высокопористых полимерных материалов методом вибрационного магнитометрии

Порошки наночастиц Fe_3O_4 или высокопористого композиционного полимерного материала,

содержащего наночастицы Fe_3O_4 , взвешивали и помещали в измерительную ячейку вибрационного магнитометра VSM-250 (Changchun Yingpu). Напряженность внешнего магнитного поля (H) изменяли от -1.6 до 1.6 МА/м (примерно 20 кЭ), измерения проводили при 300 К. По полученным зависимостям намагниченности образцов от напряженности магнитного поля определяли удельную остаточную намагниченность, удельную намагниченность в поле 20 кЭ и коэрцитивную силу.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Влияние состава обратных высококонцентрированных эмульсий, содержащих наночастицы Fe_3O_4 , на их устойчивость

В данной работе исследованы обратные ВКЭ с магнитными наночастицами, из которых впоследствии получали высокопористые полимерные наноконкомпозиты. Для синтеза наночастиц магнетита использовали методы, позволяющие получать однодоменные наночастицы. При этом наночастицы меньшего размера синтезировали методом соосаждения [37], более крупные – модифицированным методом старения [36].

На рис. 1 приведены ПЭМ-изображения и распределения наночастиц магнетита по размерам. Наночастицы Fe_3O_4 , полученные методом соосаждения, имели сферическую форму и средний диаметр 10 нм. Модифицированным методом старения были синтезированы наночастицы Fe_3O_4 преимущественно кубической формы со средней длиной ребра 40 нм.

Следует подчеркнуть, что целью работы не являлось получение эмульсий Пикеринга, т.е. эмульсий, стабилизированных магнитными наночастицами. Так как ВКЭ предназначались для получения высокопористых полимерных материалов, было необходимо, чтобы наночастицы преимущественно располагались в дисперсионной среде исходных эмульсий или на межфазной поверхности со стороны органической фазы. В этом случае большая их часть была бы включена в объем полимерных стенок и не вымывалась бы из высокопористых полимеров при использовании их в качестве сорбентов. Поэтому перед получением эмульсий наночастицы магнетита вводили в органическую фазу, т.е. в смесь стирола, дивинилбензола и Span 80. Адсорбция органических молекул на поверхности наночастиц приводила к увеличению их гидрофобности, что в дальнейшем способствовало их локализации в дисперсионной среде ВКЭ.

Для получения полимерных наноконкомпозитов с высокой пористостью и нужным размером пор необходимо, чтобы исходные обратные ВКЭ были устойчивы в течение времени протекания процесса полимеризации. Поэтому изучение устой-

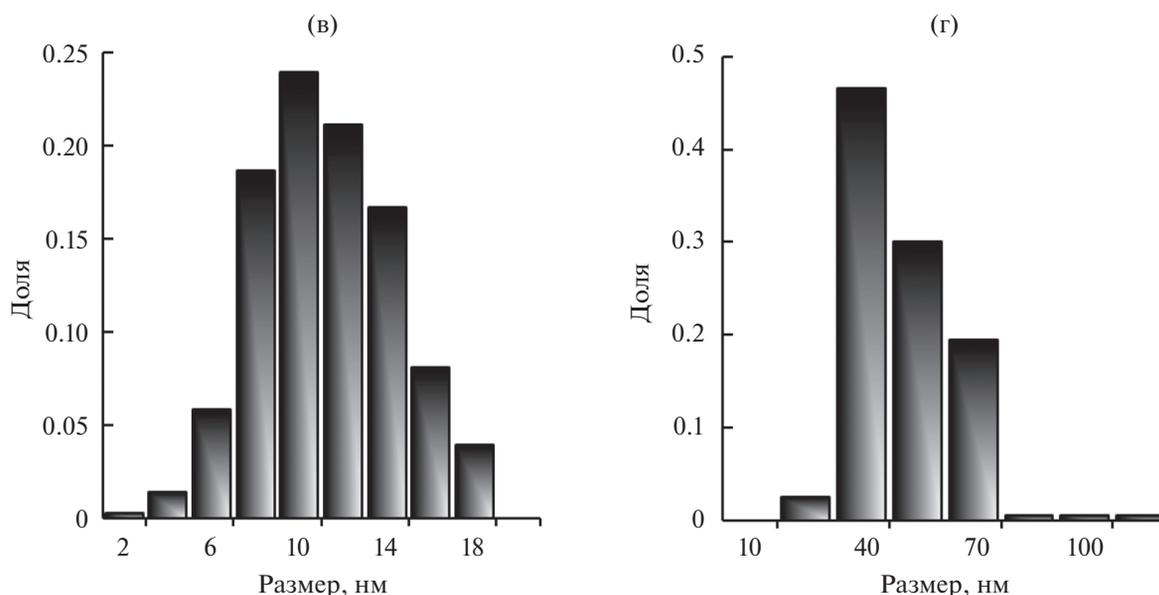
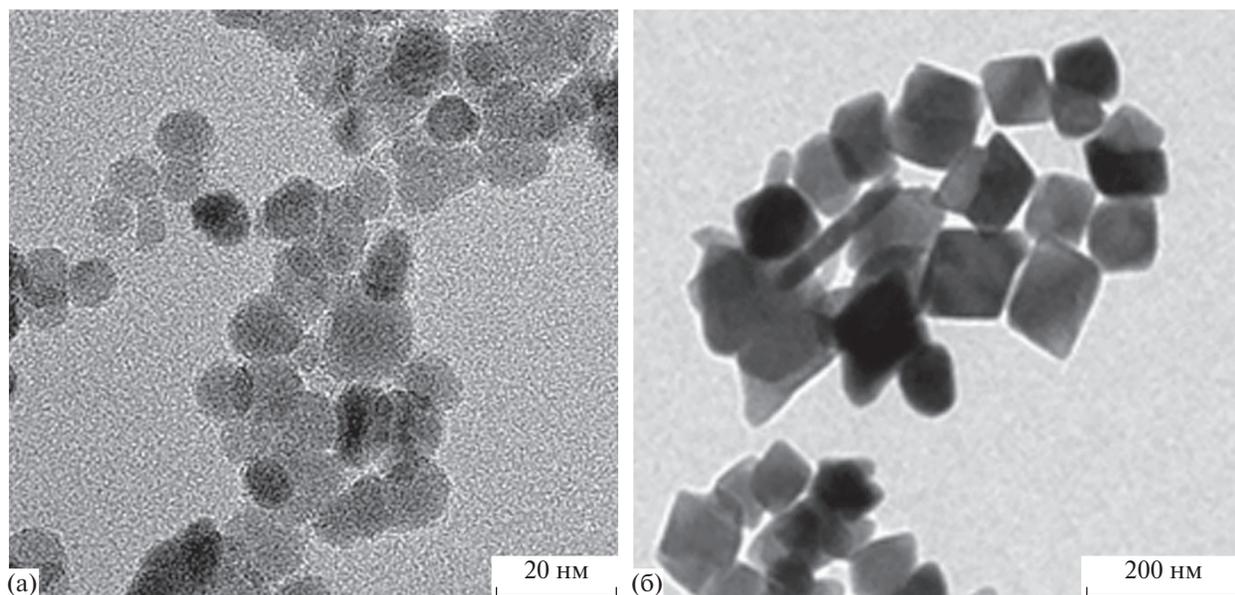


Рис. 1. ПЭМ-изображения (а) и (б) и распределения по размерам (в) и (г) наночастиц магнетита, полученных модифицированным методом соосаждения (а) и (в) и методом старения (б) и (г).

чивости обратных ВКЭ проводили при температуре 65°C, т.е. при температуре полимеризации. Дисперсионная среда исследованных ВКЭ состояла из смеси мономеров: стирола (90 об. %) и дивинилбензола (10 об. %). Доля дисперсной фазы составляла 95 об. %, при этом эмульсии не содержали инициатора полимеризации.

