

СОДЕРЖАНИЕ

Том 83, номер 1, 2021

ОБЗОР

Фотоиндуцированное изменение гидрофильности поверхности тонких пленок <i>А. В. Рудакова, А. В. Емелин</i>	3
Криоструктурирование полимерных систем. 54. Гибридные органо-неорганические криогели поливинилового спирта, наполненные образующимся <i>in situ</i> кремнеземом <i>И. В. Бакеева, А. В. Докторова, Л. Г. Дамикалн, В. И. Лозинский</i>	35
Порог перколяции в полимерных нанокompозитах <i>В. И. Иржак</i>	51
Перестройка конформационной структуры полипептидов на поверхности металлического нанопровода во вращающемся электрическом поле: молекулярно-динамическое моделирование <i>Н. Ю. Кручинин, М. Г. Кучеренко</i>	57
Межфазное разделение компонентов органической фазы в системах с водными коллоидными растворами ди(2-этилгексил)фосфата натрия <i>В. И. Кузьмин, М. Н. Лескив, И. В. Петерсон, Д. В. Кузьмин, Н. В. Гудкова, А. И. Булавченко</i>	66
Термодинамическое исследование сольubilизации краун-замещенного фталоцианината магния в водных растворах додецилсульфата натрия <i>Т. Г. Мовчан, А. И. Русанов, Е. В. Плотникова</i>	75
Нелинейный магнитный отклик вязкоупругого ферроколлоида: приближение эффективного поля <i>В. В. Русаков, Ю. Л. Райхер</i>	86
К термодинамике сольubilизации <i>А. И. Русанов</i>	98
Влияние поверхностно-активного вещества на интенсивность испарения подвешенных капель воды <i>В. И. Терехов, Н. Е. Шишкин</i>	107
Формирование наночастиц серебра в водных растворах олигохитозанов <i>О. Я. Урюпина, Е. К. Уродкова, В. Е. Тихонов, Е. С. Жаворонок, И. Н. Сенчихин</i>	114
К 100-летию со дня рождения Николая Владимировича Чураева (01.10.1920–04.02.2010)	123
К 90-летию со дня рождения Станислава Самуиловича Духина	124

ФОТОИНДУЦИРОВАННОЕ ИЗМЕНЕНИЕ ГИДРОФИЛЬНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ТОНКИХ ПЛЕНОК

© 2021 г. А. В. Рудакова^{1, *}, А. В. Емелин^{1, 2}

¹Санкт-Петербургский государственный университет, лаборатория “Фотоактивные нанокompозитные материалы”, ул. Ульяновская, 1, Петергоф, Санкт-Петербург, 198504 Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет, кафедра фотоники, ул. Ульяновская, 1, Петергоф, Санкт-Петербург, 198504 Россия

*e-mail: aida.rudakova@spbu.ru

Поступила в редакцию 23.07.2020 г.

После доработки 14.08.2020 г.

Принята к публикации 20.08.2020 г.

Выполнен обзор литературы по исследованию явления фотоиндуцированного изменения гидрофильности поверхности тонких пленок оксидов металлов, лежащего в основе способности фотоактивных материалов к самоочищению. Новизна работы состоит в обобщении и критическом анализе обширного материала по представленной тематике с момента открытия в 1997 г. эффекта фотоиндуцированной супергидрофильности диоксида титана до настоящего времени. Изложена суть явления, описаны предлагаемые механизмы эффекта, приведены примеры влияния различных факторов на кинетику и термодинамику данного фотопроцесса. Предложен механизм процесса, основанный на фотоактивации и фотодеактивации поверхностных центров, ответственных за последующую реструктуризацию адсорбированных молекул воды в полислоном гидроксильно-гидратном покрове на поверхности оксидных пленок, приводящую к изменению свободной поверхностной энергии и, как следствие, гидрофильности поверхности. В заключение рассмотрены возможные пути управления смачиваемостью поверхности фотоактивных материалов с помощью света, среди которых особо отмечен способ создания гетероструктурных покрытий.

DOI: 10.31857/S0023291221010109

1. ВВЕДЕНИЕ

В 1997–1998 гг. группа исследователей под руководством Фуджишimy и Хашимото с коллегами из японской компании TOTO продемонстрировала возможность при помощи света изменять гидрофильность поверхности монокристаллов и тонких поликристаллических пленок диоксида титана [1, 2]. Явление заключалось в способности поверхности диоксида титана переходить из слабо гидрофильного состояния в супергидрофильное при воздействии на нее ультрафиолетового (УФ) излучения (рис. 1). Хранение образца с УФ-наведенной супергидрофильностью в темноте приводило к возвращению поверхности в исходное слабо гидрофильное состояние.

Стоит заметить, что непосредственно термин “фотоиндуцированная супергидрофильность”, обозначающий суть эффекта, не был применен в этих работах и впервые был использован в научной литературе позже, в 2000 г., тремя исследовательскими группами из Японии [3–7]. Этот термин стал общеупотребимым на сегодняшний день.

Начиная с момента открытия эффекта фотоиндуцированной супергидрофильности для поверхности диоксида титана, количество работ, посвященных исследованию фотоактивных материалов и покрытий, смачиваемость которых водой способна изменяться под действием света, неуклонно растет. На рис. 2а представлен график роста числа статей, опубликованных между 1997 и 2019 годами, в которых встречаются термины “hydrophilicity”, “wettability”, “photoinduced” и “light-controlled”. В последнее время эффект фотоиндуцированной гидрофильности поверхности материалов и покрытий на их основе находит все большее применение в различных областях. Так, например, процесс разделения водно-масляных смесей можно реализовать на мембранах и сетках из фотоактивных материалов, обладающих фотоиндуцированной суперлиофобностью [8, 9].

В пионерской работе [1], посвященной обнаруженному явлению фотоиндуцированной супергидрофильности диоксида титана, был сделан вывод о потенциально высокой практической значимости этого эффекта в сочетании с превос-

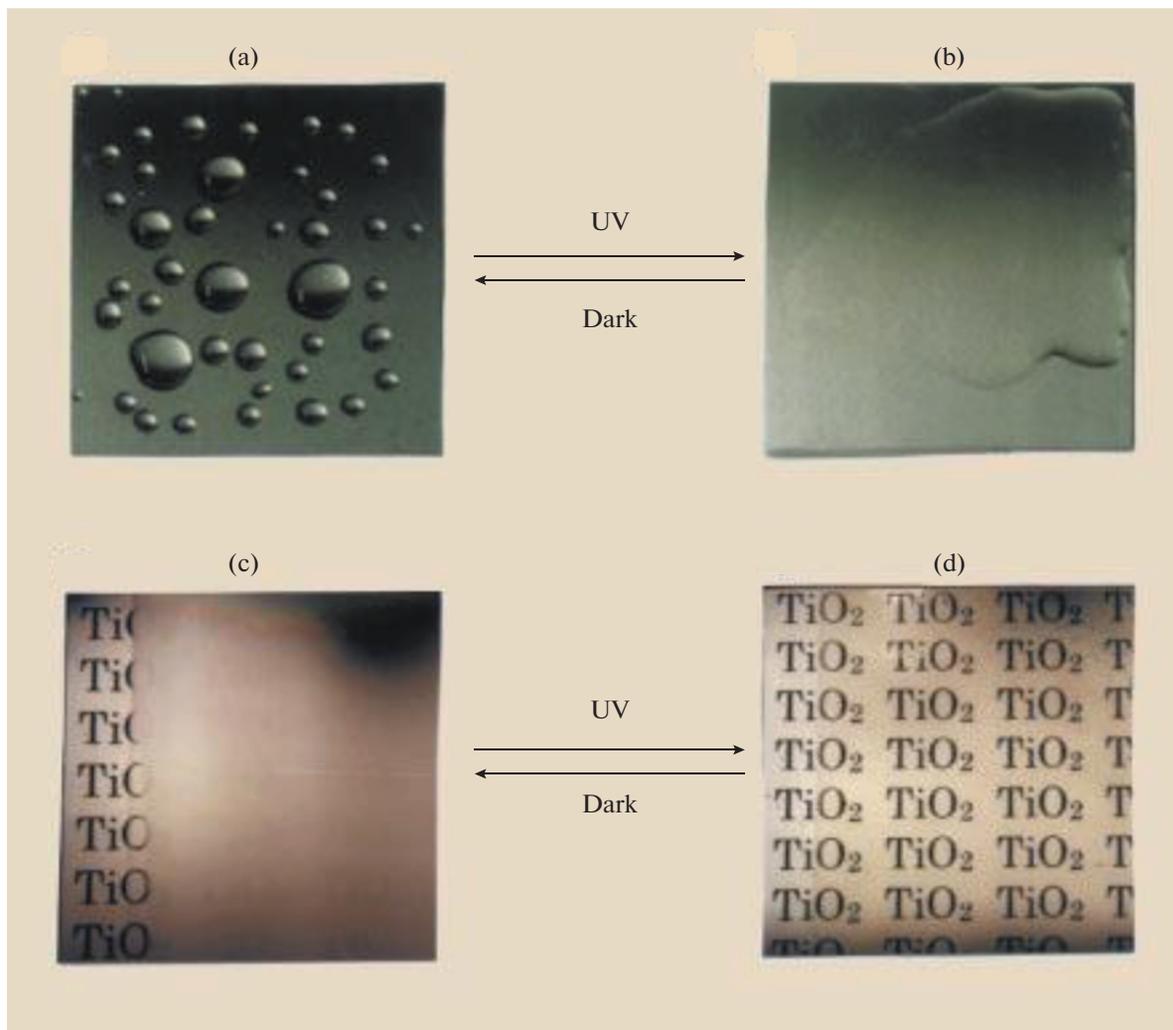


Рис. 1. (а) Гидрофобная поверхность покрытия из диоксида титана ($\theta = 72 \pm 1^\circ$) до воздействия УФ-света. (б) Супергидрофильная поверхность этого же покрытия ($\theta = 0 \pm 1^\circ$) после УФ-облучения. (с) Взаимодействие гидрофобной поверхности (а) с парами воды. Образование тумана (маленькие капли воды) затрудняло просмотр текста на бумаге, помещенной за стеклом. (д) Создание УФ-облучением противотуманной поверхности, высокая гидрофильность которой предотвращает образование капель воды и делает текст хорошо видимым. Взято из работы [1].

ходными фотокаталитическими свойствами TiO_2 для создания материалов, поверхности которых способны к самоочищению (self-cleaning surfaces). Эффект самоочищения фотокатализатора основывается на его высокой окислительной способности и явлении фотоиндуцированной супергидрофильности поверхности [10–13]. В некоторых случаях усиленная под действием света бактерицидная способность покрытий также рассматривается как неотъемлемая часть самоочищения поверхности материала. На рис. 3 схематически представлен механизм самоочищения поверхности фотоактивного материала. Под действием света фотокатализатор способен разлагать адсорбированные на поверхности загрязнения органического происхождения с образованием углекислого газа и воды. При этом самоочищающаяся

поверхность переходит в супергидрофильное состояние, а воздействие воды (например, дождевой) очищает ее от остатков органических загрязнений, пыли и т.п., “смывая” их по поверхности слоя воды, сильно связанного с супергидрофильной поверхностью.

Прикладные исследования эффекта фотоиндуцированной супергидрофильности, начавшиеся сразу после его открытия, привели к созданию самоочищающихся и незапотевающих стекол, самоочищающихся материалов для внешней и внутренней отделки зданий, покрытий туннелей, автодорог и т.п. Материалами с самоочищающимися свойствами покрыты стены и крыши различных известных строений по всему миру. На рис. 4 представлены примеры использования таких покрытий.

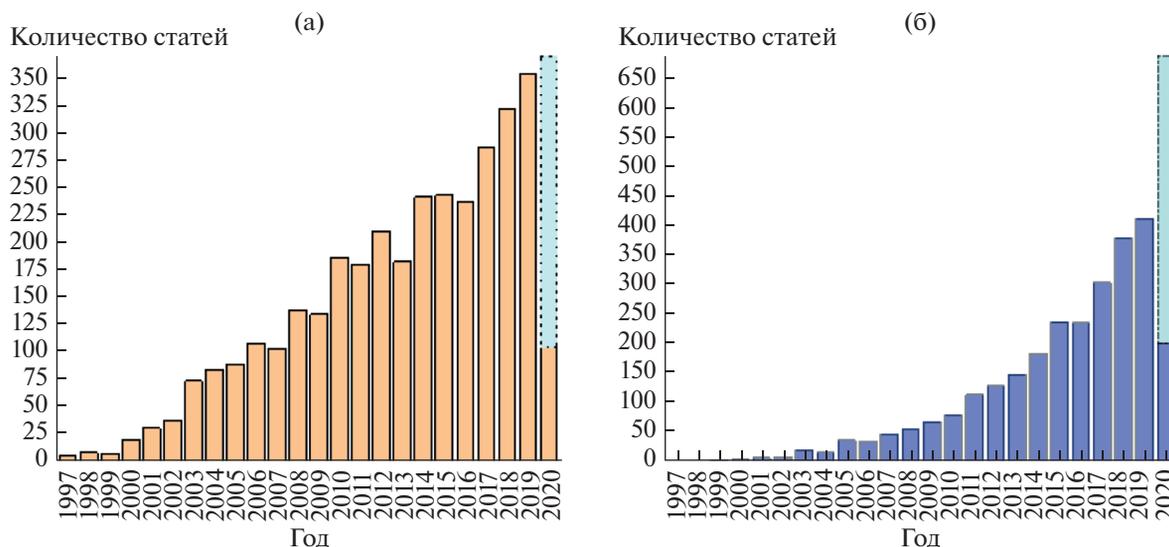


Рис. 2. Динамика роста числа публикаций за период с 1997 по 2020 г., процитированных в базе данных Scopus с использованием в качестве ключевых слов следующих терминов: (а) hydrophilicity, wettability, photoinduced и light-controlled, (б) hydrophilicity и self-cleaning. Для 2020 г. приведены данные за первые 4 месяца, и с учетом их динамики показано ожидаемое количество статей к концу года.

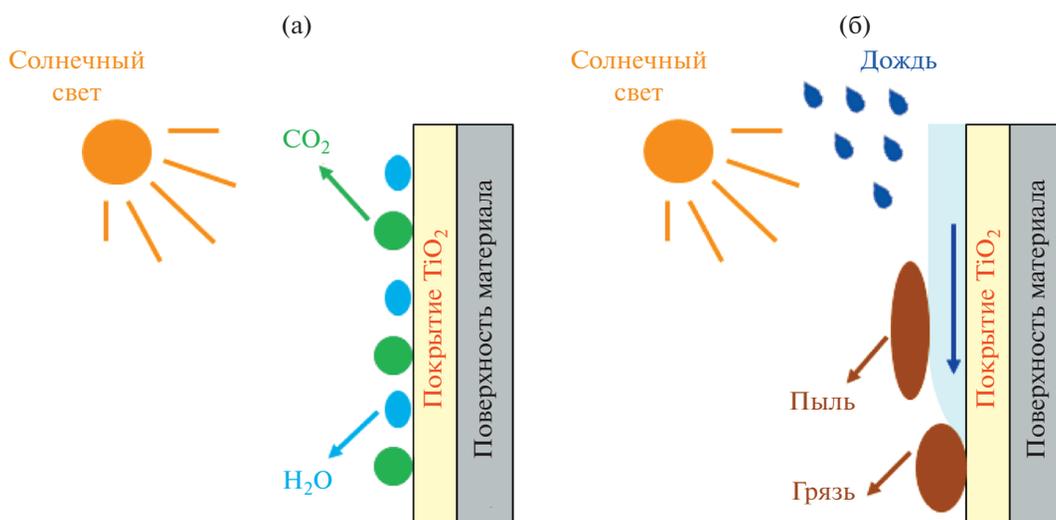


Рис. 3. Иллюстрация способности фотоактивного материала к самоочищению поверхности, основанной на совместном проявлении фотокаталитической активности (а) и фотоиндуцированной супергидрофильности поверхности (б).

Несмотря на широкое использование самоочищающихся покрытий, проводимые прикладные исследования до сих пор основаны, главным образом, на интуиции исследователей, так как вопрос о причинах и механизмах эффекта фотоиндуцированной супергидрофильности поверхности некоторых оксидов металлов остается открытым. На рис. 2б продемонстрирован ежегодный прирост публикаций, посвященных созданию и исследованию материалов, обладающих самоочищающимися свойствами. Судя по приведенным на нем данным, интерес к таким матери-

алам постоянно увеличивается в связи с проблемами защиты окружающей среды и охраны здоровья людей.

В настоящем обзоре мы детально рассмотрим индуцированные светом процессы на гладких поверхностях тонких пленок полупроводниковых оксидов, шероховатость которых не превышает ±10 нм. Фактор микрогеометрии поверхности оказывает большое влияние на смачиваемость, привнося особенности в механизм и кинетику фотоиндуцированного изменения гидрофильно-

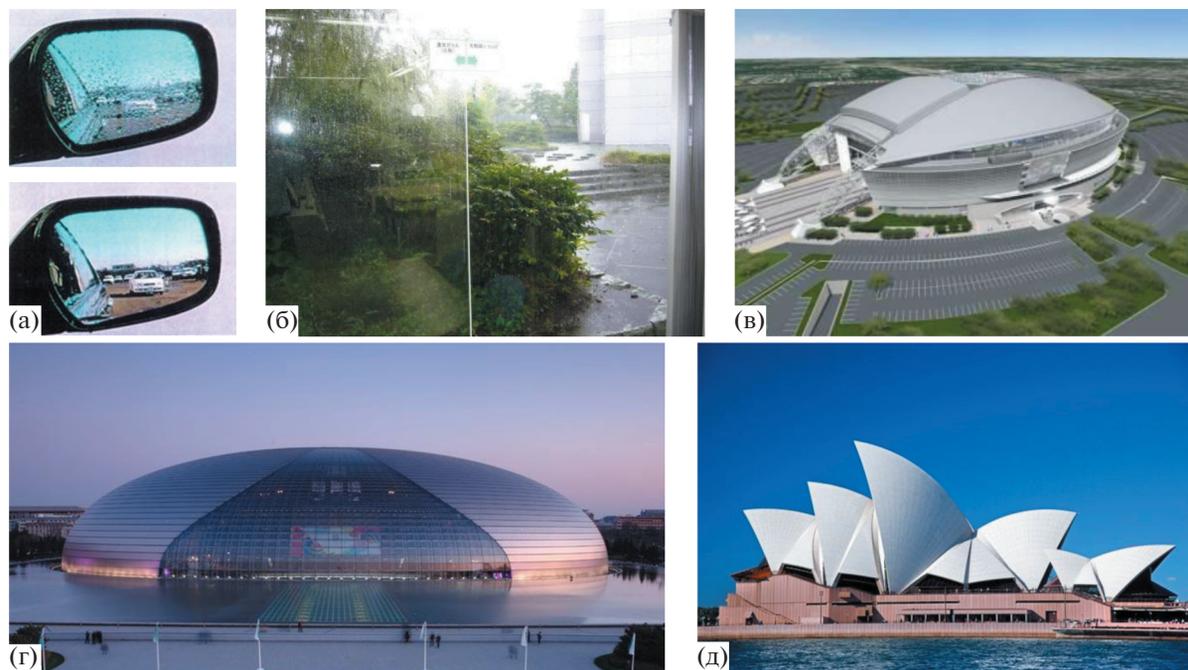


Рис. 4. Примеры использования самоочищающихся покрытий. (а) Стекла заднего вида в автомобилях без (сверху) и с (внизу) самоочищающейся пленкой на основе диоксида титана. (б) Панорамное окно в музее фотокатализа в Академии наук и технологии Канагавы в Японии. На левой половине стекла нет, а на правой его половине есть самоочищающееся покрытие на основе диоксида титана. Самоочищающимися материалами покрыты такие известные сооружения как стадион “AT&T Stadium” (штат Техас, США) (в), Национальный центр исполнительских искусств (Пекин, Китай) (г), Сиднейский оперный театр (Сидней, Австралия).

сти поверхности, и требует отдельного рассмотрения [13–15].

2. ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ И УГОЛ СМАЧИВАНИЯ

Основной термодинамической характеристикой поверхности является ее свободная энергия, характеризующая избыточную энергию поверхности по сравнению с объемом. Иллюстративно формирование поверхности и “появление” поверхностной энергии представлено на рис. 5.

При этом при разделении объема вещества на две части на разрыв связей необходимо затратить

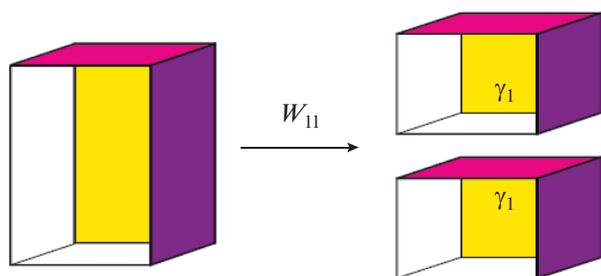


Рис. 5. Схема формирования двух поверхностей одного вещества.

работу (энергию) W_{11} , которая соответствует удвоенной, поскольку образуется две поверхности, свободной энергии (γ_1) идеальной поверхности:

$$W_{11} = \gamma_1 + \gamma_1 = 2\gamma_1. \quad (1)$$

Очевидно, что источником поверхностной энергии является нарушение координации поверхностных атомов по сравнению с объемом вещества вследствие обрыва химических связей. Процессом, обратным образованию поверхностей, представленному на рис. 5, является их исчезновение в результате “слияния” двух объемов вещества, термодинамически выгодный процесс, сопровождающийся выделением энергии W_{11} [16].