Так как исследованные эмульсии были высококонцентрированными, в них не протекала седиментация капель дисперсной фазы, соответственно органическая фаза не отслаивалась в течение исследованных интервалов времени. Ко-

алесценция капель дисперсной фазы приводила к частичному отслаиванию водной фазы. Стабильность эмульсий контролировали в течение 7 ч, т.е. времени, превышающего время полимеризации мономеров в дисперсионной среде обратных ВКЭ [19, 20]. Об устойчивости эмульсий судили по доле отслоившейся водной фазы в определенные промежутки времени, а также по скорости отслаивания водной фазы в начальный момент времени.

На рис. 2а представлены зависимости от времени доли отслоившейся водной фазы эмульсий,

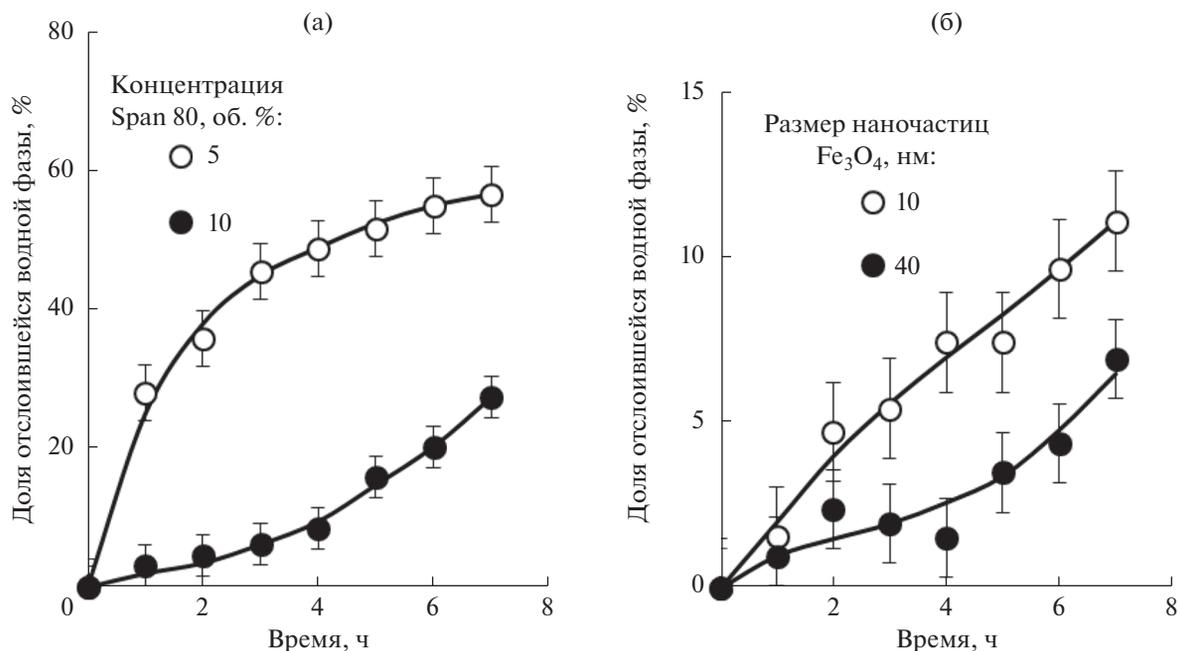


Рис. 2. Влияние концентрации Span 80 (а) и наночастиц Fe_3O_4 размером 10 и 40 нм (б) на отслаивание водной фазы из эмульсий при 65°C . Концентрация дивинилбензола в дисперсионной среде эмульсий – 10 об. %, концентрация Span 80 – 10 об. %, концентрация наночастиц – 10 мас. %.

содержащих 5 и 10 об. % Span 80, при 65°C . Видно, что увеличение концентрации ПАВ приводило к росту стабильности ВКЭ. При концентрации Span 80, равной 10 об. %, в течение первых 4 ч водная фаза отслаивалась достаточно медленно, следовательно, при полимеризации дисперсионной среды при повышенной температуре в течение этого времени такие эмульсии будут достаточно стабильны.

Включение в состав ВКЭ, содержащих 10 об. % Span 80, наночастиц Fe_3O_4 приводило к замедлению процесса отслаивания водной фазы при 65°C (рис. 2б). Это свидетельствует о том, что наночастицы Fe_3O_4 также участвовали в стабилизации ВКЭ. При одинаковом массовом содержании наночастиц более устойчивыми были ВКЭ с наночастицами размером 40 нм. Энергия десорбции более крупных частиц с межфазной поверхности выше [21], поэтому они более эффективно стабилизировали эмульсии. Также возможно, что происходило некоторое уменьшение количества молекул Span 80 на поверхности капель дисперсной фазы из-за их адсорбции на наночастицах, в том числе и находящихся в объеме дисперсионной среды. При одинаковом массовом содержании наночастиц большую площадь поверхности имели наночастицы размером 10 нм, поэтому на них адсорбировалось большее количество ПАВ, соответственно меньшее количество ПАВ находилось на межфазной поверхности вода/масло.

При меньшей концентрации наночастиц Fe_3O_4 (5 мас. %) скорость отслаивания водной фазы в течение первых 3–4 ч была практически такой же, как и в ВКЭ без наночастиц. Однако при более длительной выдержке скорость отслаивания водной фазы из ВКЭ с наночастицами становилась заметно ниже. Такое поведение наблюдалось для эмульсий, содержащих наночастицы размером как 10 нм, так и 40 нм (рис. 3). При концентрации наночастиц Fe_3O_4 10 мас. % скорость отслаивания водной фазы в эмульсиях с наночастицами размером 10 и 40 нм была ниже, чем в эмульсиях без наночастиц, во всем исследованном временном интервале. Можно предположить, что при концентрации наночастиц 5 мас. % требовалось определенное время, чтобы они мигрировали к межфазной поверхности. То есть их вклад в стабилизацию ВКЭ становится заметным лишь спустя некий латентный период (около 4 ч) и увеличивается по мере дальнейшего увеличения времени выдержки ВКЭ. После получения ВКЭ с более высокой концентрацией наночастиц последние присутствовали не только в объеме дисперсионной среды, но и на межфазной поверхности. Поэтому их роль в замедлении скорости коалесценции капель дисперсной фазы была заметной в течение всего исследованного интервала времени.

Для обеспечения стабильности эмульсий в процессе полимеризации их дисперсионной среды наиболее существенной является интенсив-

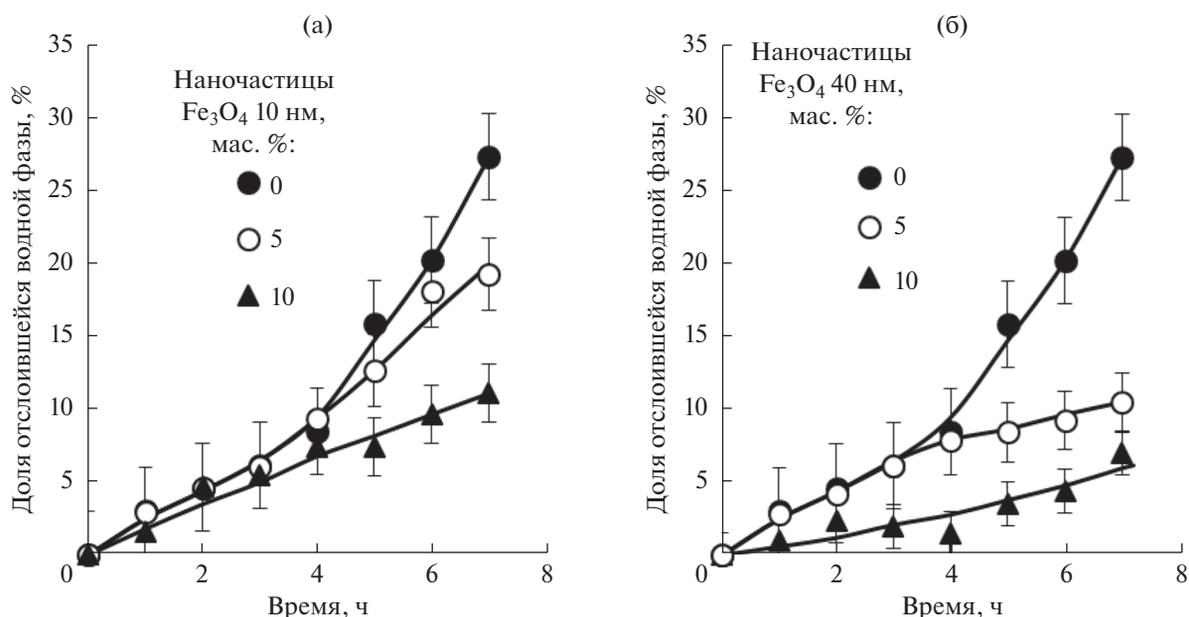


Рис. 3. Зависимости доли отслоившейся при 65°C водной фазы от времени и концентрации наночастиц Fe_3O_4 размером 10 (а) и 40 нм (б). Концентрация Span 80 – 10 об. %.

ность их расслаивания в начальный период времени. Поэтому для сравнения устойчивости эмульсий использовали начальную скорость отслаивания водной фазы, которую определяли, как тангенс угла наклона касательной к зависимости доли отслоившейся водной фазы от времени в начальный момент времени.

В табл. 1 приведены полученные значения скорости отслаивания водной фазы в начальный момент времени в эмульсиях, содержащих 10 об. % Span 80, при включении в их состав наночастиц Fe_3O_4 со средним размером 10 и 40 нм.

Скорость отслаивания водной фазы в эмульсиях с 10 мас. % наночастиц магнетита размером 10 нм была примерно в 2 раза ниже, чем в эмульсиях без наночастиц. В эмульсиях с наночастицами размером 40 нм скорость отслаивания водной фазы была ниже примерно в 3 раза. Наиболее устойчивой была эмульсия, стабилизированная 10 об. % Span 80 и 10 мас. % наночастиц Fe_3O_4 размером 40 нм. Поэтому для получения пористых полимерных композиционных наноматериалов была использована ВКЭ именно такого состава.

3.2. Дисперсность высококонцентрированных эмульсий и структура высокопористых полимеров с наночастицами Fe_3O_4

При полимеризации дисперсионной среды ВКЭ, содержащих наночастицы магнетита размером 40 нм, были получены пористые полимерные наноконкомпозиты. На рис. 4 приведены микрофотография исходной обратной ВКЭ, полученная

с помощью оптического микроскопа, а также СЭМ- и ПЭМ-изображения структуры пористого полимерного композиционного материала с матрицей из стирола и дивинилбензола и наночастицами магнетита размером 40 нм в качестве наполнителя.

На рис. 4б видно, что полимерный композиционный материал содержит поры, форма которых близка к сферической, образовавшиеся на месте капель дисперсной фазы в ВКЭ (рис. 4а). Поры открыты и связаны между собой множеством более мелких вторичных отверстий в стенках. ПЭМ-изображение на рис. 4в свидетельствует о том, что вблизи поверхности пор присутствуют агрегаты наночастиц магнетита небольшого размера. Эти агрегаты, вероятнее всего, адсорбировались на поверхности капель дисперсной фазы в исходной ВКЭ. Как показано в работе [39], небольшие агрегаты наночастиц являются более эффективными стабилизаторами эмульсий Пи-

Таблица 1. Влияние наночастиц Fe_3O_4 на начальную скорость отслаивания водной фазы (V) из ВКЭ при 65°C

Средний размер наночастиц, нм	Концентрация наночастиц, мас. %	$V \times 10^5, \text{с}^{-1}$
–	0	0.9 ± 0.2
10	5	0.8 ± 0.2
	10	0.5 ± 0.1
40	5	0.8 ± 0.2
	10	0.3 ± 0.1

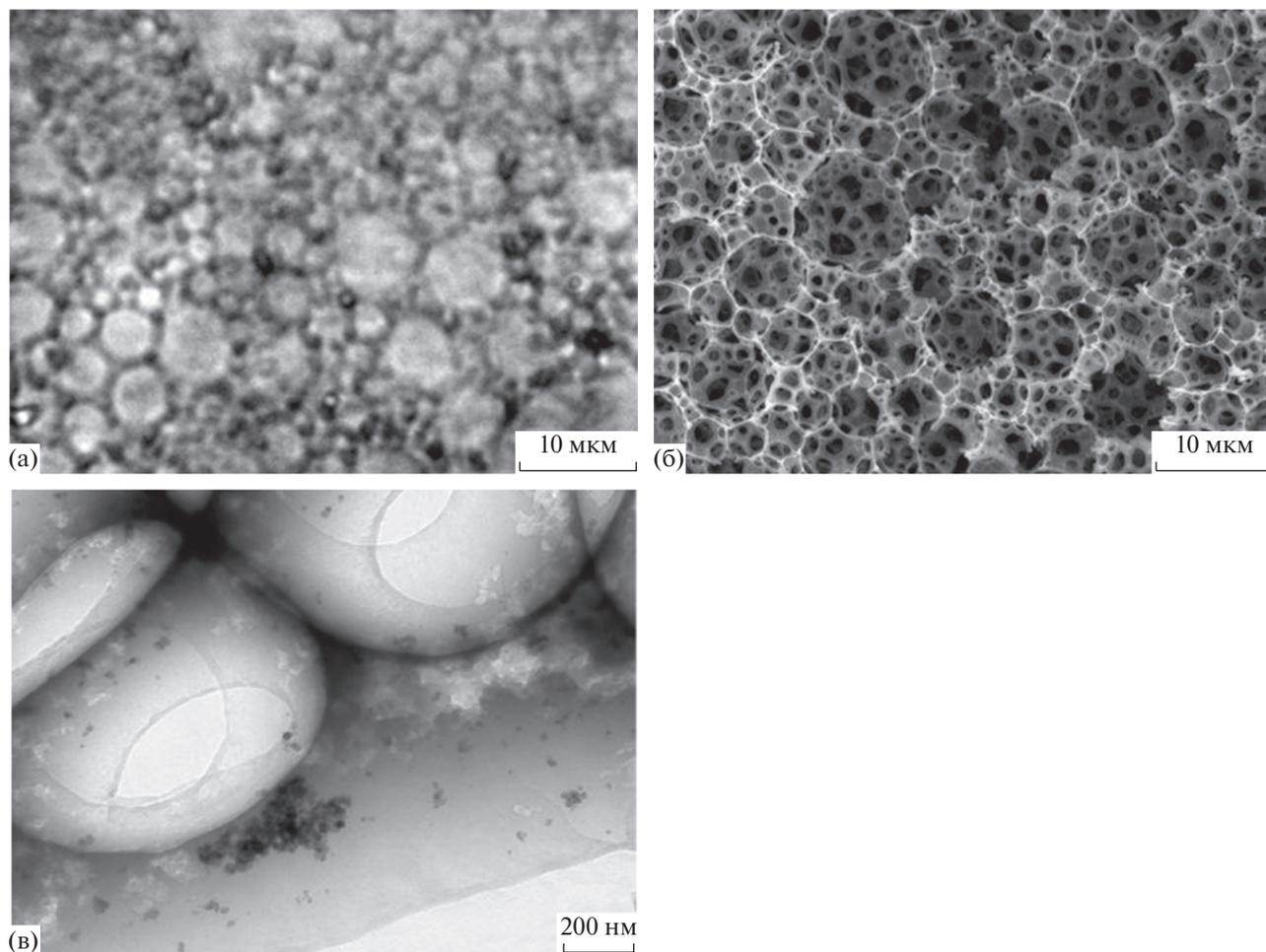


Рис. 4. Оптическая микрофотография обратной ВКЭ (а) и СЭМ (б) и ПЭМ (в) изображения структуры высокопористого полимерного композиционного материала. Концентрация наночастиц Fe_3O_4 размером 40 нм – 10 мас. %, концентрация Span 80 – 10 об. %.