Понятия поверхности и, соответственно, поверхностной энергии характерны для вещества в жидком и твердом состояниях, где роль межатомных и/или межмолекулярных взаимодействий в объеме является определяющей. Поскольку в результате появления поверхности общая энергия системы повышается, система будет стремиться к ее снижению. Для веществ в жидком состоянии такое снижение достигается за счет минимизации отношения поверхности/объем, т.е. жидкость будет стремиться преобрести форму сферы в отсутствие других действующих сил. Для твердого тела, структура которого задана сильными межатомными (межионными) связями, понижение по-

верхностной энергии, как правило, происходит за счет релаксации и реконструкции поверхности, т.е. ее перестройки и образования поверхностной структуры, отличной от структуры объема твердого тела [16]. Тем не менее, такая перестройка поверхности не приводит к полному исчезновению поверхностной энергии как атрибуту существования поверхности, а только частично снижает энергию системы.

Теоретически перестройку поверхности твердого тела также можно рассматривать как способ уменьшить отношение поверхность/объем. Для описания такого стремления вводят понятие силы поверхностного натяжения. Коэффициент пропорциональности, характеризующий силу (F), действующую на единицу длины поверхности (L), называется поверхностным натяжением (γ):

$$\gamma = F/L. \quad (2)$$

С энергетической точки зрения поверхностное натяжение — это коэффициент пропорциональности, связывающий изменение поверхностной энергии (G) с изменением площади поверхности (S):

$$\gamma = \frac{dG}{dS}. \quad (3)$$

Таким образом, поверхностное натяжение γ однозначно характеризует поверхностную энергию и силу поверхностного натяжения и стремление системы к снижению как поверхностной энергии, так и отношения объем/поверхность.

Способом снижения поверхностной энергии данного вещества является его взаимодействие с другим веществом. По сути дела, существование поверхностной энергии твердого тела является причиной таких явлений как адсорбция, адгезия, смачиваемость, катализ и др. На рис. 6 представлена схема взаимодействия поверхностей двух веществ, каждая из которых характеризуется своей поверхностной энергией (поверхностным натяжением), отражающая процесс адгезии [16]. Энергия адгезии W_{12} , которая выделяется при таком взаимодействии, выражается как

$$W_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}, \quad (4)$$

здесь γ_{12} — энергия межфазной поверхности (гетероперехода).

Очевидно, что взаимодействие двух фаз с понижением энергии всей системы происходит только при условии $\gamma_1 + \gamma_2 > \gamma_{12}$. В противном случае взаимодействия не происходит. Выполнение данного условия является также движущей силой адгезии, смачивания, адсорбции молекул и катализа на поверхности твердого тела. В зависимости от значения энергии межфазной поверхности, γ_{12} , поверхности твердых тел можно разделить на два типа: высокоэнергетические и низкоэнергетические. Так, оксиды металлов, металлы,

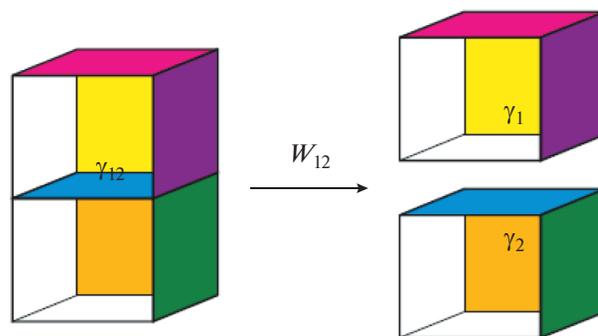


Рис. 6. Схема формирования поверхности на границе двух веществ.

различные стекла и керамические материалы обладают высокой поверхностной энергией на воздухе, но являются низкоэнергетическими в воде. Уменьшение поверхностной энергии таких поверхностей на воздухе осуществляется за счет адсорбции молекул воды, углекислого газа, органических загрязнителей.

Одним из способов воздействия на данное соотношение является фотооблучение твердого тела, которое способно изменить поверхностную энергию твердого тела и инициировать такие процессы как фотостимулированная адсорбция и фотокатализ.

Изменение гидрофильного состояния поверхности твердого тела при облучении также связано с изменением его поверхностной энергии. Поскольку одним из компонентов системы является жидкость (например, вода), обладающая способностью к уменьшению поверхностной энергии при изменении формы, в этом случае следует рассматривать баланс поверхностных энергий на трех межфазных границах: твердое тело—газ, твердое тело—жидкость и жидкость—газ. Такой баланс определяется уравнением Юнга (5) [17, 18]

$$\gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{sv} - \gamma_{ls}, \quad (5)$$

где θ — угол смачивания, γ_{lv} , γ_{sv} и γ_{ls} — удельные поверхностные энергии (поверхностные натяжения) на границах фаз жидкость—газ (пар), твердое тело—газ (пар) и твердое тело—жидкость (рис. 7).

Из уравнения (5) следует, что значение угла смачивания задается соотношением

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{ls}}{\gamma_{lv}}, \quad (6)$$

т.е. косинус угла смачивания будет положительным, а значение $\theta < 90^\circ$ при условии $\gamma_{sv} > \gamma_{ls}$. В этом случае жидкость (вода) будет стремиться занять большую поверхность твердого тела до установления равновесия. Такая поверхность называется лиофильной (гидрофильной). Напротив, в случае $\gamma_{sv} < \gamma_{ls}$ значение косинуса становится отрицательным, а величина $\theta > 90^\circ$. В этом

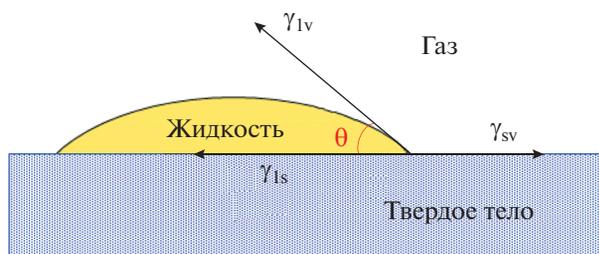


Рис. 7. Баланс сил поверхностного натяжения на границе твердого тела, жидкости и газа.

случае жидкость старается уменьшить свою поверхностную энергию в существенной степени за счет изменения формы, а не взаимодействия с поверхностью твердого тела. Такая поверхность твердого тела называется лиофобной (гидрофобной). Таким образом, лиофобность или лиофильность поверхности твердого тела определяется соотношением между значениями удельных поверхностных энергий γ_{sv} и γ_{ls} , т.е. возможностью понижения общей энергии системы при взаимодействии поверхности твердого тела с жидкостью.

Для рассматриваемой трехкомпонентной системы твердое тело–жидкость–газ выражение для энергии адгезии (4) определяется уравнением Дюпре–Юнга (7) через угол смачивания θ :

$$W_a = \gamma_{lv} + \gamma_{sv} - \gamma_{ls} = \gamma_{lv} (1 + \cos \theta). \quad (7)$$

В общем случае значение γ_{lv} известно или может быть определено различными стандартными методами [16]. Тогда для тестируемой поверхности твердого тела в уравнении (7) остаются два неизвестных – поверхностные энергии γ_{sv} и γ_{ls} на границах фаз твердое тело–газ (пар) и твердое тело–жидкость. Для того чтобы связать межфазные энергии друг с другом, были разработаны различные модели. Одна из теорий для таких моделей основана на предположении, что свободная поверхностная (межфазная) энергия может быть рассчитана как сумма компонентов, которые представляют определенные типы межмолекулярных взаимодействий [19–23].

На практике при исследовании гидрофильности поверхности твердого тела для определения свободной поверхностной энергии основное внимание уделяют ее полярной (γ_{ps}) и дисперсионной (γ_{ds}) составляющим, измеряя углы смачивания одной и той же поверхности несколькими жидкостями с известными значениями этих составляющих (γ_p и γ_d); наиболее распространен метод двух жидкостей, основанный на подходе Оуэнса–Вендта [24]. В этом методе в качестве тестовых жидкостей обычно используют воду, как жидкость с высокой полярной составляющей ($\gamma_p = 51.0$ мДж/м², $\gamma_d = 21.8$ мДж/м²), и йодистый метилен $\text{C}_2\text{H}_2\text{I}_2$, как жидкость с высокой дисперсионной

составляющей ($\gamma_d = 48.5$ мДж/м², $\gamma_p = 2.3$ мДж/м²). Полная свободная поверхностная энергия (γ^{tot}) твердого тела находится как сумма найденных компонент γ_{ps} и γ_{ds} .

Таким образом, основным измеряемым макроскопическим параметром при исследовании гидрофильности/гидрофобности поверхности материала и ее изменения при облучении светом является угол смачивания (краевой угол смачивания, или контактный угол) θ водой или другой жидкостью. Измерения θ обычно проводят методами оптической тензиометрии [25]. Величина и направление изменения контактного угла θ в ходе облучения материала характеризуют способность его поверхности к фотоиндуцированному гидрофильному переходу. Значения $\theta < 10^\circ$ (5°) характеризуют поверхность как супергидрофильную; при значениях $\theta > 120^\circ$ поверхность считается супергидрофобной [13, 26].

Определяя изменение контактного угла как функцию времени облучения, получают кинетическую кривую фотоиндуцированного изменения θ для воды на поверхности фотоактивного материала. В этом случае за параметр, характеризующий эффективность процесса фотостимулированного перехода поверхности в иное, отличное от начального, состояние, принимают время достижения этого состояния или начальную скорость процесса.

Для количественного описания процесса фотоиндуцированного изменения гидрофильности поверхности были предприняты попытки использовать различные функции контактного угла. Например, в работах [27–30] было введено понятие скорости конверсии, представляющей собой скорость изменения обратной величины контактного угла. Очевидно, что применение этого параметра не имеет физического смысла, в отличие от скорости изменения контактного угла, которая пропорциональна скорости изменения поверхностной энергии. Опираясь на уравнение Юнга (5), легко продемонстрировать взаимосвязь изменений угла смачивания и поверхностной энергии твердого тела:

$$\frac{d\gamma_{sv}}{dt} = -\frac{1}{2\gamma_{lv}}(1 + \cos \theta) \sin \theta \frac{d\theta}{dt}, \quad (8)$$

т.е. уменьшение θ отвечает росту поверхностной энергии [31].

В этом смысле использование $\cos \theta$ в качестве параметра, связывающего скорость изменения измеряемого угла смачивания и скорость изменения поверхностной энергии, как это сделано в работе [32], более целесообразно, чем обратной величины этого угла.

Однако на сегодняшний день изменение угла смачивания остается наиболее удобным и часто используемым параметром при определении направления изменения поверхностной энергии

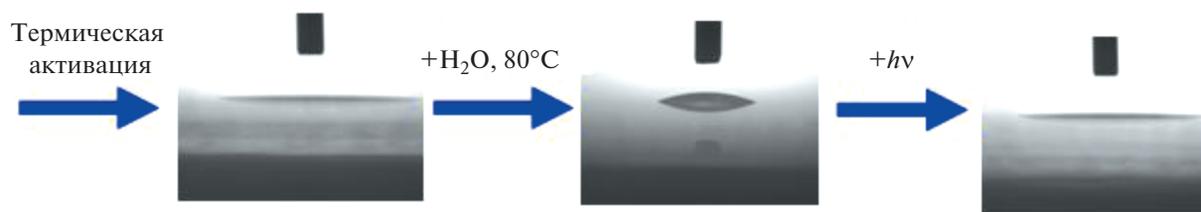


Рис. 8. Схема формирования воспроизводимого состояния поверхности, включающая термообработку, гидратацию, и последующую фотоактивацию гидратированного состояния [31].

твердого тела. Наряду с углом смачивания рекомендуется использовать данные по определению величины свободной поверхностной энергии и ее изменения в ходе облучения образца для более глубокого понимания природы межмолекулярных взаимодействий, имеющих место на поверхности во время фотостимулированного процесса.

При исследовании гидрофильности поверхности фотоактивных материалов основными до сих пор остаются две проблемы. Первая из них — это невозможность исходного состояния тонкой пленки (в частности, угол смачивания исходной пленки водой может варьироваться от 20° до 60°). Вторая проблема заключается в различиях в процедурах предварительной подготовки пленочных образцов и в условиях окружающей среды (температура, относительная влажность, чистота воздуха и т.д.) в ходе таких исследований [33–36]. В настоящий момент не существует единого подхода к получению исходного гидрофильного состояния поверхности, свободной от органических загрязнений, и проведению экспериментов по изучению фотоиндуцированного изменения гидрофильности поверхности тонких пленок. Это затрудняет систематические исследования влияния различных факторов на гидрофильность поверхности и делает практически невозможным сопоставление результатов, полученных в разных лабораториях. В работе [31] показано, что при отсутствии каких-либо органических загрязнений поверхности кинетика фотоиндуцированного уменьшения контактного угла не зависит от толщины нанопокровов из диоксида титана. Одновременно предлагается методика формирования воспроизводимого начального состояния поверхности нанопокровов, представленная на рис. 8, позволяющая получать углы смачивания с отклонением менее 10–15% от среднего значения для исследуемого набора покрытий.

Стоит отметить, что при использовании идентичной процедуры подготовки поверхностей покрытий различие в их фотоиндуцированном гидрофильном поведении может быть обусловлено другими многочисленными факторами, в том числе методом синтеза и типом подложки. Например, в работах [37, 38] продемонстрировано влияние подложки на параметры процесса фотостимулированного перехода поверхности поли-

кристаллических покрытий из диоксида титана анатазной модификации, полученных методом золь–гель, в супергидрофильное состояние. Было обнаружено, что скорость такого перехода ниже для TiO₂-покрытий на стеклянных подложках по сравнению с таковым на кварцевых подложках. Эффект объясняется присутствием в стекле ионов щелочных и щелочноземельных металлов, диффундирующих в слой фотоактивного материала в ходе термической обработки при синтезе покрытий. Для предотвращения такого влияния было предложено предварительно покрывать стеклянные подложки тонким слоем диоксида кремния.

3. ГИПОТЕЗЫ О МЕХАНИЗМАХ ФОТОИНДУЦИРОВАННОЙ СУПЕРГИДРОФИЛЬНОСТИ

Как отмечалось выше (смотри раздел 2), очевидной причиной проявления эффекта фотоиндуцированного изменения гидрофильности поверхности является изменение поверхностной энергии твердого тела при взаимодействии со светом. Вместе с тем, существует множество возможных причин изменения поверхностной энергии при каком-либо воздействии. Основным макроскопическим проявлением изменения гидрофильности поверхности является изменение ее смачиваемости водой (т.е. угла смачивания). Однако переход к причинам изменения поверхностной энергии на “атомарном” уровне и установление детального механизма эффекта фотоиндуцированного изменения гидрофильности, в том числе и фотоиндуцированной супергидрофильности, является сложной задачей, которая на сегодняшний день в полном объеме не решена и остается на уровне предлагаемых гипотез.

Анализ современного состояния фундаментальных исследований позволяет выделить три основные гипотезы о причинах, приводящих к эффекту фотоиндуцированной гидрофильности [39].

Согласно первой гипотезе этот эффект в случае оксидов металлов связан только с их фотокаталитической активностью в процессе разложения биографических или привнесенных извне органических загрязнений поверхности [30, 34,

40–44]. Так, Хендерсон с коллегами исследовали поверхность монокристаллического TiO_2 с адсорбированным монослоем 3-метилацетата, проявляющую гидрофобность [40]. Авторы продемонстрировали, что УФ-облучение этой системы в присутствии кислорода приводит к разложению органического соединения на поверхности оксида и она становится гидрофильной. Аналогичные результаты для монокристалла диоксида титана представлены в работах [41–43]. Однако данные сравнительного исследования фотокаталитической активности ряда оксидов металлов в реакции разложения метиленового голубого и их способности к проявлению эффекта фотоиндуцированной супергидрофильности, представленные в работах [45, 46], не подтверждают рассматриваемую гипотезу. В этих работах продемонстрировано, что не для всех оксидов металлов, проявляющих фотокаталитическую активность при разложении адсорбированных молекул красителя, гидрофильность поверхности увеличивается под действием света, и только покрытия из некоторых оксидов, а именно TiO_2 , SnO_2 и ZnO , проявляют эффект фотоиндуцированного перехода в супергидрофильное состояние.

Методом поверхностной рентгеновской дифракции авторами работы [47] обнаружено увеличение шероховатости поверхности (110) монокристалла TiO_2 (рутил), свободной от органических загрязнений, вызванное УФ-освещением в присутствии влажного воздуха. Это наблюдение было объяснено образованием метастабильных наноразмерных гидрофильных областей на поверхности вследствие миграции на нее фотогенерированных электронно-дырочных пар, что совпадает с предположением, сделанным в пионерской работе [1], и свидетельствует о независимости обнаруженного эффекта от наличия поверхностных загрязнений органического происхождения.

В работе [10] получены экспериментальные результаты, показывающие, что высокая гидрофильность поверхности диоксида титана является результатом не столько ее чистоты, сколько изменения ее структуры и образования метастабильных областей. Представленные в работе рентгеновские фотоэлектронные спектры в области пика $\text{C}1s$ для диоксида титана до и после УФ-облучения в течение 12 ч свидетельствуют, что супергидрофильное состояние поверхности может быть достигнуто даже при наличии углеродных загрязнений. (Обязательное присутствие таких загрязнений в виде карбоксилатных групп на поверхности монокристалла диоксида титана (110), находящегося на воздухе или в растворе, подтверждается результатами исследования [48]). Вместе с тем, экспериментальным путем показано, что зависимости между степенью достижения супергидрофильного состояния (значением контактного угла воды) и количеством углеродных

загрязнений на поверхности не существует. Кроме того, в работе [10] отмечена высокая стабильность достигнутого при УФ-облучении супергидрофильного состояния поверхности TiO_2 , что подтверждается величиной энергии активации (62.4 кДж/моль) перехода поверхности из супергидрофильного в менее гидрофильное состояние, т.е. обратного процесса. Таким образом, сделан вывод, что удаление органических загрязнений за счет фотоокисления может сделать поверхность только умеренно гидрофильной в условиях окружающей среды, при этом контактный угол воды достигает значений 10° – 20° , а супергидрофильность поверхности может быть достигнута благодаря образованию неких метастабильных состояний на поверхности под действием УФ-облучения.

К похожему выводу о наличии, по крайней мере, двух этапов в процессе фотоиндуцированного перехода поверхности диоксида титана в супергидрофильное состояние пришли авторы [49], изучая спектральную зависимость кинетических кривых фотоиндуцированного изменения контактного угла воды на поверхности пленок этого оксида. По виду кинетических зависимостей процесс был разделен ими на два этапа. При этом на первом этапе происходит фоторазложение органических загрязнений поверхности (θ воды уменьшается до 10° – 20°). На втором этапе механизм изменений состояния поверхности (при этом θ воды становится меньше 10° – 20°) не связан с фотокаталитической активностью TiO_2 , но, как показано, зависит от состава или структуры поверхности.

Вторая гипотеза относительно механизма фотоиндуцированного изменения гидрофильности поверхности, высказанная впервые в работе [50], связана с термическим действием света, вызывающим десорбцию внешних слабосвязанных слоев адсорбированной воды с поверхности, что повышает поверхностную энергию и, следовательно, гидрофильность поверхности твердого тела. При этом последующая реадсорбция молекул воды восстанавливает исходную структуру гидратного покрова, что понижает поверхностную энергию. Методом инфракрасной (ИК) фурье-спектроскопии диффузного отражения авторы работы [50] исследовали изменения в спектрах воды, адсорбированной на поверхности порошкообразного диоксида титана, до и после его УФ-облучения и продемонстрировали, что в результате облучения в течение 3 ч температура образца увеличивалась от комнатной (25°C) до 55°C . Однако в этой же работе было показано, что использование водяного фильтра, блокирующего ИК-излучение, являющееся источником тепловой энергии, значительно снижает рост температуры, до 5 – 6°C , даже при столь длительном облучении образца. Термоэффект такой величины можно объяснить трансформацией энергии, вы-

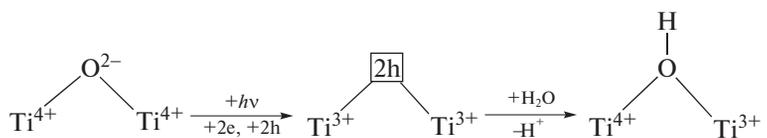
свобождающейся при рекомбинации фотогенерированных носителей или при электрон-фононном взаимодействии, в тепловую энергию. Так, в работе [51] методом ИК-фурье-спектроскопии *in situ* продемонстрирована десорбция адсорбированных молекул воды с поверхности анатаза во время 10-секундного воздействия УФ-излучения в вакууме (ртутная лампа с водяным фильтром и светофильтром с максимумом пропускания на 365 нм, плотность излучения 90 мВт/см²), по величине сопоставимая с ее десорбцией при нагреве этого же образца до 90°C, и столь же быстрое восстановление (примерно за 50 с) широкой полосы поглощения ОН-групп этой воды (с максимумом при 3000 см⁻¹), что указывает на значительную роль электронного, а не термического, фактора в процессе фотостимулированного изменения гидрофильности поверхности.