керинга. В результате образования таких агрегатов и их адсорбции на поверхности капель устойчивость ВКЭ к коалесценции увеличивалась по сравнению с ВКЭ без наночастиц (рис. 3б). На рис. 4в видно также, что в объеме полимерного каркаса находятся более крупные агрегаты наночастиц.

Таблица 2. Размеры капель дисперсной фазы в ВКЭ и пор в высокопористых полимерах на их основе при различном содержании наночастиц Fe_3O_4 размером 40 нм

Концентрация наночастиц, мас. %	Средний диаметр капель, мкм	Средний размер пор, мкм
0	2.7 ± 0.2	4.0 ± 0.3
5	2.4 ± 0.2	3.5 ± 0.3
10	2.1 ± 0.2	3.4 ± 0.3
20	2.2 ± 0.2	3.4 ± 0.3

В табл. 2 приведены значения среднего размера капель дисперсной фазы в обратных ВКЭ и пор в синтезированных на их основе высокопористых полимерах при различном содержании наночастиц Fe_3O_4 размером 40 нм.

Средний размер пор в полимерном материале без наночастиц магнетита был примерно в 1.5 раза больше, чем размер капель дисперсной фазы в исходной ВКЭ. Это свидетельствует о коалесценции капель на начальных этапах полимеризации дисперсионной среды. В присутствии наночастиц Fe_3O_4 средний диаметр капель дисперсной фазы в эмульсиях уменьшался по сравнению с эмульсиями без наночастиц. Размер пор в полимерном нанокompозите возрастал по сравнению с размером капель, но это увеличение было существенно меньше, чем в полимере без наночастиц. Это подтверждает, что наночастицы магнетита стабилизировали эмульсии, снижая скорость коалесценции капель дисперсной фазы.

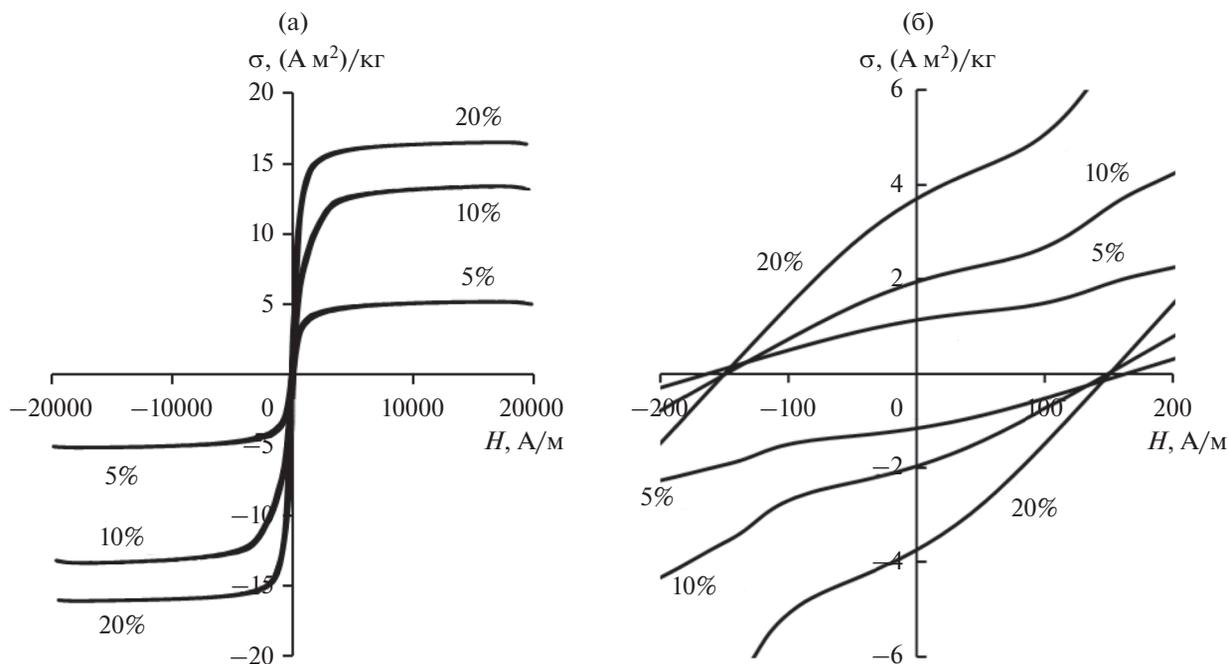


Рис. 5. Петли магнитного гистерезиса (а) и их центральные части (б) для высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола, содержащих 5, 10 и 20 мас. % наночастиц Fe_3O_4 размером 40 нм.

3.3. Магнитные свойства высокопористых полимерных композитов с наночастицами Fe_3O_4

Пористые полимерные нанокомпозиты являются перспективными материалами для удаления нефтяных пленок с поверхности природных водных объектов. Включение в их структуру магнитных наночастиц Fe_3O_4 позволяет эффективно проводить сбор сорбента после использования, устраняя вторичное загрязнение окружающей среды полимерными материалами.

Магнитные свойства наночастиц Fe_3O_4 размером 40 нм и высокопористых полимерных композитов, содержащих такие наночастицы, были исследованы методом вибрационной магнитометрии. На рис. 5 приведены петли магнитного

гистерезиса для образцов высокопористых полимеров, содержащих от 5 до 20 мас. % наночастиц.

Характеристики исследованных наночастиц и полимерных нанокомпозитов, определенные из петель магнитного гистерезиса, представлены в табл. 3.

Удельная остаточная намагниченность высокопористых полимерных композиционных материалов возрастала от 1.1 до 3.5 ($\text{A m}^2/\text{кг}$), а удельная намагниченность в поле 1.6 МА/м – от 5.2 до 16.5 ($\text{A m}^2/\text{кг}$) при увеличении концентрации наночастиц Fe_3O_4 от 5 до 20 мас. %. При этом коэрцитивная сила незначительно уменьшалась, от 165 до 150 А/м, с ростом концентрации наночастиц. Величины коэрцитивной силы и форма петель гистерезиса указывают на то, что исследо-

Таблица 3. Магнитные характеристики наночастиц Fe_3O_4 размером 40 нм и содержащих их высокопористых полимерных композитов

Концентрация наночастиц, мас. %	Удельная остаточная намагниченность, ($\text{A m}^2/\text{кг}$)	Удельная намагниченность в поле 1.6 МА/м, ($\text{A m}^2/\text{кг}$)	Коэрцитивная сила, А/м
Наночастицы Fe_3O_4			
–	14.6 ± 0.2	76.2 ± 0.5	143 ± 5
Высокопористые полимерные нанокомпозиты			
5	1.1 ± 0.1	5.2 ± 0.1	165 ± 5
10	1.8 ± 0.1	13.4 ± 0.2	149 ± 5
20	3.5 ± 0.1	16.5 ± 0.2	150 ± 5

ванные высокопористые полимерные наноконпозиты являются слабыми магнитотвердыми материалами. Тем не менее, гистерезисные свойства высокопористых полимерных композиционных материалов, содержащих магнитные наночастицы Fe_3O_4 , свидетельствуют о возможности их сбора с помощью магнитов при потенциальном использовании в качестве сорбентов нефтепродуктов.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследовано влияние концентрации и размера наночастиц магнетита на устойчивость обратных высококонцентрированных эмульсий с дисперсионной средой из смеси стирола и дивинилбензола и структуру пористых полимерных композиционных наноматериалов, полученных при полимеризации дисперсионной среды таких ВКЭ.