Этот же вывод следует из результатов ряда других исследований. Например, в работе [52] представлены результаты фотоэлектрохимических исследований поверхности электрода, покрытого пленкой TiO₂, демонстрирующие зависимости вольтамперных характеристик электрода от наличия облучения и его интенсивности, а также угла смачивания от величины потенциала, приложенного к такому образцу. Вывод о необходимости электронного фотовозбуждения в процессе фотостимулированного перехода поверхности диоксида титана в супергидрофильное состояние подтверждается также зависимостями скорости перехода в это состояние и угла смачивания от спектрального состава и интенсивности действующего света, полученными в работах [49] и [31]. Оказалось, что только облучение светом с энергией фотонов больше ширины запрещенной зоны дает положительный результат, а спектральные зависимости изменений поверхностной энергии и краевого угла [31] подобны спектральным зависимостям квантовых выходов фотоадсорбции некоторых газов на диоксиде титана [53, 54], а также фоторазложения фенолов [55]. При этом в спектральных зависимостях присутствуют особенности, совпадающие с энергией первых непрямых и прямого межзонного переходов в диоксиде титана. Спектральная зависимость фотоиндуцированного гидрофильного перехода для поверхности ZnO, полученная в работе [56], также свидетельствует о важной роли электронного фотовозбуж-

дения твердого тела. Сходство между спектральными зависимостями эффективности фотоиндуцированного гидрофильного перехода и отношением поверхностных концентраций электронов и дырок, оцененных на основе соотношения между квантовыми выходами фотостимулированной адсорбции кислорода и метана [54], указывает на то, что возможной причиной изменения гидрофильности является перераспределение поверхностного заряда, вызванное действием света на твердое тело. Таким образом, представленные экспериментальные данные прямо указывают на то, что процесс фотоиндуцированного изменения гидрофильности поверхности твердого тела непосредственно связан с его электронным фотовозбуждением.

Согласно третьей гипотезе [2, 6, 27, 52, 57–60], эффект фотоиндуцированной супергидрофильности объясняется электронным фотовозбуждением твердого тела, приводящим к генерации свободных электронов и дырок. Однако полагается, что следствием этого является не фотокаталитическая “очистка” поверхности от органических загрязнений, как предлагается в первой гипотезе [40–43], а захват фотогенерированных носителей поверхностными центрами с последующей реорганизацией поверхности и изменением структуры гидратного покрова. На настоящий день существуют несколько механизмов с участием фотоносителей, причем все они касаются процесса именно на поверхности диоксида титана. Рассмотрим основные предлагаемые механизмы.

Первое объяснение механизма фотоиндуцированной супергидрофильности поверхности диоксида титана было предложено Фуджишимой с коллегами после обнаружения этого эффекта [2, 6, 57]. По результатам исследования монокристаллических поверхностей диоксида титана, представленных разными кристаллографическими плоскостями – (110), (100) и (001) – было предположено, что при УФ-облучении на поверхности образуются анионные вакансии в результате захвата дырок и разрядки анионов кислорода, а ионы Ti⁴⁺ восстанавливаются до Ti³⁺ при захвате электронов, что создает новые центры для диссоциативной адсорбции молекул воды. Схематически эти процессы можно представить как



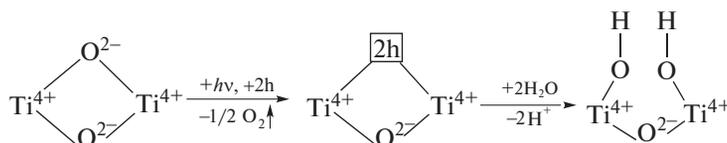
В результате такой адсорбции на фотоиндуцированных дефектных участках поверхности образуются новые гидроксильные группы. Считалось,

что в предложенном “восстановительном” механизме электронные центры играют определяющую роль при формировании новых поверх-

ностных дефектов – центров адсорбции воды, а молекулы воды “залечивают” образующиеся на поверхности под действием света кислородные вакансии [60].

В дальнейшем эти же исследователи показали, что приложение положительного потенциала к TiO_2 -электроду заметно ускоряет достижение супергидрофильности его поверхности. Это предполагает значимую роль фотогенерированных дырок в механизме фотоиндуцированной супер-

гидрофильности диоксида титана [27, 52, 58–60]¹. На основании полученных результатов был предложен другой, так называемый “окислительный”, механизм, в соответствии с которым происходит фотоокисление поверхностного мостикового кислорода с возникновением кислородной вакансии. Дальнейшее взаимодействие молекул воды с такой вакансией приводит к образованию гидроксильных групп, ответственных за увеличение гидрофильности поверхности, согласно следующей схеме:

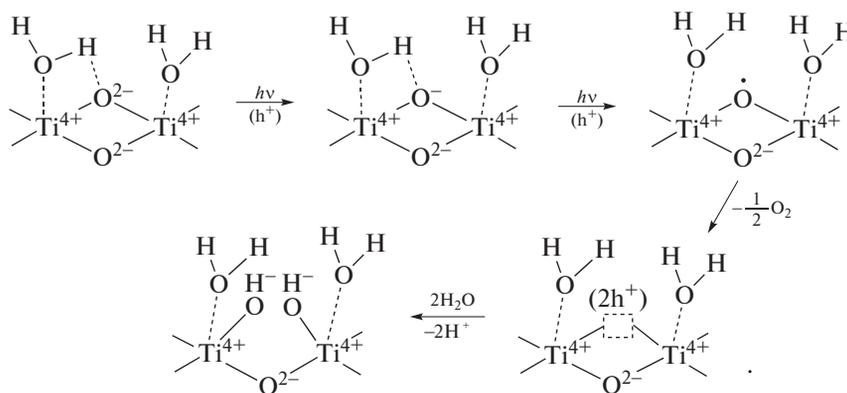


Существует несколько модификаций этого механизма, однако во всех случаях ключевая роль отводится образующимся кислородным вакансиям. Одновременно фотогенерированные электроны захватываются поверхностными ионами Ti^{4+} , но необязательно связанными с этими кислородными вакансиями.

Умозрительное предположение об образовании и вовлечении кислородных вакансий в процесс гидрофиллизации поверхности является слабым местом предложенного механизма, так как идентифицировать образование таких вакансий в условиях окружающей среды практически невозможно – они активно взаимодействуют с кисло-

родом и водой атмосферы еще до попытки их регистрации. Более того, экспериментальные результаты некоторых работ опровергают возможность образования кислородных вакансий на поверхности монокристалла диоксида титана под действием УФ-света в условиях высокого вакуума, т.е. до взаимодействия с молекулами окружающей среды [40, 41].

Для описания процесса фотостимулированной трансформации реальной поверхности с адсорбированной водой в супергидрофильное состояние предложенные ранее механизмы были модифицированы [52]. Одна из таких модификаций представлена на приведенной ниже схеме.



Как видно из этой схемы, в случае гидратированной поверхности существование кислородных вакансий невозможно, однако в ходе процесса фотоактивации происходит значительная перестройка гидратно-гидроксильного покрова,

в том числе увеличение числа гидроксильных групп, связанных непосредственно с атомами поверхности. Именно этот механизм послужил отправной точкой для расширенной гипотезы, рассматривающей процессы в полислое воды,

¹ Заметим, что сделанный вывод неоднозначен. Очевидно, что сам факт приложенного потенциала изменяет поверхностную энергию и соответственно гидрофильность поверхности. Таким образом, прямая аналогия между действием приложенного потенциала и фотогенерированных дырок является спорной.

адсорбированной на поверхности твердого тела (смотрите раздел 4).

В последнее время высказывалось мнение о том, что изменение гидрофильности поверхности связано с одновременным действием фотоносителей заряда обоих знаков (электронов и дырок), в том числе, на поверхности диоксида титана. Так, в работе [60] авторы предложили модель комбинированного механизма, согласно которому могут протекать как восстановительные (с участием фотоэлектронов), так и окислительные (с участием фотодырок) поверхностные процессы, приводящие к увеличению гидрофильности поверхности диоксида титана (рис. 9).

В ходе процесса, представленного на рис. 9, предполагается образование различных радикалов. Идентификация таких нестабильных соединений является достаточно трудной задачей и требует использования таких методов как, например, спектроскопия электронного парамагнитного резонанса. Однако Хоффманн с коллегами, используя ИК-фурье-спектроскопию диффузного отражения, смогли обнаружить образование двух типов гидроксильных радикалов на гидратированной поверхности поликристаллического диоксида титана после УФ-облучения: новые полосы поглощения при 3716 и 3683 см^{-1} были отнесены соответственно к валентным колебаниям поверхностных групп $\text{Ti}_s^{3+}\text{O}-\text{H}^\bullet$ и $\text{O}_s-\text{H}^\bullet$ [61, 62]. Из исследований в области фотокатализа известно, что, действительно, эффективный восстановительный процесс с участием поверхностных электронов способствует повышению эффективности процессов с участием дырок, в том числе образованию новых поверхностных центров при захвате дырок на адсорбированных молекулах воды.

В заключение описания электронного механизма в рамках третьей гипотезы хотелось бы отметить, что до сих пор не существует единого доказанного представления об электронных процессах, происходящих на поверхности. Вместе с тем, достоверно продемонстрирована роль дефектности поверхности и наличия как электронных, так и дырочных центров, также отмечена важная роль кислорода [27, 42, 44, 50, 60] и степени гидратации поверхности [30, 50, 57, 60, 63] в процессе фотоиндуцированного гидрофильного перехода.

В литературе встречаются также исследования, в которых экспериментальные результаты и зависимости объясняют с помощью комбинации сразу двух или трех гипотез, описанных выше [49, 60, 64], или выявляются специфические факторы, влияющие на изменение гидрофильности поверхности и присущие конкретным образцам пленок. Так, например, в работах [65, 66] упоминается влияние на скорость процесса фотоиндуцированного гидрофильного перехода такого

фактора как остаточное напряжение пленки, зависящее от природы подложки вследствие различия в коэффициентах теплового расширения материалов покрытия и подложки. Обнаружено [65], что растягивающее напряжение, приложенное к пленке диоксида титана, усиливает эффективность фотоиндуцированного перехода ее поверхности в супергидрофильное состояние, в то время как сжимающее напряжение подавляет этот эффект. Представленный пример демонстрирует возможность разнонаправленного изменения поверхностной энергии твердого тела и соответственно разнонаправленного изменения адгезии молекул одного и того же вещества к его поверхности. Очевидно, что изменение поверхностной энергии может достигаться с помощью различных видов воздействия на материал, например, механического, химического или физического. В свою очередь, достигнутое изменение поверхностной энергии может приводить к изменению гидрофильности поверхности. Однако следует помнить, что, несмотря на схожесть конечных результатов изменения поверхностной энергии и адгезионных свойств поверхности, причины и механизмы таких изменений могут быть разными.

В работе [46] продемонстрирован эффект фотоиндуцированного изменения гидрофильности поверхности различных оксидов металлов. Однако данные о механизме этого процесса на поверхности оксидов металлов, отличных от диоксида титана, и факторах, влияющих на этот переход, практически отсутствуют. Таким образом, следует признать, что на сегодняшний день единого общепризнанного понимания причин и механизма явления фотоиндуцированной супергидрофильности поверхности диоксида титана и, тем более, фотоиндуцированного изменения гидрофильности тонких пленок других оксидов металлов, не существует. В связи с этим фундаментальные исследования в этой области остаются актуальными по сей день.

4. МОДЕЛЬ ПОЛИСЛОЙНОЙ СТРУКТУРЫ АДСОРБИРОВАННОЙ ВОДЫ

Как следует из рис. 3, демонстрирующего способность фотоактивных покрытий к самоочищению, чтобы реализовать “очистку” поверхности покрытия за счет явления фотоиндуцированной супергидрофильности, поверхность должна быть покрыта слоем воды. При этом свет переводит поверхность в супергидрофильное состояние, которое может сохраняться на протяжении длительного времени, например покрытие из диоксида титана может оставаться супергидрофильным в течение 24–48 ч. Таким образом, очевидно, что изменение смачиваемости поверхности под действием света неразрывно связано с наличием слоя воды, адсорбированного на этой поверхности.

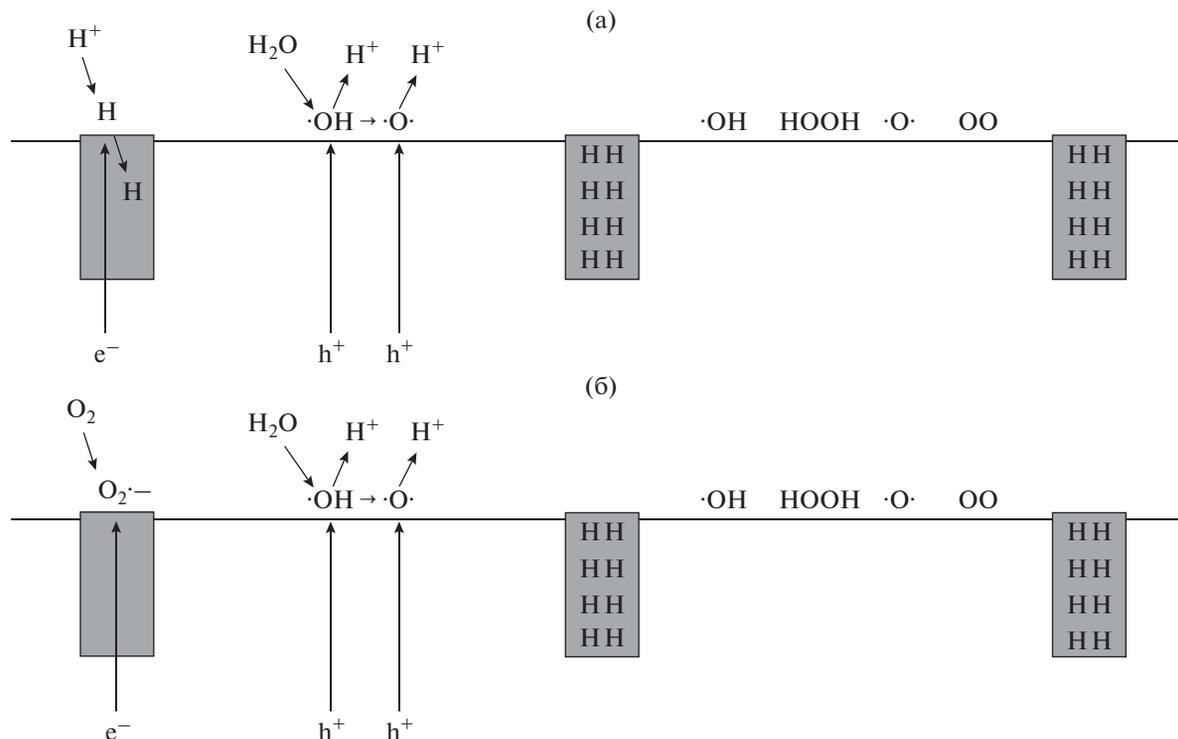


Рис. 9. Модель комбинированного окислительно-восстановительного механизма фотоиндуцированного гидрофильного перехода. (а) В отсутствие кислорода протоны молекул воды восстанавливаются с образованием межузельных атомов водорода. (б) В присутствии кислорода его молекулы восстанавливаются до супероксида или перекиси водорода. В обоих случаях фотодырки взаимодействуют с молекулами воды, что приводит к образованию разнообразных гидрофильных фрагменты. Взято из работы [60].

Результаты ИК-спектроскопических исследований, проведенных Анпо с коллегами [50, 67–69], свидетельствуют о существовании полислоя воды на поверхностях твердых тел. Авторы предлагают структурную модель адсорбированных кластеров воды, молекулы в которой различаются числом водородных связей, образованных ими с молекулами-соседями. В такой полислоистой структуре внешний слой представлен координационно-ненасыщенными молекулами воды, т.е. частично свободными от водородных связей подобно кластерам молекул H_2O в газовой фазе. В то же время молекулы воды в объеме этого полислоя жестко связаны друг с другом Н-связями, причем такое связывание отличается большей силой взаимодействия, чем Н-связывание в объеме жидкой воды [68]. Было предположено, что эта особенность объясняется способностью поверхностных катионов титана координировать адсорбированные молекулы воды, что оказывает влияние на структуру последующих, формирующихся на этих молекулах воды, гидратных слоев. Возможность молекулярной адсорбции воды на атомах титана на поверхности диоксида титана также продемонстрирована совместным экспериментальным и теоретическим исследованием адсорбции воды на стехиометрической и восста-

новленной поверхности (011) TiO_2 рутильной модификации при разной температуре [70], а также расчетами колебательных частот для молекул воды на кластере Ti_8O_{16} [71].

Наличие различных типов адсорбированной воды на поверхности диоксида титана подтверждается данными, полученными методами термoprogramмируемой десорбции, спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и ИК-спектроскопии [72, 73]. На основании выводов, сделанных из экспериментальных данных о строении адсорбированного слоя воды, предложена модель полислоя воды на поверхности оксидов металлов, представленная на рис. 10. Видно, что весь слой адсорбированной воды формально можно разделить на три подслоя: внешний — на границе с газовой атмосферой, внутренний — на границе с твердым телом и “буферный” (трансляционный), расположенный между внешним и внутренним слоями. Предложенная модель облегчает понимание процессов, происходящих при воздействии различных факторов на систему и приводящих к изменению гидрофильности поверхности материалов.

Упрощенная модель начальной стадии перестройки гидроксильно-гидратного покрова была

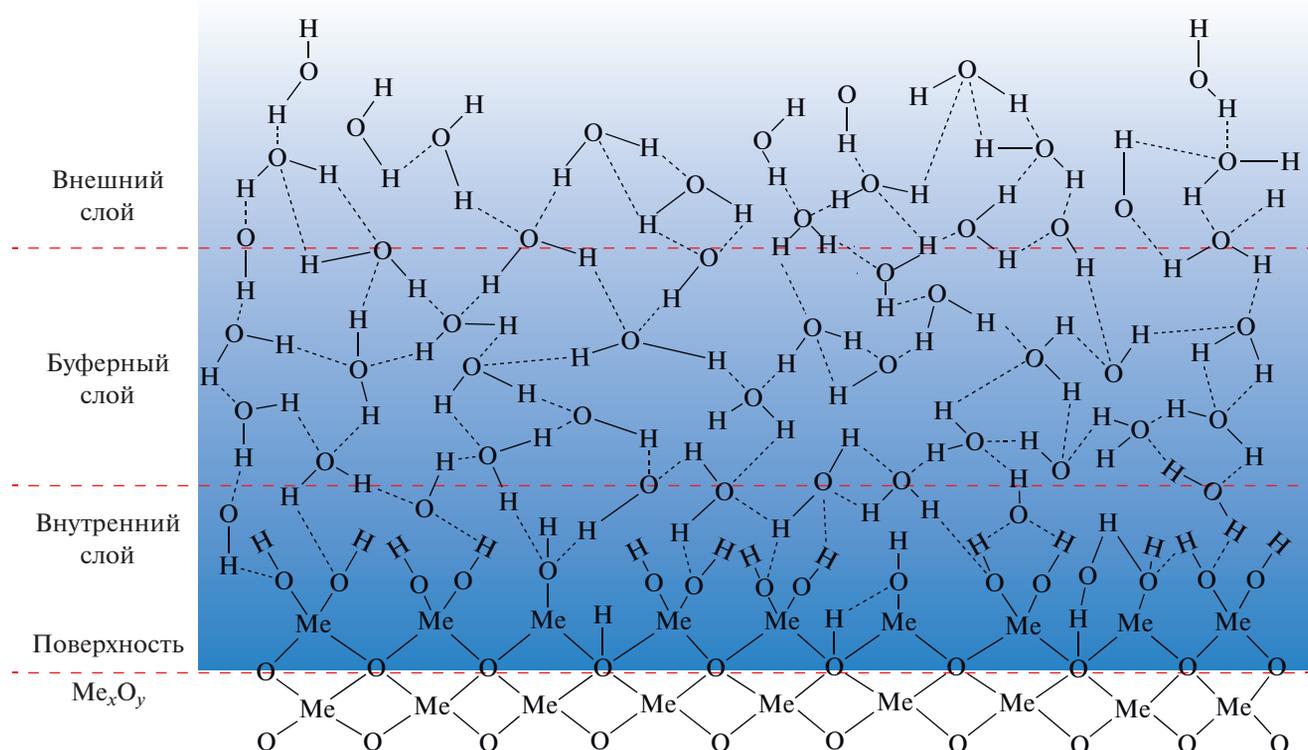


Рис. 10. Модель полислоя воды на поверхности оксидов металлов.

представлена Хоффманом [62]. В предложенном механизме локализация электрона на поверхностном центре типа Ti^{4+} приводит к образованию состояния Ti^{3+} . В результате изменяется электростатическое взаимодействие точечного заряда и диполей соседних поверхностных гидроксильных групп. В том числе, изменяется угол наклона гидроксильных групп по отношению к поверхности, т.е. происходит локальная реструктуризация гидроксильного слоя на поверхности TiO_2 (рис. 11).

Из предложенной модели с очевидностью следует, что при локализации на поверхностных состояниях достаточного числа носителей заряда можно достичь значительного возмущения и изменения структуры внутреннего гидроксильного слоя. Естественно, что такое возмущение отразится на величине поверхностной энергии на границе фаз твердое тело–вода. Это, в свою очередь, может привести к возмущению и перестройке последующих слоев гидроксильно-гидратного полислоя и к повышению поверхностной энергии в целом.

Формирование на поверхности полислоя адсорбированной воды и его реструктуризация при УФ-облучении подтверждаются экспериментальными данными, полученными с помощью различных методов. Так, интересные результаты продемонстрированы в работе [74], где методами

спектроскопии генерации суммарной частоты лазерного излучения и пьезокварцевого микровзвешивания показано, что гидратный покров поверхности тонкой пленки диоксида титана, состоящий из 14 монослоев, увеличивался до 21 монослоя после УФ-облучения образца в отсутствие кислорода. То есть, воздействие облучения на поверхность диоксида титана способствует улучшению адгезии воды в результате фотовозбуждения твердого тела. При этом отмечено, что становится различной структура полислоя адсорбированной воды, состоящая из слоя воды, непосредственно связанного с поверхностью, слоя воды, схожего по структуре с жидкой водой, и слоя воды на границе с воздухом. Предлагаемая авторами структура такого полислоя воды однозначно соответствует модели, представленной на рис. 10.

Экспериментальные наблюдения [74] согласуются с результатами, полученными методами ЯМР-спектроскопии и усиленной поверхностью инфракрасной абсорбционной спектроскопии [73, 75, 76]. Продемонстрировано увеличение количества слабо связанной воды на поверхности TiO_2 , т.е. образующей внешний слой полислоевой структуры (рис. 10), после УФ-облучения независимо от присутствия кислорода. При этом отмечается, что количество воды, дополнительно адсорбированной в результате фотоактивации

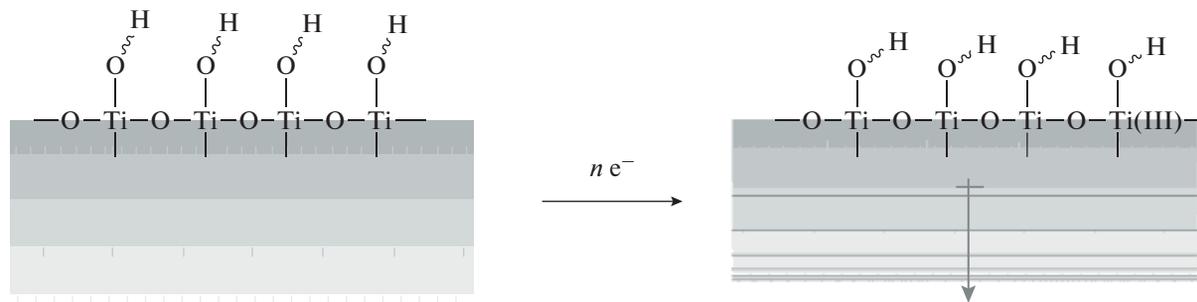


Рис. 11. Изменение структуры гидроксильного слоя при локализации электрона на поверхностном катионе Ti^{4+} . Взято из работы [62].

поверхности, заметно снижается в присутствии кислорода, что указывает на его существенную роль в явлении фотоиндуцированной гидрофильности.

Приведенные выше заключения подтверждаются результатами изучения тонких пленок диоксида титана с помощью атомно-силовой микроскопии и фотоэлектронной спектроскопии. Обнаружено, что после 90-минутного воздействия УФ-излучения толщина слоя воды на поверхности пленок TiO_2 увеличивается на 30 нм [77]. Изучение спектров пропускания этих пленок показало [77, 78], что после УФ-облучения происходит сдвиг интерференционных максимумов в коротковолновую область, что указывает на уменьшение коэффициента преломления пленки TiO_2 с полислоистым гидратным покровом.

Следует отметить, что до сих пор неясно, как конкретно происходит реконструкция гидратно-гидроксильного покрова на поверхности материала при его облучении, так как данные, представленные разными авторами, зачастую противоречат друг другу. Вместе с тем, очевидно, что именно этот процесс отвечает за фотостимулированное изменение поверхностной энергии и гидрофильности поверхности.

Результаты, полученные методами ИК-спектроскопии и спектроскопии в УФ/видимой/ближней ИК областях [69], показывают, что при УФ-облучении порошка диоксида титана в вакууме десорбируется значительная доля слабо связанной воды, но ее количество восстанавливается при напуске в систему кислорода. Вместе с тем, такой значительной фотодесорбции воды с поверхности гидратированного образца не наблюдалось в присутствии кислорода даже при облучении в течение 3 ч, что обусловлено, предположительно, более сильным связыванием иона титана Ti^{4+} с адсорбируемой молекулой воды. Такое поведение подтверждается и расчетами: частота деформационных колебаний молекулы, адсорбированной на ионе титана, имеет довольно низкое

значение, 1560 см^{-1} , по сравнению с таковым для водородно-связанных молекул воды в гидратно-гидроксильном слое ($\approx 1620\text{--}1645\text{ см}^{-1}$) [71].

Изучение зависимостей гидрофильного поведения пленок TiO_2 и ZnO от температуры прогрева и поверхностной кислотности также демонстрирует наличие полислоистого гидратного покрова на поверхности оксидов и важности участия отдельных его слоев как в формировании исходного состояния поверхности, так и в процессе фотоиндуцированного изменения гидрофильности [31, 79].

Таким образом, изменение смачиваемости поверхности обеспечивается коллективным поведением молекул воды в гидратно-гидроксильном слое, что подтверждает “трансляционную” схему изменений, происходящих в полислое воды на поверхности, рассмотренную выше. К такому же выводу пришли авторы работы [80], исследуя фотоиндуцированную смачиваемость покрытий из нитрида галлия. Определено, что один атом примесного кислорода посредством сети водородных связей способен влиять на состояние 1×10^5 молекул поверхностной воды. В работе [31] также проведена оценка количества поверхностных центров, ответственных за фотоиндуцированный переход диоксида титана в супергидрофильное состояние. Оказалось, что они составляют лишь небольшую долю от общего числа поверхностных центров, равную приблизительно $10^{-3}\text{--}10^{-4}$.

В связи с изложенными фактами, очевидно, что в описанной выше гипотезе, предполагающей участие фотоносителей в процессе фотоиндуцированного изменения гидрофильности поверхности оксидов, требуется коррекция механизма для учета существования полислоя воды на поверхности оксидов металлов и его возможной реструктуризации как следствия изменения электронного состояния поверхностных центров под воздействием света.

Согласно термодинамическому подходу, переход поверхности из одного гидрофильного состо-

нения в другое состояние, отличное от начального, как под действием света, так и при других воздействиях, связан с повышением/понижением величины свободной поверхностной энергии. В свою очередь, изменение поверхностной энергии связано с изменением типа и энергии взаимодействия адсорбированных молекул воды с поверхностью и между собой и, в частности, с изменением ее составляющих – полярной и/или дисперсионной. Это приводит к увеличению/уменьшению сродства поверхности пленки к молекулам воды или, иначе говоря, к улучшению/ухудшению адгезии воды к поверхности пленки.

5. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ПРОЦЕСС ФОТОИНДУЦИРОВАННОГО ИЗМЕНЕНИЯ ГИДРОФИЛЬНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Опираясь на предложенную модель гидратно-гидроксильного полислоя (рис. 10), факторы, определяющие исходное гидрофильное состояние поверхности и влияющие на процесс фотостимулированного изменения ее смачиваемости, можно формально разделить на две группы: внешние и внутренние. Внешние факторы влияют на перестройку структуры адсорбционного полислоя воды со стороны его границы с газовой фазой (со стороны внешнего слоя), а внутренние – со стороны границы полислоя с твердым телом (со стороны внутреннего слоя). Тип фактора определяет направление передачи результата его воздействия через трансляционный слой от внутреннего слоя к внешнему слою или наоборот.

Внешние факторы приводят к изменению свободной поверхностной энергии пленки за счет изменения состава и структуры гидроксильно-гидратного полислоя воды на ее поверхности. В качестве примера внешнего фактора можно назвать кислотность поверхности. Так, предварительная выдержка покрытий из оксидов титана и цинка в водных растворах с разным значением pH приводит к изменению начального краевого угла воды на их поверхности, что говорит о различиях в начальном состоянии гидроксильного покрова на поверхности одного и того же материала (рис. 12) [31, 79]. В результате изменения кислотности поверхности происходит перестройка молекул и ионов, образующих гидратно-гидроксильный полислой, и, как следствие, изменяется величина свободной поверхностной энергии. В дальнейшем, как видно на рис. 13, это приводит и к изменению вида кинетики фотоиндуцированного изменения гидрофильности поверхности.

Эти примеры демонстрируют зависимость механизма фотоиндуцированного изменения гидрофильности от строения гидратного слоя воды на одной и той же поверхности, причем разную для различных высокоэнергетических поверхно-

стей оксидов. В табл. 1 представлены значения свободной поверхностной энергии, а также ее дисперсионной и полярной составляющих для покрытий из оксидов титана и цинка, подвергнутых различным манипуляциям. Можно отметить, что дисперсионная и полярная составляющие поверхностной энергии представленных оксидов в разной мере “откликаются” на воздействие различных факторов, согласно схеме на рис. 8. Это означает, что различаются и механизмы перестройки гидратно-гидроксильных слоев на их поверхностях, и различно фотоиндуцированное гидрофильное поведение, о чем убедительно свидетельствуют кривые 2 на рис. 13.

Влияние температуры предварительной обработки поверхности на изменение контактного угла воды и свободной поверхностной энергии исследовали для покрытий из диоксида титана в различных состояниях – после термоактивации, после гидратации, после фотоактивации гидратированного состояния, согласно схеме на рис. 8 [31]. Термообработка изменяет степень гидратирования/гидроксилирования поверхности, а, следовательно, поверхностную энергию. Как следует из представленных на рис. 14 данных, максимальное изменение контактного угла воды и поверхностной энергии наблюдается в температурном диапазоне 175–300°C. Такое поведение поверхности объяснено удалением различных форм предварительно адсорбированных молекул воды, энергия десорбции которых различается. Наличие разных форм адсорбированной воды на поверхности диоксида титана подтверждается данными термодесорбционного исследования [27]. Так, термодесорбция слабо связанной воды при температуре 175–200°C (предположительно из внешнего слоя гидратного покрытия) приводит к уменьшению гидрофильности поверхности (угол смачивания возрастает, поверхностная энергия уменьшается). В то же время удаление более прочно связанных молекул воды при температуре 200–300°C способствует переходу поверхности в супергидрофильное состояние (угол смачивания уменьшается до 5°, поверхностная энергия увеличивается до значений, превосходящих поверхностную энергию чистой воды при 20°C (72.8 мДж/м²)).

Таким образом, с точки зрения модели гидратного слоя можно сделать вывод, что наличие различных форм адсорбированной на поверхности воды согласно структуре полислоя (рис. 10) определяет величину свободной энергии поверхности, характеризующейся в каждом случае определенным гидрофильным состоянием.

В качестве следующего примера воздействия внешнего фактора рассмотрим влияние состава окружающей атмосферы. В работе [30] исследовали влияние влажности окружающей среды на фотоиндуцированный гидрофильный переход

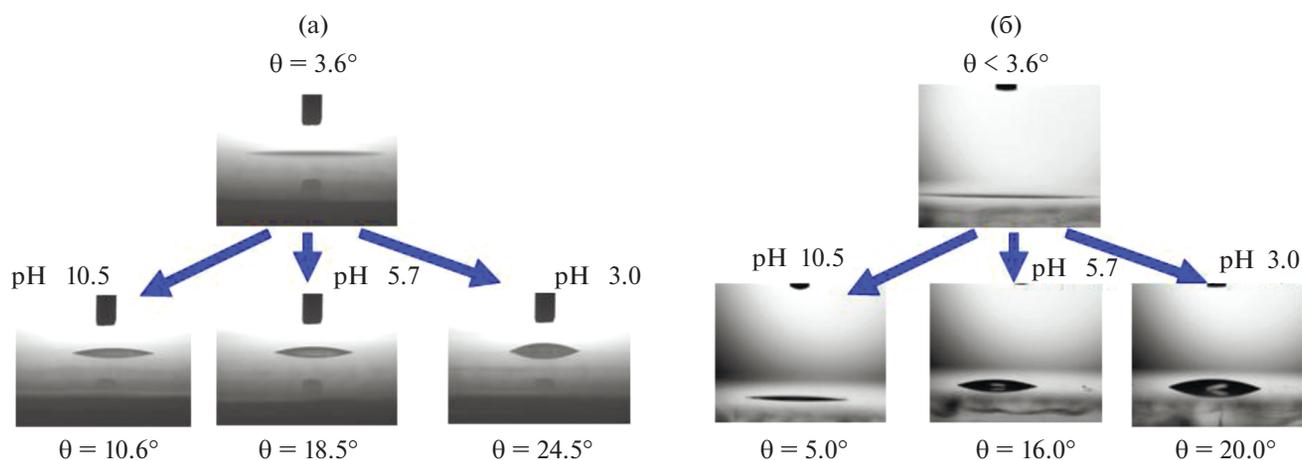


Рис. 12. Изменения угла смачивания водой термически обработанных тонких пленок TiO_2 (а) и ZnO (б) после выдержки в воде с различным значением pH и высушивания при 80°C [31, 79].

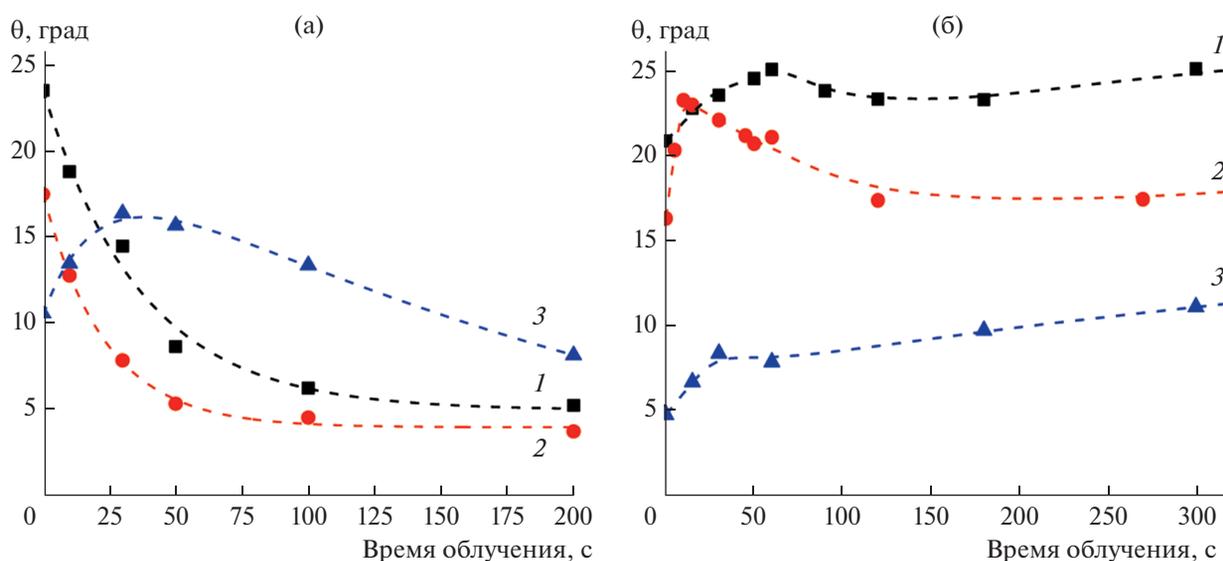


Рис. 13. Кинетика фотоиндуцированного изменения краевого угла воды на поверхности тонких пленок TiO_2 (а) и ZnO (б) после их предварительной выдержки в воде с разным значением pH: 1 – 3.0, 2 – 5.7, 3 – 10.0. Облучение пленок проводилось светом ксеноновой лампы мощностью 150 Вт [31, 79].

поверхности, что, несомненно, влияет на степень ее гидратации, т.е. на толщину полислоя адсорбированной воды.

Рисунок 15 демонстрирует зависимость скорости фотоиндуцированного перехода поверхности пленки TiO_2 в супергидрофильное состояние от относительной влажности воздуха. Видно, что эта зависимость представляет собой линейную функцию и чем выше влажность окружающего воздуха, тем больше скорость перехода. Эти данные хорошо согласуются с результатами исследования степени гидратации поверхности TiO_2 [63, 81].

Многие исследования доказывают существование зависимости времени достижения супер-

гидрофильного состояния поверхности диоксида титана от состава окружающей атмосферы, например присутствия/отсутствия кислорода [27, 42, 44, 50, 60, 76]. Авторами отмечается, что так называемый процесс старения достигнутого фотоиндуцированного супергидрофильного состояния, т.е. обратный переход супергидрофильной поверхности в менее гидрофильное состояние в темноте, также зависит от состава газовой атмосферы. В качестве примера рис. 16 демонстрирует изменение угла смачивания водой супергидрофильной поверхности тонкой пленки TiO_2 при хранении ее в темноте в газах с различной электронодонорной способностью, а именно, в кис-

Таблица 1. Значения свободной поверхностной энергии (γ^{tot}) и ее дисперсионной (γ_d) и полярной (γ_p) составляющих для покрытий из TiO_2 и ZnO после их термообработки при 500°C , выдержки в ультрачистой воде с pH 5.7 и УФ-облучения в течение 15 мин

Покрытие	TiO_2			ZnO		
	γ^{tot}	γ_d	γ_p	γ^{tot}	γ_d	γ_p
Прогрев при 500°C	80.1	48.5	31.6	75.9	38.6	37.3
Выдержка в H_2O	74.9	47.6	27.3	74.5	40.4	34.1
УФ-облучение	80.4	48.8	31.6	73.0	42.5	30.5

лорде (электроакцепторе) и в водороде (электронодоноре).

Очевидно, что газы по-разному влияют на “разрушение” супергидрофильного состояния поверхности, наведенного УФ-облучением. Поверхность диоксида титана переходит из супергидрофильного в менее гидрофильное состояние ($\theta = 15^\circ - 17^\circ$) в течение первых двух дней постепенно в водороде (рис. 16, кривая 2) и резко – в кислороде (рис. 16, кривая 1). Однако после этого характер влияния этих газов становится различным: гидрофильное состояние стабилизируется и практически не меняется в присутствии кислорода, в то время как в водороде угол смачивания продолжает монотонно увеличиваться с той же скоростью, что и в первые 48 ч.

Существует мнение, что молекулы кислорода способны частично вытеснить адсорбированные молекулы воды из внутреннего слоя (рис. 10), тем

самым изменяя структуру адсорбционного полислоя, однако далее гидрофильное состояние поверхности стабилизируется благодаря уменьшению поверхностной электрон-дырочной рекомбинации из-за захвата электронов адсорбированными молекулами кислорода. В атмосфере электронодонорного газа водорода происходит рекомбинация захваченных на поверхностных центрах фотоэлектронов и фотодырок, усиленная “поставкой” электронов от молекул водорода при взаимодействии с фотоактивированной поверхностью твердого тела. Эти наблюдения позволяют сделать вывод, что именно наличие на поверхности дырок в значительной степени определяет эффективность фотостимулированного формирования супергидрофильного состояния гидратированной поверхности диоксида титана.

Внутренние факторы влияют на состояние активных центров поверхности, ответственных за

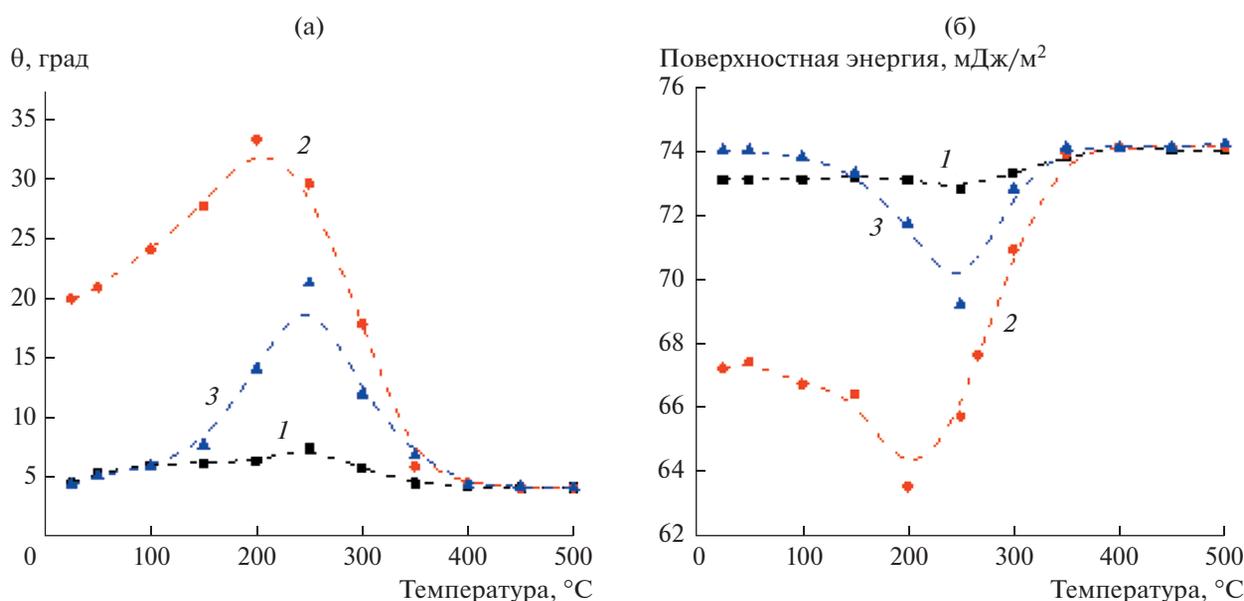


Рис. 14. Зависимость краевого угла воды (а) и поверхностной энергии (б) от температуры для трех образцов пленки TiO_2 : 1 – предварительно прогретый при 500°C в течение 10 ч, 2 – дополнительно выдержанный в ультрачистой воде и высушенный в потоке воздуха, 3 – подвергнутый затем УФ-облучению [31].

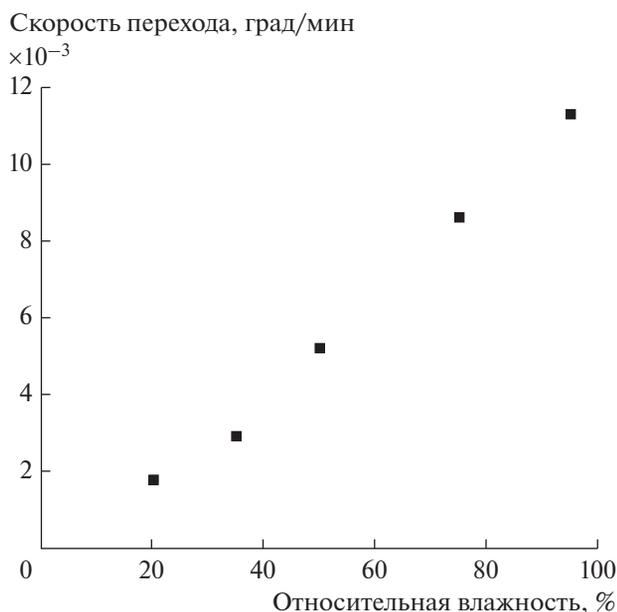


Рис. 15. Зависимость скорости фотоиндуцированного перехода поверхности пленки TiO_2 в супергидрофильное состояние от относительной влажности воздуха при 25°C . Взято из [30].