Включение наночастиц магнетита в состав обратных ВКЭ, стабилизированных Span 80, приводило к снижению скорости коалесценции капель дисперсной фазы при $65^\circ C$ по сравнению с ВКЭ без наночастиц. С увеличением концентрации наночастиц устойчивость ВКЭ возрастала, что свидетельствовало об их участии в стабилизации исследованных эмульсий. ВКЭ, содержащие наночастицы Fe_3O_4 размером 40 нм, были более устойчивы к коалесценции, чем ВКЭ с наночастицами диаметром 10 нм, так как энергия десорбции более крупных частиц с межфазной поверхности выше.

Структура пористых полимерных композиционных материалов, полученных при полимеризации дисперсионной среды исследованных ВКЭ, представляла собой совокупность взаимосвязанных открытых пор со средним размером примерно 3.4 мкм. Наночастицы магнетита в полимерной матрице находились в виде небольших агрегатов вблизи межфазной поверхности и более крупных агрегатов – в полимерном каркасе.

Размер пор в полимерных материалах, не содержащих наночастицы Fe_3O_4 , был примерно в 1.5 раза больше, чем размер капель дисперсной фазы в исходных ВКЭ. В присутствии наночастиц Fe_3O_4 размер пор в полимерном наноконпозите был также больше, чем размер капель дисперсной фазы в исходных ВКЭ. Однако увеличение размеров пор по сравнению с размером капель дисперсной фазы было не столь значительным, как в полимерных материалах без наночастиц. Это подтверждает, что наночастицы магнетита стабилизировали исходные ВКЭ, снижая скорость коалесценции капель дисперсной фазы.

Высокопористые полимерные наноконпозиты, содержащие 10 мас. % и более наночастиц Fe_3O_4 , обладают магнитными свойствами, необ-

ходимыми для их эффективного сбора после использования в качестве сорбентов нефтепродуктов с поверхности водных объектов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-03-00397).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Silverstein M.S.* // *Polymer*. 2017. V. 126. P. 261.
2. *Zhang T., Sanguramath R.A., Israel S., Silverstein M.S.* // *Macromolecules*. 2019. V. 52. P. 5445.
3. *Tebboth M., Jiang Q., Kogelbauer A., Bismarck A.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2015. V. 7. P. 19243.
4. *Zhang T., Xu Z., Li X., Gao G., Zhao Y.* // *Appl. Mater. Today*. 2020. V. 21. 100831.
5. *Lee J., Chang J.Y.* // *Chem. Eng. J.* 2020. V. 381. P. 122767.
6. *Yi F., Gao Y., Li H., Yi L., Chen D., Lu S.* // *Electrochim. Acta*. 2016. V. 211. P. 768.
7. *Mokadem Z., Saidi-Besbes S., Lebaz N., Elaissari A.* // *React. Funct. Polym.* 2020. V. 155. 104693.
8. *Li Y., Gong C., Zhang T., Feng X., Zhou X., Li C.* // *React. Funct. Polym.* 2018. V. 131. P. 142.
9. *Barlik N., Keskinler B., Kocakerim M.M., Akay G.* // *Desalin. Water Treat.* 2016. V. 57. P. 26440.
10. *Jiang X., Ruan G., Deng H., Gan Z., Zhang W., Du F., Chen Z.* // *Chem. Eng. J.* 2021. V. 415. 129005.
11. *He H., Li W., Lamson M., Zhong M., Konkolewicz D., Hui C.M., Yaccato K., Rappold T., Sugar G., David N.E., Damodaran K., Natesakhawat S., Nulwala H., Matyjaszewski K.* // *Polymer*. 2014. V. 55. P. 385.
12. *Wang Q., Ma H., Chen J., Du Z., Mi J.* // *J. Environ. Chem. Eng.* 2017. V. 5. P. 2807.
13. *Corti M., Calleri E., Perteghella S., Ferrara A., Tamma R., Milanese C., Mandracchia D., Brusotti G., Torre M.L., Ribatti D., Auricchio F., Massolini G., Tripodo G.* // *Mater. Sci. Eng. C*. 2019. V. 105. 110060.
14. *McGann C.L., Streifel B.C., Lundin J.G., Wynne J.H.* // *Polymer*. 2017. V. 126. P. 408.
15. *Zhang N., Qi Y., Zhang Y., Luo J., Cui P., Jiang W.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. V. 59. P. 14546.
16. *Zhang R., Wu Y., Zhang H., Guo F., Li Z.* // *Macromol. Mater. Eng.* 2020. V. 305. 2000160.
17. *Koroleva M.Yu., Shirokikh S.A., Khasanova L.Kh., Babusenko E.S., Yurtov E.V.* // *Mendeleev Commun.* 2019. V. 29. P. 176.
18. *Koroleva M.Yu., Shirokikh S.A., Zagoskin P.S., Yurtov E.V.* // *Polym. Test.* 2019. V. 77. 105931.
19. *Koroleva M.Yu., Щербаков В.А., Хасанова Л.Х., Ракитин А.И., Широких С.А., Юртов Е.В.* // *Коллоид. журн.* 2018. Т. 80. С. 290.

20. Широких С.А., Кулиева Л.Э., Королева М.Ю., Юртов Е.В. // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. С. 771.
21. Koroleva M.Yu., Yurtov E.V. // Russ. Chem. Rev. 2022. <https://doi.org/10.1070/RCR5024>
22. Zhang N., Zhong S., Zhou X., Jiang W., Wang T., Fu J. // Chem. Eng. J. 2016. V. 298. P. 117.
23. Zhou S., Jiang W., Wang T., Lu Y. // Ind. Eng. Chem. Res. 2015. V. 54. P. 5460.
24. Zhu H., Tan X., Tan L., Zhang H., Liu H., Fang M., Hayat T., Wang X. // ACS Sustain. Chem. Eng. 2018. V. 6. P. 5206.
25. Li Y., Feng X., Zhang T., Zhou X., Li C. // React. Funct. Polym. 2019. V. 141. P. 1.
26. Mravljak R., Bizjak O., Podlogar M., Podgornik A. // Polym. Test. 2021. V. 93. 106590.
27. Xu H., Zheng X., Huang Y., Wang H., Du Q. // Langmuir. 2016. V. 32. P. 38.
28. Yin D., Guan Y., Li B., Zhang B. // Colloids Surf. A. 2016. V. 506. P. 550.
29. Chevalier Y., Bolzinger M.-A. // Colloids Surf. A. 2013. V. 439. P. 23.
30. Vilchez A., Rodríguez-Abreu C., Esquena J., Menner A., Bismarck A. // Langmuir. 2011. V. 27. P. 13342.
31. Vilchez A., Rodríguez-Abreu C., Menner A., Bismarck A., Esquena J. // Langmuir. 2014. V. 30. P. 5064.
32. Ghosh G., Vilchez A., Esquena J., Solans C., Rodríguez-Abreu C. // Mater. Chem. Phys. 2011. V. 130. P. 786.
33. Li T., Liu H., Zeng L., Yang S., Li Z., Zhang J., Zhou X. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 12865.
34. Kovačič S., Ferk G., Drogenik M., Krajnc P. // React. Funct. Polym. 2012. V. 72. P. 955.
35. Gurevitch I., Silverstein M.S. // Macromolecules. 2011. V. 44. P. 3398.
36. Muradova A.G., Zaytseva M.P., Sharapaev A.I., Yurtov E.V. // Colloids Surf. A. 2016. V. 509. P. 229.
37. Wang N., Zhu L., Wang D., Wang M., Lin Z., Tang H. // Ultrason. Sonochem. 2010. V. 17. P. 526.
38. Yurtov E.V., Koroleva M.Yu. // Colloid J. 1994. V. 56. P. 588.
39. Binks B.P., Lumsdon S.O. // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. V. 1. P. 3007.

УДК 532.612.4

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ О МАЛОМ СИДЯЧЕМ ПУЗЫРЬКЕ

© 2021 г. С. Ш. Рехвиашвили*

Институт прикладной математики и автоматизации КБНЦ РАН,
ул. Шортанова, 89а, Нальчик, 360000 Россия

*e-mail: rsergo@mail.ru

Поступила в редакцию 21.08.2021 г.

После доработки 31.08.2021 г.

Принята к публикации 04.09.2021 г.

Выведены формулы для размерной зависимости межфазного натяжения и краевого угла малого сферического сидячего пузырька в изотермических условиях. Показано, что учет размерной зависимости межфазного натяжения может нарушать условие согласованности краевых углов для малых пузырьков и капель. Эта зависимость проявляется в том, что межфазное натяжение у вогнутой поверхности пузырька выше, чем у выпуклой поверхности капли.

DOI: 10.31857/S0023291221060100

1. Общая термодинамическая теория сидячего пузырька дана в работе [1], где выведены фундаментальные уравнения (9) и (10) для краевого угла пузырька произвольного размера. Эти уравнения устанавливают зависимости краевого угла от температуры и химических потенциалов компонентов системы, а также от шероховатости подложки. Были, кроме того, рассмотрены практически важные частые случаи, в которых фундаментальные уравнения удается упростить.

2. В [2] сообщается, что при малых размерах пузырька и капли нарушается условие согласованности: $\theta_b = \pi - \theta_d$, где θ_b и θ_d – краевые углы для пузырька и капли. Этот странный вывод, основанный на “анализе свободной энергии” и молекулярно-динамическом моделировании, находится в глубоком противоречии с термодинамической теорией [1]. Примечательно также, что выбор авторами [2] углов θ_b и θ_d (см. Fig. 1a, b) изначально не соответствует указанному условию согласованности.

Из простых соображений следует, что для пузырька и капли с наперед заданной сферической геометрией разделяющей поверхности с нулевой толщиной нарушения условия согласованности быть не должно. Элементарные уравнения равновесия Юнга и Лапласа (если они, разумеется, правильно записаны) не должны приводить к такому нарушению, если специально не учитывать дополнительные факторы [3]. Помимо всего этого, уравнения (2) и (3) из [2] вызывают вопросы вследствие включения в них уравнения состояния идеального газа. Во-первых, уравнение состояния идеального газа неприменимо для опи-

сания двухфазных систем, в частности системы жидкость–пар. К слову заметим, что даже более точное уравнение состояния Ван-дер-Ваальса имеет существенные расхождения с экспериментальными данными в области двухфазных состояний. Формула (5) из [2] не содержит и не может содержать сжимаемость реального газа, о которой говорится в статье, и которая, очевидно, должна иметься в виду в связи с молекулярно-динамическим моделированием. Во-вторых, какие-либо аналитические результаты, полученные с использованием уравнения состояния идеального газа, бессмысленно сравнивать с результатами молекулярно-динамического моделирования, в котором учитываются взаимодействия частиц между собой и с подложкой.

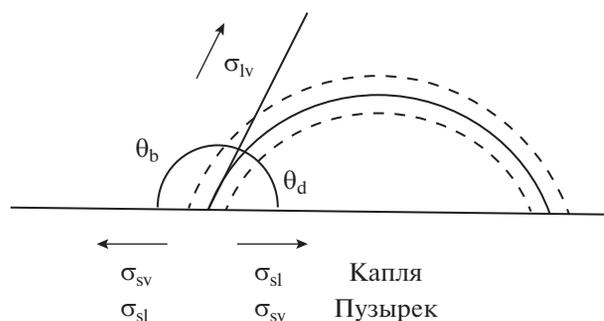


Рис. 1. Сферические пузырек и капля на плоской подложке. Пунктирными линиями показаны положения эквивалентных поверхностей пузырька (нижняя линия) и капли (верхняя линия).

На некорректность результатов [2] было справедливо указано в [3], а также подчеркнута возможная роль линейного натяжения на трехфазной линии контакта. Новые доводы, сформулированные в [4] в пользу [2], к сожалению, не представляются убедительными.

3. В настоящей статье мы проанализируем влияние размерной зависимости межфазного натяжения на границе жидкость–пар [5–7]. Частицы жидкости и пара считаются неполярными. Будем одновременно рассматривать пузырек и каплю на поверхности твердой и недеформируемой подложки в состоянии термодинамического и механического равновесия. Запишем для изотермических условий уравнения Юнга, Лапласа и Гиббса в виде

$$\sigma_{sv} - \sigma_{sl} = \pm \sigma_{lv} \cos \theta_i, \quad (1)$$

$$\Delta p = p_l - p_v = \pm \frac{2\sigma_{lv}}{R}, \quad (2)$$

$$d\sigma_{lv} = -\Gamma_i d\mu_i, \quad (3)$$

где σ_{sv} , σ_{sl} и σ_{lv} – межфазные натяжения на границах твердое тело–пар, твердое тело–жидкость и жидкость–пар, i – индекс, обозначающий пузырек ($i = b$) и каплю ($i = d$), Δp – избыточное давление, p_l и p_v – давления в жидкости и паре, R – радиус пузырька или капли, Γ_i – гиббсовская адсорбция на межфазной границе жидкость–пар, μ_i – химический потенциал. Знаки “+” и “–” в (1) и (2) и далее по тексту относятся к капле и пузырьку соответственно. Краевые углы измеряются у поверхности натяжения, которая находится вблизи конденсированной фазы (см. рис. 1).

Уравнения (1)–(3) подразумевают, что подложка не дает вклада в изменение свободной энергии системы, как это отмечено в [1]. В наиболее простом случае натяжения σ_{sv} и σ_{sl} допустимо считать постоянными. Физически это означает, что соответствующие гиббсовские адсорбции равны нулю или пренебрежимо малы, т.е. частицы жидкости и пара в подложку не проникают и протяженные межфазные слои не образуются. Из (2) имеем

$$d(\Delta p) = \pm \left(\frac{2}{R} d\sigma_{lv} - \frac{2\sigma_{lv}}{R^2} dR \right). \quad (4)$$

Дифференциал химического потенциала [6, с. 57]

$$d\mu_i = \frac{1}{\Delta n_i} d(\Delta p), \quad (5)$$

где $\Delta n_i > 0$ – разность объемных плотностей жидкости и пара. Для не очень малых пузырьков и капель гиббсовскую адсорбцию можно считать константой,

$$\Gamma_i = \delta_i \Delta n_i, \quad (6)$$

где $\delta_i \geq 0$ – параметр, определяющий толщину межфазной области. Из (3)–(6) получается дифференциальное уравнение

$$\frac{d\sigma_{lv}}{dR} = \frac{2\delta_i \sigma_{lv}}{2R\delta_i \pm R^2}. \quad (7)$$

Решение уравнения (7) с учетом условия $\sigma_{lv}(\infty) = \sigma_{lv}^{(\infty)}$ имеет вид

$$\sigma_{lv} = \frac{\sigma_{lv}^{(\infty)}}{1 \pm \frac{2\delta_i}{R}}, \quad (8)$$

где $\sigma_{lv}^{(\infty)}$ – межфазное натяжение в случае плоской поверхности. Формула (8) представляет собой аналог известной формулы Толмена [6, 7]. Подставляя (8) в (1), находим

$$\cos \theta_i = \cos \theta_i^{(\infty)} \left(1 \pm \frac{2\delta_i}{R} \right), \quad (9)$$

где $\cos \theta_i^{(\infty)} = \pm (\sigma_{sv} - \sigma_{sl}) / \sigma_{lv}^{(\infty)}$ – множитель, определяющий краевые углы $\theta_d^{(\infty)}$ и $\theta_b^{(\infty)}$ для больших капель и пузырьков при $R \gg \delta_i$.