фотоиндуцированный гидрофильный переход, что впоследствии приводит к изменениям в гидратно-гидроксильном слое на поверхности оксидной пленки и, следовательно, к изменению свободной энергии поверхности и ее гидрофильности. К этим факторам относятся интенсивность и спектральный состав действующего света, дефектность поверхности или структура активных поверхностных центров.

На рис. 17 и 18 представлены экспериментальные зависимости начальной скорости изменения краевого угла воды на поверхности покрытий из TiO_2 и ZnO от интенсивности и длины волн действующего света, полученные в работах [31, 56].

В работах [27, 81, 82] также получены зависимости начальной скорости фотоиндуцированного изменения угла смачиваемости водой поверхности диоксида титана от интенсивности действующего света, представленные в логарифмических координатах $\lg(d\theta/dt) - \lg(\rho)$, где ρ — интенсивность падающего света ($\text{мВт}/\text{см}^2$). При построении в координатах $d\theta/dt - \rho$ эти зависимости имеют экспоненциальный вид, аналогичный кривым на рис. 17. При этом все полученные зависимости хорошо аппроксимируются уравнением

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{a\rho}{b\rho + 1}, \quad (9)$$

где a и b — постоянные, не зависящие от интенсивности света.

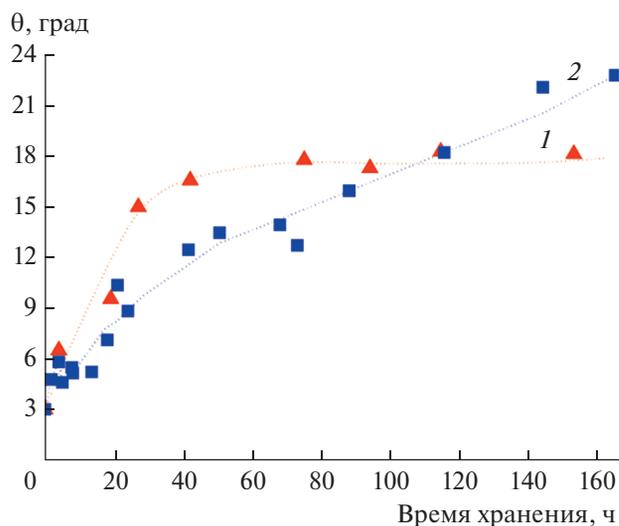


Рис. 16. Зависимость фотоиндуцированного супергидрофильного состояния поверхности тонких пленок TiO_2 от времени хранения в атмосфере кислорода (1) и водорода (2).

Отмечено, что такой тип зависимости характерен для гетерогенных фотохимических и фотокаталитических реакций и может быть интерпретирован аналогичным образом с точки зрения фотостимулированной активации и дезактивации поверхностных центров, благодаря которым происходит фотоиндуцированный гидрофильный переход [53, 55, 83–85]. Из уравнения (9) следует, что при достаточно больших значениях интенсивности действующего света скорость процесса перестает зависеть от интенсивности.

Существование спектральной зависимости угла смачивания или начальной скорости его изменения в процессе облучения (так называемого спектра действия), подтверждает факт того, что именно электронное фотовозбуждение твердого тела является начальной стадией исследуемых фотопроцессов. Влияние спектрального состава действующего света на параметры рассматриваемого процесса легко продемонстрировать, изменяя энергию фотонов путем перехода из области собственного поглощения (межзонное фотовозбуждение) твердого тела в область несобственного поглощения (область поглощения дефектов) [31, 49, 56, 86–89].

При условии линейной зависимости начальной скорости процесса от интенсивности света были получены спектральные зависимости начальной скорости фотоиндуцированного изменения угла смачивания для поверхностей тонких пленок (покрытий) TiO_2 и ZnO , представленные на рис. 18а и 18б соответственно [31, 56].

Как видно на рис. 18а, в спектре действия для покрытия из TiO_2 имеются хорошо выраженные

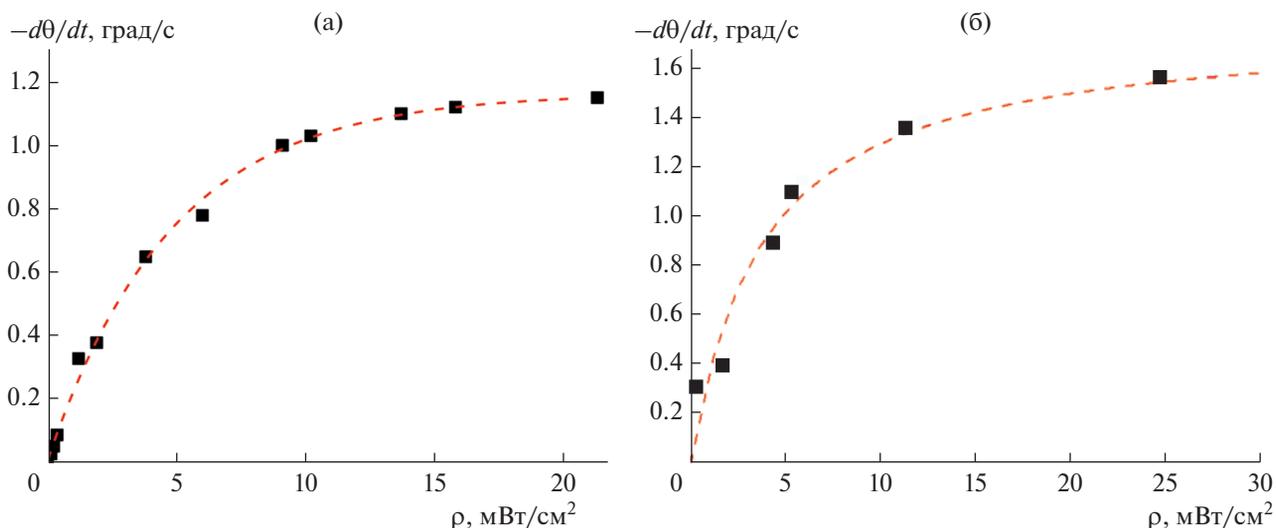


Рис. 17. Зависимость начальной скорости фотоиндуцированного изменения угла смачивания водой от интенсивности УФ-излучения для поверхности тонких пленок TiO_2 (а) и ZnO (б) [31, 56].

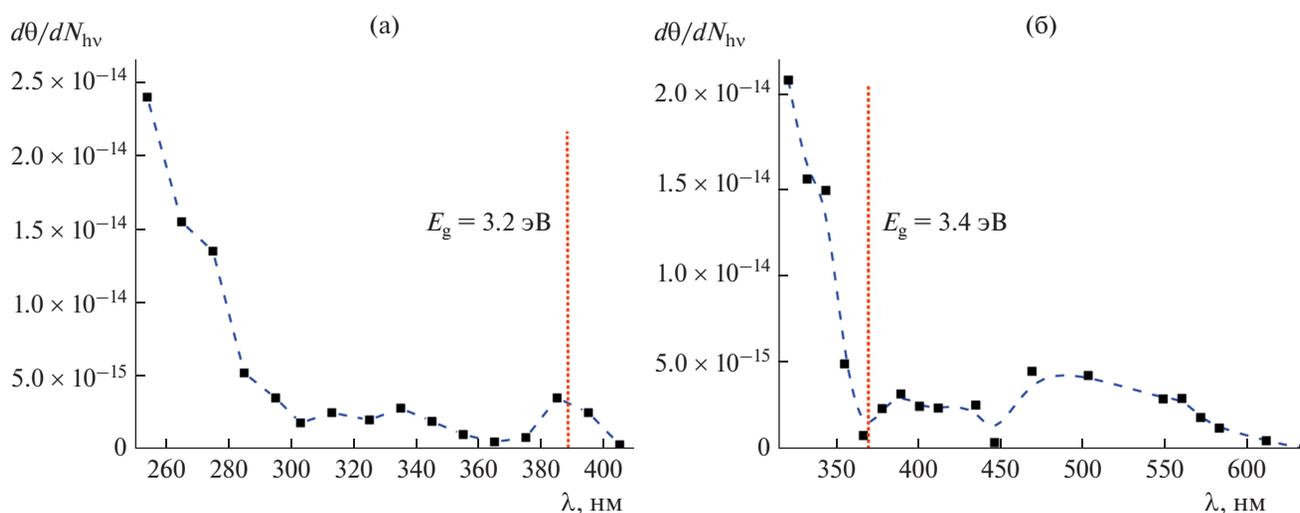


Рис. 18. Спектральная зависимость начальной скорости фотоиндуцированного изменения угла смачивания, нормированной на число падающих фотонов, для поверхности тонких пленок TiO_2 (а) и ZnO (б) [31, 56].

особенности (максимумы) около 385 и 335 нм, которые коррелируют с энергиями первого непрямого (3.2 эВ) и первого прямого (≈ 3.7 эВ) межзонных электронных переходов в диоксиде титана анатазной модификации. При этом в области несобственного поглощения ($\lambda > 385$ нм, $E < 3.2$ эВ) изменения гидрофильного перехода не наблюдается. Для покрытия из оксида цинка (рис. 18б) эффективность фотоиндуцированной гидрофильной конверсии поверхности достаточно высока в области собственного поглощения ZnO (энергии фотонов ниже 3.37 эВ). В то же время в области несобственного поглощения ZnO наблюдаются две широкие спектральные особен-

ности вблизи 487 нм (2.55 эВ) и 400 нм (3.10 эВ), связанные с возбуждением собственных дефектных состояний в ZnO . Примечательно, что представленные спектральные зависимости качественно соответствуют спектральным зависимостям квантовых выходов и фотонной эффективности фотостимулированных реакций на поверхности этих оксидов [54, 90, 91]. Этот факт подтверждает, что первичные электронные процессы при фотозвозбуждении твердого тела, ответственные за фотокаталитическую активность и за фотоиндуцированный гидрофильный переход, идентичны и связаны с фотогенерацией свободных носителей заряда.

Дефектность поверхности определяет природу и концентрацию поверхностных активных центров, тем самым задавая характер и силу взаимодействия этих центров с адсорбированными молекулами во внутреннем гидроксильном слое (рис. 10) и структуру самого гидратно-гидроксильного слоя на поверхности материала. Таким образом, изменяя элементный состав поверхности можно влиять на параметры рассматриваемого поверхностного процесса. Состав и дефектность поверхности материала можно изменить разными способами. Среди них, например, варьирование методов и/или условий синтеза [56, 58, 79, 92, 93], использование различных кристаллических плоскостей [66, 93–98], создание остаточных напряжений в пленках при их формировании на разных подложках [65, 66], формирование границы между слоями с разной дефектностью [63, 99], допирование материала [28, 29, 49, 88, 89, 100–103]. В перечисленных работах продемонстрировано, как, варьируя перечисленные внутренние факторы, можно не только изменить начальное значение угла смачивания, но и повлиять на скорость и направление его изменения при фотовозбуждении фотоактивных материалов.

6. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ФОТОИНДУЦИРОВАННОГО ГИДРОФИЛЬНОГО ПЕРЕХОДА ПОВЕРХНОСТИ ТОНКИХ ПЛЕНОК ФОТОАКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ

С учетом полученных экспериментальных зависимостей изменения смачиваемости поверхности фотоактивного материала как функции времени УФ-облучения были предприняты попытки создания теоретических основ для анализа и описания исследуемого процесса, а также влияния на его кинетику различных факторов. Рассмотрим некоторые из них, которые укладываются в рамки третьей гипотезы механизма фотоиндуцированного изменения гидрофильности поверхности в результате фотовозбуждения твердого тела.

Первый теоретический подход к анализу фотоиндуцированного гидрофильного перехода (применительно к поверхности диоксида титана) был предложен японскими учеными Секи и Тачи в рамках представления о существовании гидрофильных/гидрофобных участков на поверхности и увеличения доли гидрофильных участков при УФ-облучении [32]. В качестве экспериментального параметра для описания кинетики процесса авторы этого подхода использовали косинус угла смачивания ($\cos\theta$).

При облучении поверхность диоксида титана становится более гидрофильной (угол смачивания θ уменьшается, $\cos\theta$ увеличивается), что, согласно уравнению Юнга (5), означает рост вели-

чины $(\gamma_{sv} - \gamma_{ls})$. Для установления взаимосвязи между этими межфазными энергиями и долей гидрофильных участков (c) на поверхности вводится следующая линейная функция:

$$\gamma_{sv} - \gamma_{ls} = \gamma_1 c + \gamma_2. \quad (10)$$

При этом уравнение Юнга (5) записывается в виде

$$f \equiv \cos\theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{ls}}{\gamma_{lv}} = f_1 c + f_2, \quad (11)$$

где $f_1 \equiv \gamma_1/\gamma_{lv}$ и $f_2 \equiv \gamma_2/\gamma_{lv}$. Если $c = 0$ (гидрофильных участков нет), то $\cos\theta = f_2$; если $c = 1$ (на поверхности только гидрофильные участки), то $\cos\theta = f_1 + f_2$.

Как отмечалось ранее, поверхность, предварительно переведенная УФ-излучением в гидрофильное состояние при выдержке в темноте со временем снова становится гидрофобной. Если переход поверхности в гидрофильное состояние и обратный процесс охарактеризовать соответственно с помощью единичных констант скорости, k_f и k_b , то кинетику изменения доли гидрофильных участков можно представить как

$$\frac{dc}{dt} = k_f(1-c) - k_b c. \quad (12)$$

Таким образом, подстановка выражения (12) в уравнение (11) дает выражение (13) для зависимости косинуса угла θ на поверхности диоксида титана от времени УФ-облучения t :

$$f(t) = f_1 \left[\frac{k_f}{k_f + k_b} - \left(\frac{k_f}{k_f + k_b} - c(0) \right) \times \exp\{-(k_f + k_b)t\} \right] + f_2. \quad (13)$$

Начальное значение $\cos\theta_0$ при $t = 0$ соответствует значению функции

$$f(t=0) = f_1 c(0) + f_2, \quad (14)$$

а при достижении предельно возможной гидрофильности поверхности ($t \rightarrow \infty$) конечное значение $\cos\theta_\infty$ задается соотношением

$$f(t \rightarrow \infty) = \frac{f_1 k_f}{k_f + k_b} + f_2. \quad (15)$$

Для исследования зависимости исследуемого фотопроцесса от интенсивности действующего света авторы рассматриваемого подхода использовали экспериментальную зависимость $\cos\theta_\infty$ от интенсивности действующего света, представляющую собой кривую экспоненциального роста. Было предположено, что скорость процесса пропорциональна концентрации неких промежуточных поверхностных состояний $[M]$, ответственных за гидрофилизацию поверхности:

$$k_f = k[M]. \quad (16)$$

Приняв условие, что фотодырки играют в исследуемом процессе более значимую роль, чем фотоэлектроны, авторы [32] предложили считать, что концентрация состояний, ответственных за процесс фотоиндуцирования супергидрофильности, $[M]$, связана с концентрацией фотодырок, а концентрация состояний, ответственных за обратный процесс, $[M_e]$, – с концентрацией фотоэлектронов. Тогда скорости изменения концентрации этих состояний записываются следующим образом:

$$\frac{d[M]}{dt} = g\rho - k_h[M] - k_{e-h}[M][M_e], \quad (17)$$

$$\frac{d[M_e]}{dt} = g\rho - k_e[M_e] - k_{e-h}[M][M_e], \quad (18)$$

где g – скорость фотогенерации носителей, ρ – интенсивность света, k_e и k_h – константы скорости первого порядка для реакций с участием соответственно фотодырок и фотоэлектронов, а k_{e-h} – константа рекомбинации второго порядка.

В результате математических преобразований с учетом равенства $k_h[M] = k_e[M_e]$ в работе [32] получено следующее выражение для концентрации состояний $[M]$:

$$[M] = \frac{k_e}{2k_{e-h}} \left[\left(1 + \frac{4k_{e-h}g\rho}{k_e k_h} \right)^{1/2} - 1 \right]. \quad (19)$$

Из выражения (19) следует, что при малых значениях интенсивности света, когда выполняется условие $4k_{e-h}g\rho \ll k_e k_h$, концентрация состояний, определяющих фотоиндуцированный переход поверхности в гидрофильное состояние, будет пропорциональна ρ , т.е.

$$[M] \sim \frac{g\rho}{k_h}, \quad (20)$$

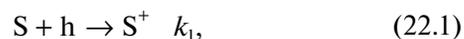
а при высоких значениях интенсивности (при условии $4k_{e-h}g\rho \gg k_e k_h$) концентрация таких состояний пропорциональна корню квадратному из ρ :

$$[M] \sim \sqrt{\frac{k_e g \rho}{k_h k_{e-h}}}. \quad (21)$$

Введение некоего параметра s , характеризующего долю гидрофильных и гидрофобных участков на поверхности, позволило описать кинетику фотоиндуцированного изменения контактного угла воды (его косинуса) с помощью экспоненциальной функции. С точки зрения термодинамики дополнительной информации об изменении состояния поверхности в процессе облучения и “старения” ее фотоиндуцированного супергид-

рофильного состояния, а именно об изменении свободной поверхностной энергии и ее дисперсионной и полярной компонент, в предлагаемом подходе получить невозможно. Несмотря на это, в рамках этого подхода впервые была сделана попытка найти связь скорости исследуемого процесса с концентрацией неких поверхностных центров, ответственных за протекание фотоиндуцированного гидрофильного перехода, т.е. найти функцию, связывающую изменение макропараметра, угла смачивания θ , с молекулярными характеристиками поверхности – концентрацией поверхностных центров, концентрацией фотоносителей. Однако в предложенном подходе не представлено конкретной модели механизма, введенные константы скорости неких промежуточных процессов описаны нечетко, что затрудняет восприятие кинетических уравнений в целом. Две части подхода не связаны между собой.

Второй подход к описанию кинетики и механизма фотоиндуцированного изменения гидрофильности поверхности, предложенный авторами настоящего обзора, основывается на том, что первой стадией этого процесса является электронное фотовозбуждение. Для описания экспериментальной зависимости начальной скорости фотоиндуцированного изменения угла смачивания и поверхностной энергии для диоксида титана было предложено уравнение (9) [31]. При этом известно [53, 55, 83–85, 104, 105], что такой тип зависимости характерен для различных гетерогенных фотокаталитических реакций, и для ее интерпретации можно использовать механизм, включающий стадии фотостимулированной активации и дезактивации поверхностных центров. В соответствии с этой предпосылкой, предложен механизм фотостимулированного перехода поверхности диоксида титана в супергидрофильное состояние, определяющую роль в котором играют фотодырки. Механизм был представлен следующим образом [31, 106]:



где k_i – константы скорости соответствующих стадий. Здесь стадия (22.1) описывает процесс фотоактивации поверхностных активных центров (S), ответственных в дальнейшем за фотоиндуцированный переход поверхности в новое гидрофильное состояние (H) (стадия (22.3)), связанный с перестройкой гидроксильно-гидратного полислоя. В то же время стадии (22.2) и (22.4) представляют собой процессы фотостимулированной и термической дезактивации возбужден-

ного состояния поверхностных активных центров (S^+) и перестроенной структуры гидроксильно-гидратного полислоя (Н) в окружении возбужденных состояний поверхностных активных центров, отвечающих за более высокую гидрофильность. Для поверхности TiO_2 доля дефектных центров, ответственных за изменение поверхностной энергии, а, следовательно, и за гидрофильный переход при УФ-облучении, оценивается в среднем равной 10^{-4} – 10^{-3} от общего числа поверхностных центров [31].

Константа скорости k_4 стадии нефотостимулированной дезактивации (22.4) довольно мала по сравнению с константами скоростей других трех стадий, особенно, при значениях интенсивности света ρ выше 4 мВт/см² (рис. 17а). Следовательно, решение системы кинетических уравнений, соответствующих механизму (22), с учетом того что $k_4 \ll k_1, k_2, k_3$ приводит к следующему выражению для начальной скорости рассматриваемого фотоиндуцированного процесса:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{k_1 k_2 S_0 n_1}{k_2 n_2 + k_3}, \quad (23)$$

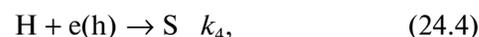
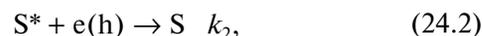
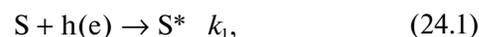
где S_0 – начальная концентрация поверхностных активных центров S , действующих в случае TiO_2 как дырочные ловушки, n_1 и n_2 – поверхностные концентрации фотоносителей, т.е. дырок и электронов соответственно, участвующих в случае TiO_2 в активации (22.1) и дезактивации (22.2) поверхностных центров.

Из уравнения (23), учитывая, что концентрации фотоносителей, n_1 и n_2 , прямо пропорциональны интенсивности действующего света ρ ($n = g\tau = \alpha\rho\tau$, где g – скорость генерации носителей, α – коэффициент поглощения, τ – время жизни носителей) [104, 105], можно определить зависимость начальной скорости процесса от ρ . При малых значениях ρ ($k_2\alpha\rho\tau \ll k_3$) скорость процесса линейно зависит от интенсивности света, а при больших ρ ($k_2\alpha\rho\tau \gg k_3$) скорость перестает зависеть от интенсивности, что и наблюдается в эксперименте (рис. 17).