Толщины межфазных слоев для реальных пузырьков и капель, по-видимому, могут различаться. В этом случае равенство $\theta_b = \pi - \theta_d$ будет нарушено. Если $\delta_b = \delta_d$, то из (9) получается простое соотношение между краевыми углами:

$$\frac{\cos \theta_d}{\cos \theta_d^{(\infty)}} + \frac{\cos \theta_b}{\cos \theta_b^{(\infty)}} = 2. \quad (10)$$

Как это и требуется, при $R \gg \delta_i$ из (9) получается классическая формула Юнга, для которой равенство $\theta_b = \pi - \theta_d$ строго выполняется. Из (9) следует, что изменения краевых углов пузырьков и капель могут происходить из-за наличия межфазных слоев и размерной зависимости межфазного натяжения. Следовательно, разница между краевыми углами капли и пузырька может выступать маркером не только линейного натяжения [3], но и размерной зависимости межфазного натяжения. Зависимость краевых углов от R в (9) получается такой же, как и при учете линейного натяжения [1, 8], и математически все это легко объединяется в одну формулу.

4. В заключение отметим следующее. Чтобы избежать ошибок при интерпретации результатов молекулярно-динамического моделирования межфазных явлений, очень важно правильно определить положение поверхности натяжения, для которой выполняется уравнение (2).

Если имеется внешнее силовое поле, например, гравитационное поле, то пузырек и капля уже не будут иметь сферическую форму [9]. Вопрос о согласованности углов θ_b и θ_d здесь остается

ся открытым. В более общем случае формулу (8) следует заменить следующей [10]:

$$\sigma_{lv} = \frac{\sigma_{lv}^{(\infty)}}{1 + \delta_i \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)}, \quad (11)$$

где $r_{1,2}$ — главные радиусы кривизны поверхности в точке. Формулу (11) можно получить формально, если в (8) кривизну сферической поверхности $1/R$ заменить средней кривизной $(1/r_1 + 1/r_2)/2$ [7, с. 20].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Русанов А.И.* // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. С. 354.
2. *Zhang H., Zhang X.* // *Nanoscale*. 2019. V. 11. P. 2823.
3. *Rusanov A.I., Tatyanyenko D.V., Shehekin A.K.* // *Nanoscale*. 2021. V.13. P. 4308.
4. *Zhang H., Zhang X.* // *Nanoscale*. 2021. V. 13. 4311.
5. *Рехвиашвили С.Ш.* // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. С. 386.
6. *Роулинсон Дж., Уидом Б.* Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986.
7. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.
8. *Татьяненко Д.В., Шекин А.К.* // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 517.
9. *Rusanov A.I., Prokhorov V.A.* *Interfacial Tensiometry*. Amsterdam: Elsevier, 1996.
10. *Rekhviashvili S.Sh., Sokurov A.A.* // *Turk. J. Phys.* 2018. V. 42. P. 699.

К 80-ЛЕТИЮ ВАЛЕРИЯ ГРИГОРЬЕВИЧА КУЛИЧИХИНА

DOI: 10.31857/S0023291221060197



1 октября 2021 г. исполнилось 80 лет выдающемуся российскому ученому в области реологии и физической химии коллоидных и полимерных систем, члену-корреспонденту РАН Валерию Григорьевичу Куличихину.

Творческий путь В.Г. Куличихина, начавшийся в аспирантуре Московского химико-технологического института им. Д.И. Менделеева, продолжился в Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, где он защитил в 1969 г. кандидатскую диссертацию. С 1973 по 1986 г. В.Г. Куличихин возглавлял лабораторию теории формирования волокон ВНИИ искусственного волокна, а в 1986 г. вернулся в ИНХС РАН заведующим лабораторией реологии полимеров, которой руководит по настоящее время. В 2004 г. он был приглашен на должность профессора кафедры коллоидной химии МГУ им. М.В. Ломоносова, а с 2010 по 2016 г. заведовал этой кафедрой.

На каждом из этапов этого пути В.Г. Куличихин сталкивался с чрезвычайно интересными с научной точки зрения системами. Это — стереорегулярные полибутadiены, растворы целлюлозы и ее производных, жидкокристаллические растворы ароматических полиамидов, термотропные жид-

кокристаллические сополиэфиры, полимерные адгезивы, различные коллоидные системы, нанокомпозиты и др. Поэтому основными направлениями его научной деятельности можно считать физикохимию и структурную реологию сложных жидкостей, в частности коллоидных систем с полимерными фазами.

Валерию Григорьевичу везло на научных руководителей и консультантов: это и проф. Г.В. Виноградов — один из основателей реологической школы в СССР, и проф. С.П. Папков — выдающийся ученый в области фазовых равновесий в растворах полимеров, и, конечно же, многолетний директор ИНХС РАН академик Н.А. Платэ, друг и соратник в решении многих научных проблем сложных 80–90-х годов, и блестящий нефтехимик академик С.Н. Хаджиев. Впитав и развив их идеи, В.Г. Куличихин сумел добиться впечатляющих научных достижений. В их числе реологическое обоснование эволюции прядильных полимерных систем от растворов до готовых волокон в тесной связи с изменением фазового состояния (по этой тематике В.Г. Куличихин в 1980 г. защитил докторскую диссертацию), первые в мире исследования анизотропной вязкоупругости жидкокристаллических растворов и расплавов (за них в 1985 г. он в составе группы ученых был удостоен Государственной премии СССР в области науки), а также новых целлюлозных волокон. Не менее важны его работы по созданию новых отечественных жидкокристаллических сополиэфиров, вошедшие в цикл исследований, отмеченных в 1995 г. премией Президиума РАН им. С.В. Лебедева, и гидроколлоидных платформ для трансдермального введения лекарственных препаратов (за эти исследования он в 2013 г. был удостоен премии Президиума РАН им. П.А. Ребиндера). Отдельно нужно отметить его участие в разработке новой модели реологического поведения полимеров в интенсивных течениях, развитие коллоидно-химических аспектов получения нанокомпозитов с полимерными матрицами. Успехи в области науки о полимерах нашли свое отражение в премии Правительства РФ (2007 г.) и в премии Президиума РАН имени В.А. Каргина (2019 г.). В 2000 г. В.Г. Куличихин был избран членом-корреспондентом РАН, а в 2005 г. стал кавалером ордена Почета.

Валерий Григорьевич находится в расцвете творческих сил. Он активно занимается не только научной работой, но и научно-организационной деятельностью, являясь членом нескольких ученых, диссертационных и научных советов, членом редколлегий ряда журналов, председателем реологического общества им. Г.В. Виноградова. В разные годы он являлся заместителем главного

редактора и членом редколлегии “Коллоидного журнала”.

Редколлегия, друзья, коллеги, ученики поздравляют Валерия Григорьевича с юбилеем и желают ему крепкого здоровья, творческого долголетия, успеха и удачи на пути к новым научным свершениям!

К 90-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ ФЕДОРА МАКСИМИЛИАНОВИЧА КУНИ

DOI: 10.31857/S0023291221060173



25 июня 2021 г. исполнилось 90 лет со дня рождения Федора Максимилиановича Куни, основателя единственной в Советском Союзе и России кафедры статистической физики в Ленинградском (Санкт-Петербургском) государственном университете, великого ученого-теоретика, талантливого организатора, заботливого руководителя, приветливого и доброжелательного человека. Федор Максимилианович оказал большое влияние на развитие статистической физики в приложениях к задачам науки о коллоидах и поверхностных явлениях, создал получившую мировое признание школу по теории нуклеации, представители которой успешно работают в России, США, Франции и Чехии.

Ф.М. Куни родился в Ленинграде в семье оперных артистов. Он окончил школу в Ленинграде с золотой медалью в 1949 г. и далее всю жизнь был связан с ЛГУ (СПбГУ). После окончания с отличием физического факультета ЛГУ в 1954 г. Ф.М. Куни был сразу принят ассистентом на кафедру теоретической физики. Свою научную работу он начинал в области дисперсионных соотношений в квантовой теории поля и привлек интерес академика В.А. Фока, с которым

они опубликовали статью. Защитив в 1959 г. кандидатскую диссертацию, Федор Максимилианович заинтересовался возможностями статистико-механического описания классических неоднородных систем с помощью метода функциональных и диаграммных разложений. Благодаря навыкам работы в квантовой теории поля для Ф.М. Куни переход в новую область, близкую к задачам коллоидной науки, оказался легким. Довольно быстро он решил важнейшую задачу расчета асимптотики двухчастичной корреляционной функции и связал ее с асимптотикой потенциала парного взаимодействия. Этот результат открыл путь многим приложениям в теории поверхностных слоев. Начиная с середины 60-х годов, он в соавторстве с А.И. Русановым и своими учениками В.Л. Кузьминым и Е.Н. Бродской решил многие задачи асимптотической молекулярной теории поверхностных слоев, тонких пленок, дисперсных систем и пористых тел. В 1969 г. Ф.М. Куни защитил докторскую диссертацию по статистической теории молекулярных корреляций в жидкостях и поверхностных слоях.

С начала 70-х годов Ф.М. Куни переключился на фундаментальные проблемы неравновесной статистической механики, успешно работая над динамическим выводом уравнений нелинейной гидродинамики, решая сложные задачи кинетики броуновской вращательной релаксации и светорассеяния в дисперсных средах. Вокруг него собираются ученики и единомышленники — Л.Ц. Аджемян, Б.А. Стронкин, Т.Ю. Новожилова, А.П. Гринин. В 1972 г. Ф.М. Куни при поддержке академика В.А. Фока создает лабораторию статистической физики и кинетики, на базе которой в 1975 г. при содействии академика Н.Н. Боголюбова организуется кафедра статистической физики, и Ф.М. Куни становится ее заведующим.

В конце 70-х годов Ф.М. Куни постепенно перешел к проблемам термодинамики и кинетики фазовых превращений первого рода (теории нуклеации). Работы в этой области начинались тщательным исследованием (совместно с А.П. Грининым) малых параметров и описанием начальных стадий нестационарной гомогенной нуклеации в пересыщенных парах. В начале 80-х годов Ф.М. Куни вместе с А.И. Русановым и своим учеником А.К. Щёкиным разработал термодина-

мическую теорию зародышеобразования на заряженных ядрах конденсации. Одновременно он построил кинетическую теорию гетерогенной конденсации и, в частности, нестационарной иониндуцированной нуклеации в условиях мгновенного создания пересыщения пара. Следующим шагом было построение нестационарной теории неизотермической нуклеации, описавшей эффекты теплоты конденсации на всех стадиях нуклеации при мгновенном создании пересыщения пара. Был период, когда Ф.М. Куни, показывая мастер-класс, выступал на семинарах кафедры каждую неделю с новыми результатами на протяжении 6 недель. Во второй половине 80-х годов был достигнут существенный прорыв в кинетической теории фазовых переходов после того, как Ф.М. Куни нашел решение задачи о гомогенной нуклеации в широко распространенных в природе динамических условиях, когда пересыщение в метастабильной системе возникает постепенно в самом процессе фазового перехода. В 1989–1991 гг. Ф.М. Куни в сотрудничестве с А.П. Грининым и В.Б. Курасовым обобщил эту теорию на случай наличия ядер конденсации в метастабильном паре, а затем успешно использовал (совместно с А.П. Грининым, А.А. Мелиховым и Ю.В. Трофимовым) для предсказания оптимального режима конденсационной очистки смеси паров от пара примесного вещества и для описания процесса распада пересыщенного газом раствора. Другое важнейшее достижение этого периода – разработка метода полного разделения переменных состояния зародыша стабильной фазы в многомерном кинетическом уравнении Фоккера–Планка, описывающем флуктуационное преодоление активационного барьера нуклеации зародышами. Это позволило решить ряд трудных двумерных задач теории вскипания в перегретых жидкостях и нуклеации в двухкомпонентной смеси паров. Ф.М. Куни в сотрудничестве с А.П. Грининым вывел и с достаточной для современного эксперимента точностью решил (1989–1992 гг.) кинетическое уравнение неизотермической нуклеации, которое выходит за рамки приближения Фоккера–Планка (содержит частные производные высших порядков по температуре зародышей).

В 1991–1993 гг. Ф.М. Куни совместно с А.И. Русановым и А.К. Щёкиным обратился к изучению термодинамики и кинетики гетероген-

ной конденсации на макроскопических ядрах. В этих исследованиях была вскрыта роль расклинивающего давления в нуклеации на нерастворимых смачиваемых ядрах, развита теория нуклеации на растворимых ядрах ПАВ с учетом адсорбции и мицеллообразования вещества ядер. В дальнейшем Федор Максимилианович обобщил теорию нуклеации в динамических условиях на случай макроскопических ядер различной природы. С конца 90-х годов внимание Ф.М. Куни привлекла теория агрегации и мицеллообразования в растворах ПАВ. Им был предложен метод двухпоточкового описания преодоления агрегатами ПАВ потенциального горба работы агрегации в кинетике формирования сферических и цилиндрических мицелл, разработана кинетическая теория релаксации мицеллярных систем.

Ф.М. Куни – автор свыше 400 научных работ. Его научный стиль характеризовался умением осмыслить физическую проблему и, выделяя ключевые моменты, математически ее сформулировать и элегантно решить. Он щедро делился знаниями и идеями со своими учениками, воспитал 25 кандидатов наук и 6 докторов наук, многие из которых возглавили кафедры. Ф.М. Куни был замечательным лектором, в его лекциях не было случайных слов, он любил, чтобы все формулы лекции сохранялись на доске. Почти три десятилетия он читал курс лекций по статистической физике для теоретиков, в основу которого положил строгие динамические принципы классической и квантовой механики. Расширенное изложение курса дано Ф.М. Куни в его известной книге “Статистическая физика и термодинамика”.

Более тридцати лет Ф.М. Куни был председателем одного из Диссертационных советов при СПбГУ по защите докторских диссертаций.

Научные достижения и многолетняя педагогическая деятельность Ф.М. Куни были отмечены присвоением ему в 1999 г. звания Заслуженного деятеля науки Российской Федерации, а в 2009 г. – звания Почетного профессора СПбГУ.

Скончался Ф.М. Куни 9 октября 2012 г.

Федор Максимилианович Куни оставил богатое научное наследие. Созданные им кафедра и научная школа живут и развиваются, его идеи и результаты по-прежнему востребованы, а многочисленные коллеги и ученики хранят о нем добрую память.