Заметим, что представленные подходы к описанию фотостимулированного процесса рассматриваются только применительно к поверхности диоксида титана с соответствующим предположением, что фотодырки играют ключевую роль. Однако в общем случае это предположение может быть неверным, так как любой из фотоносителей (или их соотношение) может играть определяющую роль в рассматриваемом фотоиндуцированном процессе, и направление изменения гидрофильности тонкой пленки определенного оксида металла может отличаться от такового для пленки из диоксида титана [45, 46, 58, 79, 93, 107]. Следует также отметить ограниченность механизма (22),

закрывающуюся в возможности описания только однонаправленных фотоиндуцированных переходов гидрофильности для поверхности фотоактивного материала. Вместе с тем, известны случаи разнонаправленного фотоиндуцированного гидрофильного поведения поверхности одного и того же материала. Так, представленные в работе [106] экспериментальные данные для слоистых покрытий из оксидов титана и цинка демонстрируют способность поверхности одних и тех же материалов переходить под действием облучения как в более, так и в менее гидрофильное состояние.

В связи со сказанным выше механизм (22) был нами пересмотрен. Чтобы объяснить возможность изменения гидрофильности поверхности в обоих направлениях – в сторону более высокой и в сторону более низкой гидрофильности – под действием света одного и того же спектрального диапазона, начальное гидрофильное состояние поверхности стали характеризовать не нулевым значением H , а неким начальным количеством гидрофильных участков H_0 . При этом было предположено, что исходные гидрофильные участки могут быть дезактивированы путем захвата фотогенерированных носителей заряда определенного знака. В результате этих поправок модифицированный механизм был представлен следующим образом:



где k_i – константы скорости соответствующих стадий, S и S^* – это основное и возбужденное состояния поверхностных активных центров, ответственных за фотостимулированный гидрофильный переход.

С учетом начальных условий (S_0 и H_0) решение набора кинетических уравнений (24.1)–(24.5) представляет собой выражение

$$\Delta H(t) = H(t) - H_0 = \left(\frac{A}{B} S_0 - H_0\right) \left(1 - e^{-\frac{C}{B}t}\right), \quad (25)$$

где $A = k_1 k_3 n_1$, $B = k_2 n_2 + k_3$, $C = k_1 k_3 n_1 + k_2 k_4 n_2^2 - k_3 k_4 n_2$. Также следует помнить, что общее число поверхностных центров, способных трансформировать гидрофильность поверхности ($S_0 + H_0$), является постоянной величиной.

Анализ выражения (25) для скорости фотоиндуцированного изменения гидрофильности поверхности дает возможность определить факторы,

влияющие на направление и величину изменения смачиваемости исследуемых фотоактивных материалов. Так, направление изменения гидрофильности поверхности $\Delta H(t) = H(t) - H_0$ будет положительным (т.е. поверхность становится более гидрофильной, краевой угол в процессе облучения уменьшается), $\Delta H > 0$, если выполняется неравенство $(A/B)S_0 > H_0$. Это может быть реализовано при выполнении следующих условий: (а) $H_0 \rightarrow 0$, т.е. исходно поверхность гидрофобна или имеет низкую гидрофильность (начальный краевой угол большой), или (б) $A \gg B$, т.е. $n_1 \gg n_2$, в том числе для поверхностей, являющихся исходно супергидрофильными, когда значение H_0 высоко. Практически, последнее условие означает, что состояние супергидрофильности при фотовозбуждении сохраняется.

Противоположное направление изменения гидрофильности поверхности, т.е. когда поверхность становится менее гидрофильной/более гидрофобной, $\Delta H < 0$, может быть реализовано при выполнении неравенства $(A/B)S_0 < H_0$. В свою очередь, это возможно, если значение H_0 изначально достаточно высоко, например поверхность супергидрофильна, и $A \ll B$ ($n_1 \ll n_2$), т.е. дезактивация поверхностных гидрофильных центров (стадия (24.2)) происходит быстрее, чем их генерация (стадия (24.1)).

Таким образом, модифицированный механизм, представленный уравнениями (24.1)–(24.5), включает в себя основные стадии, приводящие к изменению электронного состояния активных центров поверхности, что, в свою очередь, определяет процессы реструктуризации гидратно-гидроксильного слоя. Несмотря на определенную упрощенность стадий фотопроцесса, предложенный механизм отражает все установленные на сегодняшний день экспериментально термодинамические и кинетические зависимости фотостимулированного изменения гидрофильности поверхности твердого тела.

7. ВОЗМОЖНЫЕ СПОСОБЫ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССОМ ИЗМЕНЕНИЯ СМАЧИВАЕМОСТИ ПОВЕРХНОСТИ С ПОМОЩЬЮ СВЕТА

Создание материалов с заданной смачиваемостью поверхности является одной из важных задач современного материаловедения, науки о новых функциональных материалах для различных отраслей промышленности и человеческой жизнедеятельности. Как известно, такой параметр материала как морфология поверхности в значительной степени определяет его гидрофильность/гидрофобность [13, 108]. Так, в последнее время стали очень популярными биомиметические материалы, смачиваемость которых обеспечивается

специально созданной микро(нано)структурой их поверхности [14, 15]. Большинство из таких иерархических микро/наноструктур, реализованных по принципам живой природы, обладают супергидрофильностью или супергидрофобностью, что актуально при формировании материалов с высокой механической стабильностью и долговечностью, обладающих при этом самоочищающимися, противотуманными и антиотражающими свойствами.

Однако в настоящем обзоре предметом рассмотрения являются гладкие поверхности фотоактивных материалов. Опираясь на модель полислоя адсорбированной воды и механистические представления о фотовозбуждении твердого тела как неотъемлемой стадии процесса, можно выделить два основных подхода к управлению фотоиндуцированным изменением гидрофильности поверхности материала.

Первый подход заключается в изменении поверхностной энергии фотоактивного материала в исходном состоянии (до воздействия на него света), что впоследствии оказывает существенное влияние на термодинамические и кинетические параметры поверхностных фотопроцессов. Данный подход можно реализовать различными путями, причем в результате свободная поверхностная энергия твердого тела может как понизиться, так и повыситься. Некоторые из этих путей мы уже упоминали выше, когда рассматривали факторы, влияющие на рассматриваемый фотопроцесс. Например, на скорость гидрофильного перехода в случае монокристаллических диоксида титана, оксида цинка и титаната стронция можно повлиять, используя их различные кристаллографические плоскости, различающиеся химическим составом и структурой поверхности [66, 93–98].

Изменить свободную поверхностную энергию можно, химически модифицируя поверхность, например, за счет изменения состава гидратного слоя (изменение кислотности поверхности, обработка перекисью водорода) [31, 79, 109] или адсорбции тех или иных молекул [13, 31, 49, 110, 111]. Возможно использование и физического (например, обработка ультразвуком) [112, 113] или механического (измельчение частиц, шлифование поверхности, создание напряжений) [65, 66, 112, 114] воздействия. Несмотря на то, что механизмы таких воздействий различны, все они приводят к изменению поверхностной энергии, что, как показывают экспериментальные результаты, в дальнейшем оказывает влияние на фотоиндуцированное поведение гидрофильности поверхности. Стоит также отметить, что при использовании всех перечисленных выше методов фундаментальные характеристики материала, его физические и химические свойства остаются

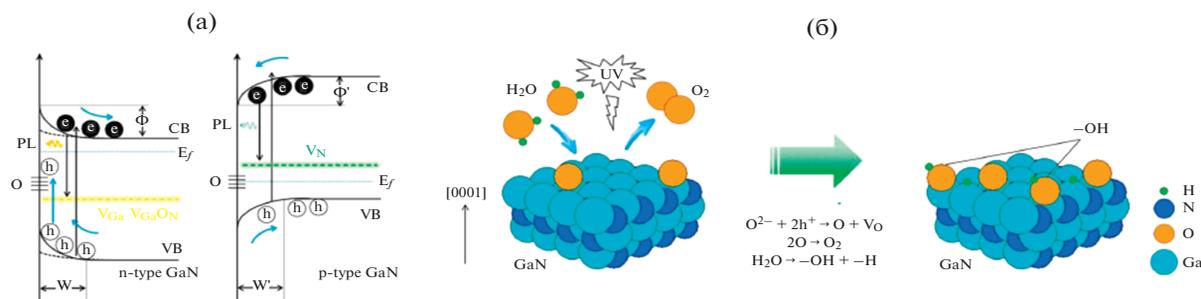


Рис. 19. (а) Схема изгиба зон вблизи поверхности GaN *n*- и *p*-типов. (б) Схема фотоиндуцированного гидрофильного перехода поверхности GaN *n*-типа. Взято из работы [80].

прежними, а изменяются только поверхностные свойства.

В отличие от методов модификации поверхности, химическая модификация самого материала, например, с помощью допирования или со-допирования металлами или неметаллами, изменяет не только химический состав поверхности, влияющий на тип поверхностных гидроксильных групп и адсорбированных молекул воды, но и его электронные свойства [13, 28, 29, 49, 80, 88, 89, 100–102, 115].

Показательные результаты по влиянию допирования материала на гидрофильность его поверхности представлены в работе [80]. Авторы исследовали смачиваемость покрытий из нитрида галлия *n*- и *p*-типов, нанесенных на сапфировую подложку. Было обнаружено, что УФ-облучение в течение 30 мин способствует гидрофиллизации только поверхности *n*-GaN (допированного кремнием): угол смачивания водой уменьшился с 61.3° до 8.5° . Гидрофильность поверхности *p*-GaN (допированного магнием) при облучении существенно не изменялась: начальный угол смачивания водой был равен 48.5° , а после облучения составил 46.4° .

Всестороннее изучение свойств покрытий показало, что за фотоиндуцированное изменение гидрофильности поверхности нитрида галлия ответственны кислородные вакансии, образующиеся при облучении благодаря присутствию примесных атомов кислорода. По сравнению с GaN *p*-типа, GaN *n*-типа содержит заметно большее количество примесей кислорода и характеризуется изгибом зон вверх вблизи поверхности, что способствует ее обогащению фотодырками, которые необходимы для образования анионных вакансий. На рис. 19 представлены предлагаемые авторами схемы, иллюстрирующие электронные процессы вблизи поверхности при возбуждении нитрида галлия *n*- и *p*-типов и механизм фотоиндуцированного перехода поверхности *n*-GaN в гидрофильное состояние.

На сегодняшний день определено, что механизм фотоиндуцированного гидрофильного перехода зависит от природы самого материала и типов существующих на поверхности активных центров. Однако из имеющихся в литературе экспериментальных результатов не ясно, какой тип фотоносителей, электроны или дырки, или их определенное соотношение на поверхности определяет кинетику процессов активации и дезактивации поверхностных центров, ответственных за фотоиндуцированное изменение гидрофильности и, соответственно, за направление фотоиндуцированного процесса. Что общего и чем различаются механизмы этих процессов на поверхности различных фотоактивных материалов? Этот вопрос до сих пор остается открытым.

Второй способ управления смачиваемостью поверхности с помощью света был сформулирован на основе предложенного нами механизма фотоиндуцированной конверсии гидрофильности поверхности фотоактивных материалов, описанного стадиями (24.1)–(24.5), и анализа кинетического выражения (25). Этот способ объединяет методы, с помощью которых можно изменить соотношение концентраций фотоносителей противоположных знаков n_1/n_2 (выражение (25)), определяющих изменение электронного состояния активных поверхностных центров в процессе облучения. Фотоиндуцированное изменение состояний поверхностных активных центров, ответственных за реструктуризацию гидратно-гидроксильного слоя на поверхности, изменяет величину свободной поверхностной энергии, и, как следствие, степень гидрофильности поверхности данного материала.

В результате химической модификации материала допированием одним или несколькими металлами/неметаллами, как уже было упомянуто, изменяется не только химический состав поверхности, но и электронные свойства материала благодаря созданию дефектных уровней определенного типа в запрещенной зоне или стабилизации собственных дефектов, что влияет на скорость

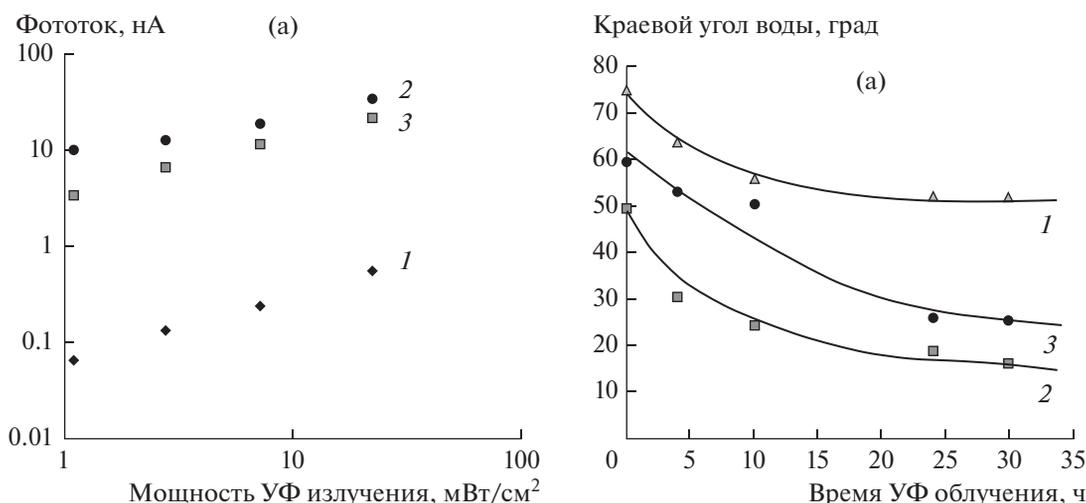


Рис. 20. Влияние допирования ниобием на свойства пленок диоксида титана, полученных магнетронным распылением при 250 Вт: 1 – исходная пленка TiO_2 , 2, 3 – пленки TiO_2 допированные Nb. (а) Зависимость фототока от мощности УФ-излучения. (б) Кинетика фотоиндуцированного изменения краевого угла воды на поверхности этих пленок (мощность УФ-излучения – 1.0 мВт/см²). Взято из работы [115].

электрон-дырочной рекомбинации и доминирующий тип носителей заряда [13, 88, 100, 103, 115–117]. В этом случае целесообразно исследовать фотоиндуцированные поверхностные процессы и электрофизические свойства материала в зависимости от концентрации допанта. Так, в работе [115] исследовали влияние допирования на электропроводимость и фотоиндуцированную гидрофильность пленок диоксида титана, полученных магнетронным распылением. Обнаружено, что допирование ионами ниобия приводит к значительному увеличению темнового тока и фототока, в то же время гидрофильность поверхности при облучении пленок УФ-светом в течение 30 ч значительно повышалась по сравнению с недопированным образцом (рис. 20, кривые 1 и 2). Вместе с тем, слишком высокая степень допирования приводит как к падению значений фототока, так и к уменьшению эффекта фотоиндуцированной гидрофилизации (рис. 20, кривая 3).

Полученные результаты подтверждают, что изменения гидрофильных и электрофизических свойств пленок TiO_2 в зависимости от степени допирования взаимосвязаны. Это объяснено образованием энергетических уровней примесных ионов ниобия в запрещенной зоне диоксида титана, способных выступать в роли ловушек носителей заряда и изменять положение уровня Ферми. Практическая значимость работы заключается в определении концентрации допанта (ниобия), необходимой для получения пленок TiO_2 с более высокой гидрофильностью, чем пленки чистого диоксида титана, нанесенные методом магнетронного распыления.

Использование допирования металлами и неметаллами оксидов металлов считается одним из способов улучшения свойств самоочищающихся покрытий за счет сенсбилизации материалов к видимому свету и повышения фотокаталитической активности в окислительных реакциях [11].

Исследование изменений гидрофильности электрода из фотоактивного материала, к которому приложен электрический потенциал, под действием облучения также зарекомендовало себя как метод, дающий ценную информацию о влиянии носителя заряда того или иного типа на смачиваемость поверхности и, тем самым, о механизме этого фотопроцесса [52, 113]. Этот способ был использован при изучении механизма фотоиндуцированной супергидрофильности поверхности электрода из диоксида титана [52]. Изменения гидрофильности поверхности пленочных TiO_2 -электродов при облучении УФ-светом в водном растворе были изучены в условиях управления прилагаемым потенциалом. При приложении к освещаемому электроду потенциала, равного потенциалу плоской зоны ($E_{fb} \approx -0.8 \text{ V}$), изменений в гидрофильности его поверхности не наблюдалось (рис. 21).

При анодных потенциалах, т.е. больших, чем потенциал плоской зоны, наблюдалась фотоиндуцированная гидрофилизация поверхности, и ее скорость возрастала с увеличением потенциала. Таким образом, кинетические параметры процесса для электрода из одного и того же материала можно успешно варьировать, изменяя значение прилагаемого потенциала.

Варьирование интенсивности действующего света является эффективным способом измене-

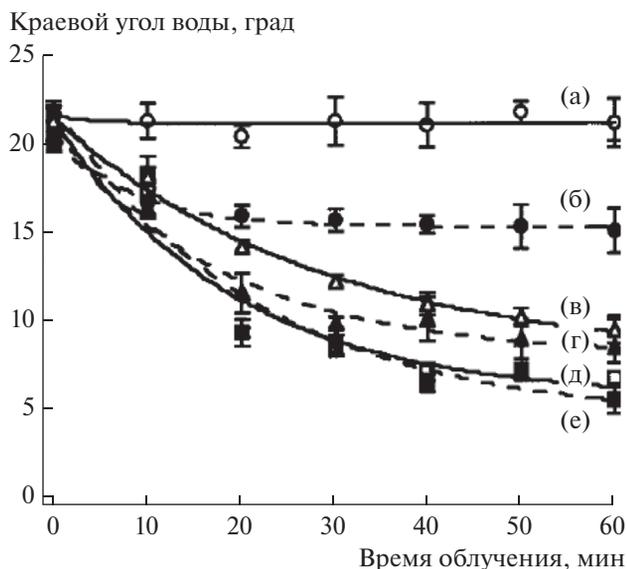


Рис. 21. Кинетические зависимости фотоиндуцированной гидрофиллизации поверхности TiO_2 -электрода при разном приложенном потенциале: (а) $-0,8$, (б) $-0,5$, (в) $-0,2$, (г) $+0,2$, (д) $+0,5$, (е) $+0,8$ В. Взято из работы [52].

ния концентрации фотогенерированных электронов и дырок и, следовательно, изменения скорости фотоиндуцированного процесса, в то время как изменение его спектрального состава приводит, в первую очередь, к изменению соотношения концентраций носителей обоих типов. Таким образом, можно изменить направление рассматриваемого поверхностного фотопроцесса. Способ варьирования спектрального состава действующего света продемонстрировал свою действенность в отношении изменения кинетических параметров фотоиндуцированного изменения гидрофильности поверхности оксидов титана, цинка и циркония [31, 49, 56, 79, 86–89]. Зависимости скорости исследуемых поверхностных процессов от интенсивности и спектрального состава излучения представлены и обсуждены для тонких пленок диоксида титана и оксида цинка выше (рис. 17 и 18) [31, 56, 79].

Влияние спектрального состава света на фотоиндуцированное изменение гидрофильности поверхности диоксида циркония было исследовано с использованием измерений контактного угла воды на поверхности пленки ZrO_2 , а также методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии люминесценции [86, 87]. Было обнаружено, что облучение покрытий из ZrO_2 в области собственного поглощения оксида (светом с длиной волны меньше 254 нм) приводит к переходу поверхности пленки ZrO_2 в супергидрофильное состояние (угол смачивания водой падает до значений меньших 5°). В то же

время облучение светом с длиной волны больше 254 нм, поглощаемым электронными дефектами в диоксиде циркония, переводит поверхность в более гидрофобное состояние. Кинетические кривые фотоиндуцированного изменения угла смачивания водой поверхности ZrO_2 для обоих случаев представлены на рис. 22а. Такое поведение было объяснено разницей в концентрации фотоэлектронов и фотодырок, которые участвуют в фотоиндуцированных поверхностных процессах (рис. 22б). По результатам исследования [86] сделан вывод, что именно поверхностные центры, захватывающие дырки, такие как поверхностные гидроксильные группы и адсорбированные молекулы воды, играют решающую роль в фотоиндуцированном переходе поверхности диоксида циркония в супергидрофильное состояние.

Обнаружена возможность обратимого и многократного изменения гидрофильности поверхности диоксида циркония при изменении спектрального состава действующего света (рис. 23) [87].

Этот эффект интересен с точки зрения практического применения, особенно, при использовании покрытий, нанесенных на обе стороны различных подложек. В случае кварцевой подложки облучение светом с $\lambda < 300$ нм приводит к супергидрофильности покрытий из ZrO_2 на обеих сторонах подложки, а в случае стеклянных подложек — только покрытия со стороны непосредственного действия света, а покрытие на обратной (необлучаемой) стороне становится менее гидрофильным (так называемый эффект дождевых капель). Эффект продемонстрирован на рис. 24.

Недавние исследования [106] показали, что создание слоистых гетероструктурных покрытий из полупроводниковых материалов, образующих гетеропереход II типа, можно эффективно использовать для управления смачиваемостью поверхности под действием света. Особенностью гетеропереходов II типа, или так называемых ступенчатых гетеропереходов, заключается в том, что вследствие локализации электронов и дырок по разные стороны его границы происходит разделение носителей заряда [118, 119]. Таким образом, в результате формирования гетероперехода типа II внешняя поверхность таких композитных покрытий может быть обогащена одним определенным типом носителей заряда, электронами или дырками, в зависимости от структуры гетероперехода и природы образующих его полупроводниковых материалов. Отметим, что подход, основанный на формировании гетеропереходов, широко применяется при проектировании фотоэлектрохимических и фотоэлектрических систем для повышения эффективности их работы [13, 120, 121]. Однако в литературе встречаются работы, в которых сочетание различных полупро-

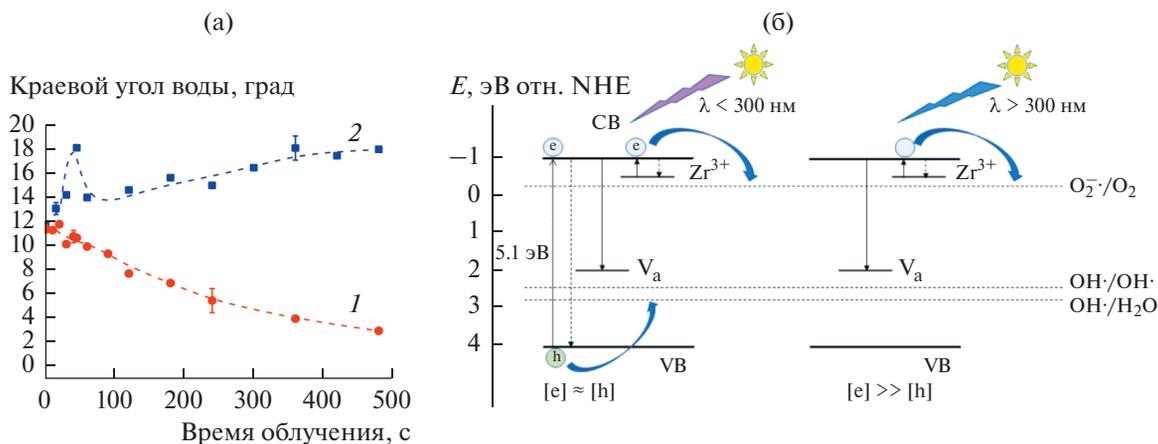


Рис. 22. (а) Кинетика фотоиндуцированного изменения угла смачивания водой поверхности ZrO₂ при ее облучения светом различного спектрального состава: 1 – λ < 300 нм, 2 – λ > 300 нм. Поверхность ZrO₂ предварительно выдерживали в воде с рН 5.5. (б) Схемы электронных процессов, протекающих при фотовозбуждении ZrO₂ в различных областях его поглощения – собственного (λ < 300 нм) и несобственного (λ > 300 нм). Взято из [87].

водниковых материалов при создании самоочищающихся покрытий используют и как способ улучшения способности материалов к самоочищению [11, 13, 98, 122–127]. Следует отметить, что речь идет, в первую очередь, о покрытиях на основе диоксида титана и о повышении фотокаталитической активности материалов в отношении окислительных процессов благодаря эффективному разделению зарядов и уменьшению электрон-

дырочной рекомбинации на поверхности. Например, Лиу и Миаучи исследовали смачиваемость пленки с сэндвич-структурой WO₃/ITO/CaFe₂O₄ и установили, что ее поверхность становится супергидрофильной при облучении видимым светом, что было приписано эффективному разделению зарядов в поверхностном слое WO₃ (рис. 25) [122]. Авторами был сделан вывод, что стратегия объединения полупроводниковых материалов открывает новые возможности для разработки супергидрофильных материалов.

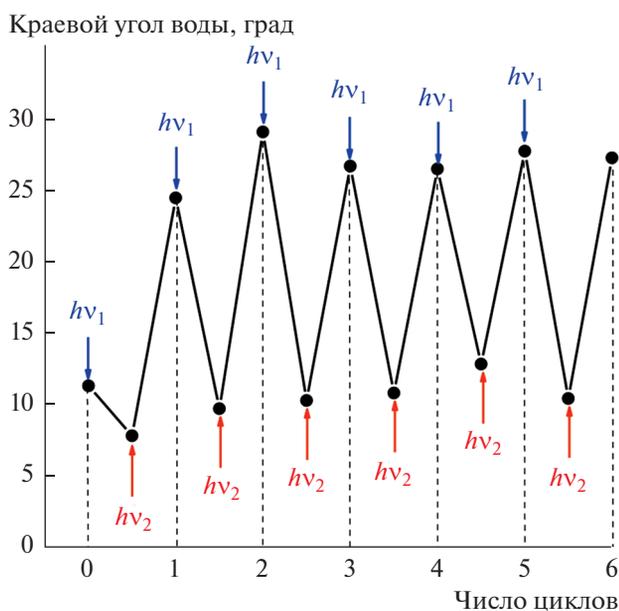


Рис. 23. Обратимое переключение между супергидрофильным ($\theta < 10^\circ$) и менее гидрофильным ($\theta > 25^\circ$) состояниями поверхности ZrO₂ путем изменения спектрального состава действующего света: $h\nu_1$ соответствует свету с $\lambda < 300$ нм, $h\nu_2$ – свету с $\lambda > 300$ нм. Взято из [87].

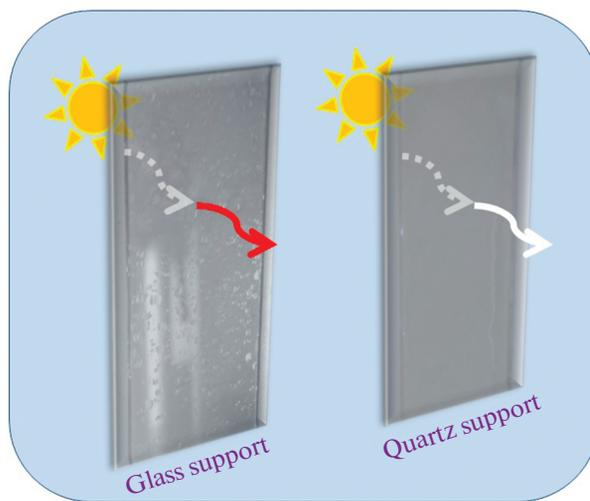


Рис. 24. Иллюстрация фотоиндуцированного гидрофильного поведения двусторонних покрытий ZrO₂ на стеклянной (слева) и кварцевой (справа) подложках. Белая стрелка означает прохождение полного солнечного света, красная стрелка – только видимой части солнечного света. Взято из [87].

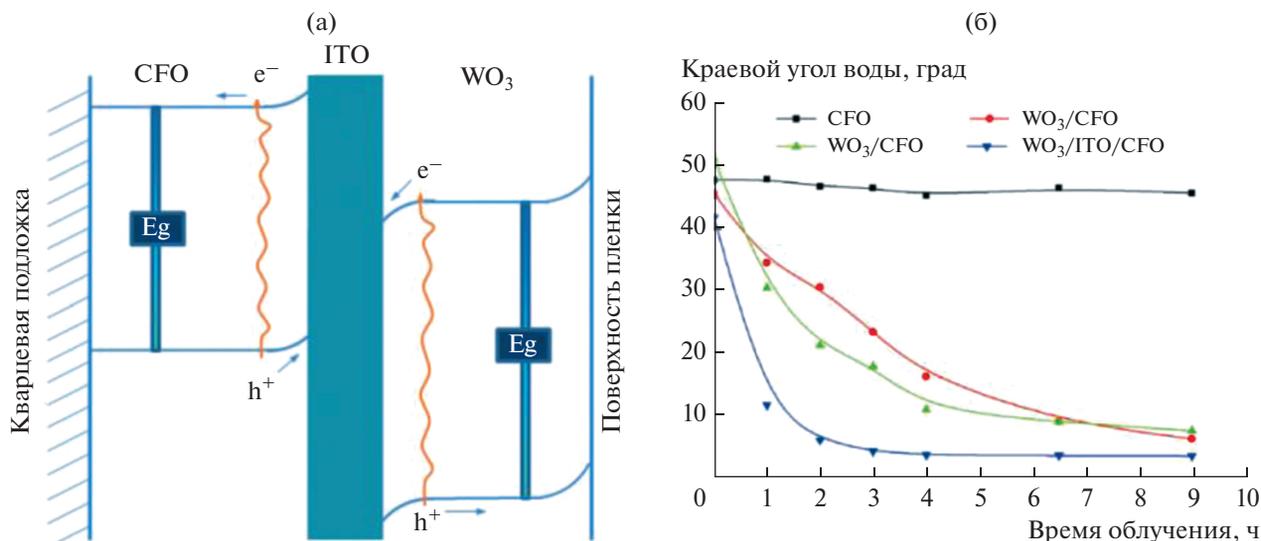


Рис. 25. (а) Схема электронных процессов, протекающих в структуре $\text{WO}_3/\text{ITO}/\text{CaFe}_2\text{O}_4$ (CFO). (б) Фотоиндуцированное изменение краевого угла воды на поверхности пленок CFO, WO_3 , WO_3/CFO и $\text{WO}_3/\text{ITO}/\text{CFO}$ при облучении видимым светом. Взято из работы [122].

Подход, основанный на создании гетероперехода II типа путем объединения полупроводниковых оксидов, был впервые целенаправленно использован для механистического изучения фотоиндуцированных изменений гидрофильности поверхности тонких пленок оксидов металлов в работе [106]. Было продемонстрировано, что состав и структура сэндвичевых покрытий $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ влияют на процесс фотоиндуцированного изменения гидрофильности поверхностей диоксида титана и цинка. На рис. 26а представлены кинетические кривые для случаев фотоиндуцированного изменения смачиваемости поверхности индивидуальных пленок TiO_2 и ZnO и пленок слоистого строения TiO_2/ZnO и ZnO/TiO_2 . Они наглядно демонстрируют, что кинетические параметры фотоиндуцированного изменения гидрофильности поверхности могут быть значительно изменены за счет создания гетероперехода между компонентами покрытия. Особенно заметно изменялось поведение поверхности пленки ZnO при “подкладывании” под нее слоя диоксида титана: фотовозбуждение системы приводило к переходу поверхности ZnO из менее гидрофильного состояния ($\theta \approx 20^\circ$) (рис. 26а, кривая 2) в высокогидрофильное ($\theta < 6^\circ$) (рис. 26а, кривая 4).

Согласно схеме фотоиндуцированного переноса заряда на гетеропереходе $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ (рис. 26б) и экспериментальным данным по измерению работы выхода, полученным в работе [106], сделано предположение, что обогащение поверхности ZnO фотоэлектронами, захваченными поверх-

ностными электронными центрами, приводит к увеличению гидрофильности поверхности оксида цинка. В то же время для поверхности TiO_2 ключевым фактором для супергидрофильного перехода, индуцированного УФ-излучением, является не концентрация определенного типа фотоносителей, а соотношение концентраций фотоносителей обоих типов (n_1/n_2), участвующих в активации и дезактивации гидрофильных участков поверхности (механизм (24) и выражение (25)).

Таким образом, предложенный подход, основанный на формировании гетероструктурных покрытий II типа, представляется многообещающим и продуктивным как для фундаментальных исследований фотоиндуцированной поверхностной гидрофильности, так и для создания самоочищающихся покрытий с контролируемой смачиваемостью. Интересным продолжением этих исследований может являться использование селективного фотовозбуждения отдельных компонентов гетероструктурной системы, что возможно реализовать при комбинации широкозонного полупроводникового материала с узкозонным полупроводником, например, комбинация оксидов титана или цинка с оксидами одно- и двухвалентной меди, сульфидом кадмия, оксидом вольфрама(VI) и другими. Эффективность разделения зарядов в таких системах уже продемонстрирована повышенной фотокаталитической и фотоэлектрохимической эффективностью в различных реакциях. [13, 120, 121, 128–130].

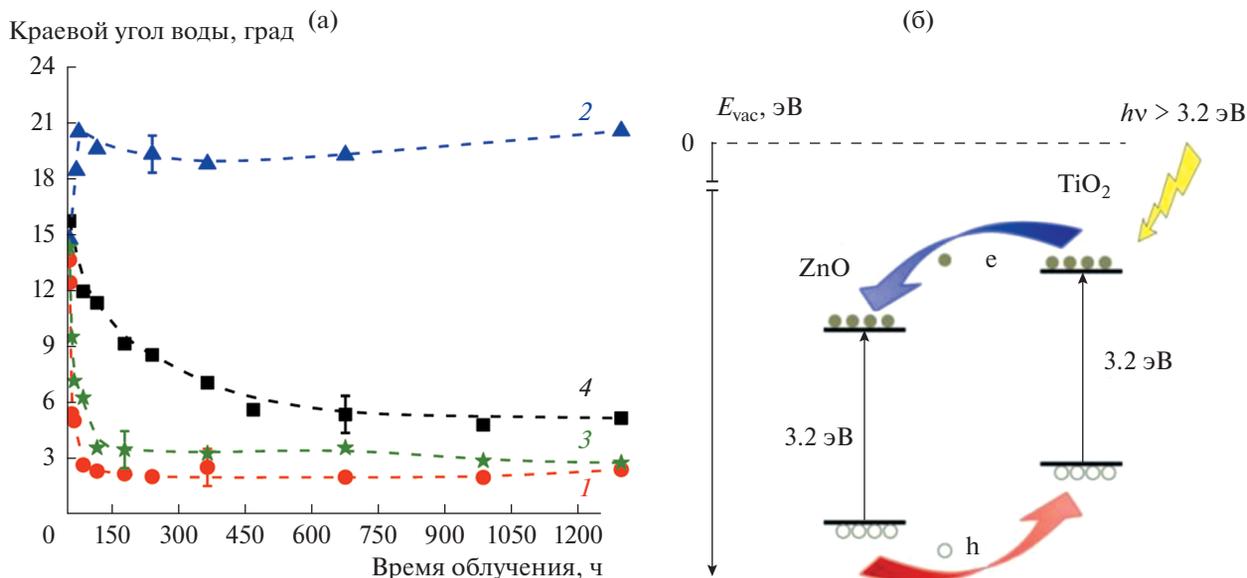


Рис. 26. (а) Кинетика фотоиндуцированного изменения краевого угла воды θ на поверхности тонких пленок TiO_2 (1), (2), TiO_2/ZnO (3), ZnO/TiO_2 (4). Погрешность измерения θ составляла $\pm 1.0^\circ$. (б) Схема фотоиндуцированного переноса заряда для гетероперехода TiO_2/ZnO . Взято из [106].

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ работ по исследованию фотоиндуцированного изменения гидрофильности поверхности тонких пленок оксидов металлов обобщает информацию, накопленную за период с момента открытия эффекта фотоиндуцированной супергидрофильности поверхности диоксида титана до настоящего времени. Очевидно, что количество прикладных работ, в которых предлагается все большее число разнообразных способов использования обнаруженного эффекта и разработки самоочищающихся материалов, значительно превышает число фундаментальных исследований данного фотостимулированного процесса. Это обусловлено, прежде всего, проблемами, связанными с установлением экспериментально и теоретически обоснованных связей между “микроскопическими” стадиями фотовозбуждения и локализации возбуждения на поверхности, влиянием возбужденного состояния поверхности на перестройку адсорбированного слоя, с одной стороны, и такими макроскопическими параметрами как поверхностная энергия и связанный с ней угол смачивания водой, с другой стороны.

На настоящий момент для фотоактивных материалов, поверхность которых свободна от органических загрязнений, гипотеза об электронном механизме с участием фотогенерированных носителей является наиболее адекватно объясняющей экспериментальные результаты по влиянию различных факторов на термодинамику и кинетику процесса фотоиндуцированной супергидро-

фильности. Электронные процессы на поверхности твердого тела при его фотовозбуждении способны изменить силу и тип взаимодействий активных поверхностных центров с адсорбированными молекулами воды, находящимися в непосредственном контакте с поверхностью. Дальнейшая реструктуризация гидратно-гидроксильного покрова в полислое воды приводит к изменению величины свободной поверхностной энергии и, как следствие, макроскопического свойства поверхности твердого тела — ее смачиваемости.

На параметры, характеризующие процесс фотоиндуцированного изменения гидрофильности поверхности, такие как начальная скорость изменения краевого угла и направление процесса и предельно достижимое гидрофильное состояние, наряду с химической и электронной природой фотоактивного материала существенное влияние оказывает и ряд других факторов. Среди них — кислотность поверхности, температура обработки, состав окружающей газовой атмосферы, интенсивность и спектральный состав действующего света и другие. Воздействие этих факторов обусловлено их влиянием либо на значение поверхностной энергии исходного покрытия, либо на изменение соотношения концентраций фотогенерированных носителей, участвующих в первичных электронных процессах при фотовозбуждении материала.

Достигнутое к настоящему времени понимание поверхностных процессов, происходящих на микроуровне (молекулярные процессы) и макро-

уровне (адгезия воды к поверхности твердого тела), позволило предложить разнообразные пути управления смачиваемостью поверхности фотоактивных материалов с помощью света. Одним из наиболее эффективных, на наш взгляд, является способ комбинирования фотоактивных материалов, например, двух полупроводников, образующих гетеропереход II типа, или полупроводника и металла. Такой подход представляется многообещающим и при механистических исследованиях процесса фотоиндуцированной гидрофильности, а именно для выяснения деталей механизмов микро- и макропроцессов на поверхности и определения взаимосвязи между ними.

На сегодняшний день диоксид титана остается основным объектом фундаментальных и прикладных исследований процесса фотоиндуцированной супергидрофильности. Однако использование в дальнейших исследованиях композитных покрытий позволит расширить круг самоочищающихся материалов и повысить эффективность их действия.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Экспериментальные результаты авторов, представленные в обзоре, получены в лаборатории СПбГУ «Фотоактивные нанокompозитные материалы» (Pure ID 51124539).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 19-13-50433 Экспансия.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang R., Hashimoto K., Fujishima A., Chikuni M. et al. // *Nature*. 1997. V. 388. P. 431.
2. Wang R., Hashimoto K., Fujishima A. et al. // *Adv. Mater.* 1998. V. 10. P. 135.
3. Tadanaga K., Morinaga J., Matsuda A., Minami T. // *Chem. Mater.* 2000. V. 12. P. 590.
4. Tadanaga K., Morinaga J., Minami T. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2000. V. 19. P. 211.
5. Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A. // *Electrochim. Acta*. 2000. V. 45. P. 4683.
6. Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A. // *J. Photochem. Photobiol. C*. 2000. V. 1. P. 1.
7. Hattori A., Kawahara T., Uemoto T. et al. // *J. Colloid Interface Sci.* 2000. V. 232. P. 410.
8. Gao S.J., Shi Z., Zhang W.B. et al. // *ACS Nano*. 2014. V. 8. P. 6344.
9. Sawai Y., Nishimoto S., Kameshima Y. et al. // *Langmuir*. 2013. V. 29. P. 6784.
10. Hashimoto K., Irie H., Fujishima A. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2005. V. 44. P. 8269.
11. Zhang L., Dillert R., Bahnemann D., Vormoo M. // *Energy Environ. Sci.* 2012. V. 5. P. 7491.
12. Midtdal K., Jelle B.P. // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 2013. V. 109. P. 126.
13. Banerjee S., Dionysiou D.D., Pillai S.C. // *Appl. Catal. B*. 2015. V. 176–177. P. 396.
14. Bhushan B., Jung Y.C. // *Prog. Mater. Sci.* 2011. V. 56. P. 1.
15. Gao X., Guo Z. // *J. Bionic Eng.* 2017. V. 14. P. 401.
16. Шукун Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия: учебник для бакалавров. М.: Издательство Юрайт, 2014.
17. Young T. // *Philos. Trans. Royal Soc.* 1805. V. 95. P. 65.
18. Hondros E.D. // *J. Mater. Sci.* 2005. V. 40. P. 2119.
19. Della Volpe C., Maniglio D., Brugnara M. et al. // *J. Colloid Interface Sci.* 2004. V. 271. P. 434.
20. Fowkes F.M. // *J. Phys. Chem.* 1962. V. 66. P. 382.
21. Good R.J., van Oss C.J. // *Modern Approaches to Wettability* / Ed. by Schrader M.E., Loeb G.I. Boston: Springer, 1992. P. 27.
22. van Oss C.J. // *Colloids Surf. A*. 1993. V. 78. P. 1.
23. Lee L.-H. // *Langmuir*. 1996. V. 12. P. 1681.
24. Żenkiewicz M. // *Polym. Test*. 2007. V. 26. P. 14.
25. <https://www.biolinscientific.com/measurements/surface-free-energy>.
26. Law K.-Y. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. V. 5. P. 686.
27. Sakai N., Fujishima A., Watanabe T., Hashimoto K. // *J. Phys. Chem. B*. 2003. V. 107. P. 1028.
28. Irie H., Washizuka S., Yoshino N., Hashimoto K. // *Chem. Commun.* 2003. P. 1298.
29. Irie H., Washizuka S., Hashimoto K. // *Thin Solid Films*. 2006. V. 510. P. 21.
30. Simonsen M.E., Li Z., Søgaard E.G. // *Appl. Surf. Sci.* 2009. V. 255. P. 8054.
31. Emeline A.V., Rudakova A.V., Sakai M. et al. // *J. Phys. Chem. C*. 2013. V. 117. P. 12086.
32. Seki K., Tachiya M. // *J. Phys. Chem. B*. 2004. V. 108. P. 4806.
33. Lee F.K., Andreatta G., Benattar J.-J. // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 90. 181928.
34. Mills A., Crow M. // *Int. J. Photoenergy*. 2008. V. 2008. 470670.
35. Foran P.S., Boxall C., Denison K.R. // *Langmuir*. 2012. V. 28. P. 17647.
36. Kawasaki S., Holmström E., Takahashi R. et al. // *J. Phys. Chem. C*. 2017. V. 121. P. 2268.
37. Watanabe T., Fukayama S., Miyauchi M. et al. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2000. V. 19. P. 71.
38. Yu J., Zhao X. // *Mater. Res. Bull.* 2000. V. 35. P. 1293.
39. Рудакова А.В., Опарищева У.Г., Гришина А.Е. и др. // *Фундаментальные исследования*. 2013. С. 1959.
40. White J.M., Szanyi J., Henderson M.A. // *J. Phys. Chem. B*. 2003. V. 107. P. 9029.
41. Mezheny S., Maksymovych P., Thompson T.L. et al. // *Chem. Phys. Lett.* 2003. V. 369. P. 152.

42. Zubkov T., Stahl D., Thompson T.L. et al. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 15454.
43. Thompson T.L., Yates J.T. // Chem. Rev. 2006. V. 106. P. 4428.
44. Ohtsu N., Masahashi N., Mizukoshi Y., Wagatsuma K. // Langmuir. 2009. V. 25. P. 11586.
45. Miyauchi M., Nakajima A., Fujishima A. et al. // Chem. Mater. 2000. V. 12. P. 3.
46. Miyauchi M., Nakajima A., Watanabe T., Hashimoto K. // Chem. Mater. 2002. V. 14. P. 2812.
47. Hennessy D.C., Pierce M., Chang K.-C. et al. // Electrochim. Acta. 2008. V. 53. P. 6173.
48. Balajka J., Hines M.A., De Benedetti W.J.I. et al. // Science. 2018. V. 361. P. 786.
49. Yan X., Abe R., Ohno T. et al. // Thin Solid Films. 2008. V. 516. P. 5872.
50. Takeuchi M., Sakamoto K., Marta G. et al. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 15422.
51. Bulanin K.M., Bahnemann D.W., Rudakova A.V. // Rev. Sci. Instrum. 2019. V. 90. 105113.
52. Sakai N., Fujishima A., Watanabe T., Hashimoto K. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 3023.
53. Emeline A.V., Rudakova A.V., Ryabchuk V.K., Serpone N. // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 10906.
54. Emeline A.V., Kuzmin G.N., Purevdorj D. et al. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 2989.
55. Emeline A.V., Ryabchuk V.K., Serpone N. // J. Photochem Photobiol. A. 2000. V. 133. P. 89.
56. Rudakova A.V., Oparicheva U.G., Grishina A.E. et al. // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. P. 9824.
57. Wang R., Sakai N., Fujishima A. et al. // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. P. 2188.
58. Sun R.-D., Nakajima A., Fujishima A. et al. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 1984.
59. Fujishima A., Zhang X. // C. R. Chim. 2006. V. 9. P. 750.
60. Fujishima A., Zhang X., Tryk D.A. // Surf. Sci. Rep. 2008. V. 63. P. 515.
61. Szczepankiewicz S.H., Colussi A.J., Hoffmann M.R. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 9842.
62. Szczepankiewicz S.H., Moss J.A., Hoffmann M.R. // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 7654.
63. Spagnol V., Cachet H., Baroux B., Sutter E. // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 3793.
64. Schneider J., Matsuoka M., Takeuchi M. et al. // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 9919.
65. Shibata T., Irie H., Hashimoto K. // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 10696.
66. Kamisaka H., Yamashita K. // Proc. SPIE. 2006. V. 6340. 634004.
67. Takeuchi M., Martra G., Coluccia S., Anpo M. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 7387.
68. Takeuchi M., Bertinetti L., Martra G. et al. // Appl. Catal. A. 2006. V. 307. P. 13.
69. Takeuchi M., Martra G., Coluccia S., Anpo M. // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 9811.
70. Di Valentin C., Tilocca A., Selloni A. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 9895.
71. Kevorkyants R., Rudakova A.V., Chizhov Y.V., Bulanin K.M. // Chem. Phys. Lett. 2016. V. 662. P. 97.
72. Soria J., Sanz J., Sobrados I. et al. // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 10590.
73. Nosaka A.Y., Kojima E., Fujiwara T. et al. // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 12042.
74. Uosaki K., Yano T., Nihonyanagi S. // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. P. 19086.
75. Nosaka A.Y., Fujiwara T., Yagi H. et al. // Chem. Lett. 2002. V. 3. P. 420.
76. Nakamura R., Ueda K., Sato S. // Langmuir. 2001. V. 17. P. 2298.
77. Liu B., Wen L., Zhao X. // Appl. Surf. Sci. 2008. V. 255. P. 2752.
78. Emeline A.V., Rudakova A.V., Oparicheva U.G. // Proc. of 4th Int. Conf. on Semiconductor Photochemistry (SP4). Prague, 2013. P. KL6-44.
79. Rudakova A.V., Oparicheva U.G., Grishina A.E. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2016. V. 466. P. 452.
80. Jia R., Zhao D., Zhang L. et al. // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. P. 24818.
81. Honjo Y., Furuya M., Takamasa T., Okamoto K. // Proc. 16th Int. Conf. on Nuclear Engineering (ICONE16). Orlando, 2008. P. 353.
82. Sakai N., Fukuda K., Shibata T. et al. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 6198.
83. Egerton T.A., King C.J. // JOCCA. 1979. V. 62. P. 386.
84. Okamoto K., Yamamoto Y., Tanaka H., Itaya A. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1985. V. 58. P. 2023.
85. D'Oliveira J.-C., Al-Sayyed G., Pichat P. // Environ. Sci. Technol. 1990. V. 24. P. 990.
86. Rudakova A.V., Maevskaya M.V., Emeline A.V., Bahnemann D.W. // Sci. Rep. 2016. V. 6. 34285.
87. Rudakova A.V., Emeline A.V., Bulanin K.M. et al. // J. Photochem. Photobiol. A. 2018. V. 367. P. 397.
88. Zeng R.-J., Pang Q., Lin Z.-H. et al. // Chinese J. Inorg. Chem. 2003. V. 19. P. 678.
89. Nishijima K., Naiton H., Tsubota T., Ohno T. // J. Ceram. Soc. Jpn. 2007. V. 115. P. 310.
90. Emeline A.V., Salinaro A., Serpone N. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 11202.
91. Emeline A.V., Smirnova L.G., Kuzmin G.N. et al. // J. Photochem. Photobiol. A. 2002. V. 148. P. 97.
92. Yamagishi M., Kuriki S., Song P.K., Shigesato Y. // Thin Solid Films. 2003. V. 442. P. 227.
93. Miyauchi M., Shimai A., Tsuru Y. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 13307.
94. Katsumata K., Okayasu Y., Matsushita N., Okada K. // Chem. Lett. 2013. V. 42. P. 618.
95. Watanabe T., Nakajima A., Wang R. et al. // Thin Solid Films. 1999. V. 351. P. 260.
96. Nakajima A., Koizumi S., Watanabe T., Hashimoto K. // J. Photochem. Photobiol. A. 2001. V. 146. P. 129.
97. Song P.K., Yamagishi M., Odaka H., Shigesato Y. // Jpn. J. Appl. Phys. 2003. V. 42. P. L1529.
98. Katayama M., Miyakawa T., Ohsawa T. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 2007. V. 46. P. L562.
99. Zhuang J., Weng S., Dai W. et al. // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 25354.

100. Yu J., Zhou M., Yu H. et al. // Mater. Chem. Phys. 2006. V. 95. P. 193.
101. Kaleji B.K., Hosseinabadi N. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2014. V. 69. P. 412.
102. Dai W.-X., Wang X.-X., Fu X.-Z. et al. // Acta Phys-Chim. Sin. 2005. V. 21. P. 1274.
103. Talinungsang, Purkayastha D.D., Krishna M.G. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 447. P. 724.
104. Рябчук В.К., Емелин А.В. Нанопотоника гетерогенных систем. Учебное пособие. СПб.: СПбГУ, 2007.
105. Serpone N. // Catalysts. 2018. V. 8. P. 553.
106. Rudakova A.V., Emeline A.V., Bahnemann D.W. // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. P. 8884.
107. Shtarev D.S., Shtareva A.V., Kevorkyants R. et al. // J. Mater. Chem. C. 2020. V. 8. P. 3509.
108. Lee H.Y., Park Y.H., Ko K.H. // Langmuir. 2000. V. 16. P. 7289.
109. Tseng Y.-H., Kuo C.-S., Huang C.-H. et al. // Micro Nano Lett. 2010. V. 5. P. 81.
110. Tang J., Quan H., Ye J. // Chem. Mater. 2007. V. 19. P. 116.
111. Lahann J., Mitragotri S., Tran T.-N. et al. // Science. 2003. V. 299. P. 371.
112. Sakai N., Wang R., Fujishima A. et al. // Langmuir. 1998. V. 14. P. 5918.
113. Gras S.L., Mahmud T., Rosengarten G. et al. // ChemPhysChem. 2007. V. 8. P. 2036.
114. Kamei M., Mitsuhashi T. // Surf. Sci. 2000. V. 463. P. L609.
115. Nakamura M., Aoki T., Hatanaka Y. // Vacuum. 2000. V. 59. P. 506.
116. Purkayastha D.D., Brahma R., Krishna M.G., Madhurima V. // Bull. Mater. Sci. 2015. V. 38. P. 203.
117. Liu Z., Wang Y., Peng X. et al. // Sci. Technol. Adv. Mater. 2012. V. 13. 025001.
118. Esaki L. // IEEE J. Quantum Electron. 1986. V. QE-22. P. 1611.
119. Rana F. Lecture Course on Semiconductor Optoelectronics / Cornell University. <https://courses.cit.cornell.edu/ece533/Lectures/handout2.pdf>.
120. Wang Z., Wu W., Xu Q. et al. // Nano Energy. 2017. V. 38. P. 518.
121. Ivanov S.A., Piryatinski A., Nanda J. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. P. 11708.
122. Liu Z., Miyauchi M. // Chem. Commun. 2009. P. 2002.
123. Balachandran S., Prakash N., Thirumalai K. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53. P. 8346.
124. Hwang Y.K., Patil K.R., Kim H.-K. et al. // Bull. Korean Chem. Soc. 2005. V. 26. P. 1515.
125. Qureshi U., Manning T.D., Parkin I.P. // J. Mater. Chem. 2004. V. 14. P. 1190.
126. Kim H.-M., Kim D., Kim B. // Surf. Coat. Technol. 2015. V. 271. P. 18.
127. Miyauchi M., Nakajima A., Hashimoto K., Watanabe T. // Adv. Mater. 2000. V. 12. P. 1923.
128. Serpone N., Maruthamuthu P., Pichat P. et al. // J. Photochem. Photobiol. A. 1995. V. 85. P. 247.
129. Low J., Yu J., Jaroniec M. et al. // Adv. Mater. 2017. 1601694.
130. Serpone N., Emeline A.V. // J. Phys. Chem. Lett. 2012. V. 3. P. 673.

УДК 541.64

КРИОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ. 54. ГИБРИДНЫЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ КРИОГЕЛИ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА, НАПОЛНЕННЫЕ ОБРАЗУЮЩИМСЯ *IN SITU* КРЕМНЕЗЕМОМ

© 2021 г. И. В. Бакеева¹, А. В. Докторова¹, Л. Г. Дамшкалн², В. И. Лозинский², *

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
"МИРЭА - Российский технологический университет",

Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,
просп. Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 27.07.2020 г.

После доработки 10.08.2020 г.

Принята к публикации 17.08.2020 г.

Макропористые упруговязкие криогели поливинилового спирта (ПВС) образуются в результате криогенной обработки (замораживание/выдерживание в замороженном состоянии/оттаивание) концентрированных растворов этого полимера. Такие материалы представляют значительный научный и прикладной интерес. То же самое относится и к различным комплексным и композиционным криогелям ПВС, содержащим, соответственно, растворимые и нерастворимые (наполнители) добавки. В данной работе получен и исследован новый тип органо-неорганических гибридных криогелей ПВС, содержащих кремнеземные компоненты. Эти гибридные криогели образовывались в результате реакции силиката натрия с соляной кислотой, вводимых в водный раствор ПВС непосредственно перед его криогенной обработкой, т.е. когда трансформация неорганических компонентов происходила одновременно с криотропным гелеобразованием ПВС. Установлено, что физико-механические свойства полученных образцов, их теплостойкость и макропористая морфология зависят от концентрации неорганических добавок и температурных условий криогенного процесса. При этом выявлено существенное влияние образующегося NaCl, а также дополнительно поляризованных водородных связей между ОН-группами ПВС и силанольными группами образующихся *in situ* поли/олигокремниевых кислот на характеристики формирующихся в результате гибридных криогелей.

DOI: 10.31857/S002329122101002X

ВВЕДЕНИЕ

Разнообразные композиционные (наполненные) гидрогели представляют значительный научный и прикладной интерес [1]. Среди этих материалов известны композиты на основе так называемых криогелей поливинилового спирта (ПВС) [2], которые благодаря своим довольно уникальным свойствам привлекают значительное внимание и востребованы в различных областях. В частности, к таковым относятся медицина [2–16], биотехнология [2, 17–26], материаловедение [2, 16, 27–31], технологии охраны окружающей среды [32, 33], строительная инженерия в районах вечной мерзлоты [2, 34–36], технология топлив [37] и др.

Собственно криогели ПВС – это нековалентные (физические) гели, образующиеся при крио-

генной обработке (замораживание/выдерживание в замороженном состоянии/размораживание) концентрированных растворов данного полимера (см., например, обзоры [2, 3, 6, 38–41]). Ключевой морфологической особенностью всех криогелей ПВС является их макропористость, возникающая в результате образования поликристаллов замерзшего растворителя и последующего их оттаивания. Физико-химические свойства и макропористая структура таких криогелей зависят от множества факторов, к которым относятся молекулярные характеристики используемого полимера, его концентрация в исходном растворе и условия криогенной обработки [2, 3, 6, 27, 38, 42–47].

В свою очередь, наличие различных наполнителей и их концентрация влияют на соотношение

свойств и структуры соответствующих уже композитных криогелей ПВС (ККГПВС). Особенно это касается фазового состояния наполнителей, т.е. являются ли они твердыми частицами, мягкими гелеобразными частицами (например, микробными клетками или гранулами другого геля), каплями несмешивающихся жидкостей, пузырьками газа. Соответствующие ККГПВС неоднократно описаны в экспериментальных работах и различных патентах, но, насколько нам известно, информативных научных обзоров, посвященных именно ККГПВС, пока что нет.

В принципе, имеются три пути формирования наполненных криогелей ПВС [48].

1. Суспендирование дисперсного наполнителя в растворе ПВС с последующим замораживанием—оттаиванием этой системы, что приводит к получению целевого ККГПВС.

2. Приготовление исходного раствора, содержащего ПВС вместе с соответствующим растворимым предшественником “будущего” наполнителя, затем добавление агента, способного вызвать образование наполнителя, и далее быстрое замораживание смеси с целью обеспечения условий криотропного гелеобразования ПВС с одновременным формированием дискретной фазы наполнителя.

3. Приготовление исходного раствора, содержащего ПВС и соответствующий растворимый предшественник “будущего” наполнителя, криогенное структурирование такого смешанного раствора с последующей обработкой полученного криогеля агентом, способным диффундировать в пористую матрицу и тем самым вызывать образование дискретной фазы наполнителя внутри непрерывной фазы уже сформированного комплексного криогеля.

Известны публикации, описывающие получение, свойства и примеры использования различных ККГПВС, содержащих наполнители кремнеземного типа (см., например, [49–53]). Подобные органо-неорганические материалы относятся к так называемым гибридным системам [54], состоящим из органических макромолекул и неорганических включений, сохраняющих как свои собственные свойства, так и проявляющих синергетические эффекты, придающие композиту новые характеристики.

Первые два из указанных выше подходов были использованы ранее для получения ККГПВС, наполненных частицами кремнезема различного размера (включая наночастицы) и формы. Понятно, что наиболее простым является вариант 1, т.е. диспергирование наполнителя в растворе ПВС с последующим замораживанием—оттаиванием суспензии. Например, такая схема применялась при формировании образцов для изучения влияния размера пор частиц кремнезема [49] или

гидрофильности/гидрофобности наполнителя [50] на физико-механические свойства соответствующих композитов. Этот же подход был реализован при получении композитных микросфер, способных функционировать в качестве систем контролируемого высвобождения лекарственных средств [51].

Вариант 2, т.е. криотропное гелеобразование ПВС параллельно с формированием дискретной фазы наполнителя трансформацией растворенного предшественника в нерастворимые включения, также применялся для создания кремнеземсодержащих ККГПВС. В этом случае алкоксисиланы, например тетраметоксисилан (ТМОС) [52] или метилтриметоксисилан [53], вводили в водный раствор ПВС, смесь быстро замораживали, и гидролитическая поликонденсация алкоксисилана (золь—гель процесс) [55] происходила в основном в замороженной системе одновременно с криотропным гелеобразованием ПВС. Полученные после размораживания композиты оказались значительно более жесткими и термостойкими по сравнению с ненаполненными криогелями при той же концентрации ПВС. В целом считается, что подобные кремнеземсодержащие ККГПВС перспективны для биомедицинского применения, например для получения искусственных хрящей, разработки систем доставки лекарств, создания биосенсоров медицинского назначения [53].

Однако в ходе реакций гидролитической поликонденсации высвобождается соответствующий спирт, токсичный метанол в случае ТМОС, поэтому требуется очень тщательная промывка полученных композитных криогелей, если предполагается их биомедицинское использование. В этой связи наше внимание было обращено на поиск способов получения SiO_2 -содержащих криогелей ПВС также с использованием золь—гель технологии, но без предшественников, служащих источником опасного спирта. Поиск путей решения этой проблемы и являлся целью данного исследования. Для этого мы использовали такой чрезвычайно простой неорганический предшественник кремнезема, как водно-щелочной раствор силиката натрия (т.е. “жидкое стекло”), индуцируемое подкислением превращение которого в кремнезем должно было происходить одновременно с криотропным гелеобразованием ПВС. Ранее не сообщалось о получении и исследовании подобных гибридных криогелей ПВС с использованием подхода, основанного на проведении криотропного гелеобразования ПВС параллельно с генерацией *in situ* кремнеземных наполнителей, формирующихся из указанных выше предшественников, т.е. $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{HCl}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие вещества: ПВС с молекулярной массой ≈ 86 кДа и степенью деацетилирования 100% (Acros Organics, США), силикагель LS-5/40 (Chemapol, Чехословакия), гидроксид натрия марки “ч.” (Lachema, Чехословакия), краситель Конго красный (Aldrich, США), 6 н. соляная кислота (фиксанал), хлорид натрия (“х. ч.”), желатин (марки “фото”), фенол (“ч. д. а.”) и глицерин (“ч. д. а.”) (все – производства Реахим, РФ).

Исходные растворы применявшихся в работе компонентов в деионизированной воде получали следующим образом.

Водные растворы ПВС готовили, как описано ранее [45]. Известное количество сухого полимера суспендировали в необходимом объеме воды. Смесь выдерживали в течение ночи при комнатной температуре для набухания ПВС. Затем суспензию нагревали на кипящей водяной бане при перемешивании до полного растворения ПВС. Образцы взвешивали до и после нагревания, количество выпаренной воды компенсировали. Полученный таким образом раствор (далее обозначается как I_{sol}) фильтровали через полиамидную сетку и термостатировали при 20°C в течение 30 мин перед смешиванием с другими компонентами, когда это требовалось.

Щелочной раствор силиката натрия (II_{sol}) получали растворением сухого силикагеля в 5 н. водном растворе гидроксида натрия; компоненты смешивали в мольном соотношении $\text{NaOH} : \text{SiO}_2 = 2 : 1$.

Формирование ненаполненных и композитных криогелей ПВС, а также кремнеземных препаратов, проводили следующим образом.

Обычные, т.е. ненаполненные криогели ПВС (I_{np}) получали согласно ранее описанной методике [45, 52]. Для этого раствор ПВС (I_{sol}) с концентрацией 93.6 г/л заливали в формы, замораживали при -20°C в течение 12 ч в камере программируемого ультракриостата FR 45 NP (Julabo, Германия) и затем размораживали, нагревая со скоростью 0.03 град/мин, которая задавалась микропроцессором криостата. Общая продолжительность процессов замораживания–оттаивания – 36 ч.

Для получения ККГПВС, наполненных готовым кремнеземом, частицы сухого силикагеля LS-5/40 диспергировали в растворе полимера (I_{sol}) из расчета 0.06, 0.12, 0.18 либо 0.24 моля SiO_2 на 1 основно-моль звеньев полимера (1 моль OH -групп), суспензии заливали в формы и подвергали криогенной обработке. Сформированные таким способом композитные криогели далее обозначаются как $I + LS$.

При синтезе дисперсного кремнезема щелочной раствор Na_2SiO_3 (т.е. II_{sol}) и 6 н. раствор HCl быстро смешивали (при эквимольном соотношении Na^+ -ионов и HCl) и сразу помещали в камеру криостата для замораживания–оттаивания в тех же условиях, что и при формировании криогелей, либо инкубировали при комнатной температуре в течение аналогичного времени. Ниже дисперсия кремнезема, полученная в криогенных условиях, обозначается как II_{cryo} , а дисперсия, полученная при комнатной температуре, – как II_{room} .

Для формирования ККГПВС, содержащих частицы кремнезема, водные дисперсии II_{cryo} или II_{room} смешивали с раствором ПВС I_{sol} необходимой концентрации и добавляли, когда это требовалось, такое количество воды, чтобы получить соотношение 0.06, 0.12, 0.18 и 0.24 моля SiO_2 на 1 моль OH -групп полимера. При этом концентрация ПВС в дисперсионной среде таких систем поддерживалась равной 93.6 г/л. Затем их дозировали в формы и подвергали криогенной обработке. Получаемые таким способом ККГПВС далее обозначаются как $I + II_{cryo}$ и $I + II_{room}$ соответственно.

Криогели, содержащие NaCl , формировали, используя методику, описанную ранее [56]; мольное отношение $\text{NaCl} : \text{OH}_{\text{PVA}}$ варьировали в диапазоне 0.04–0.24. Эти криогели обозначены как $I + \text{NaCl}$.

Основным объектом данного исследования были ККГПВС, формируемые совмещением процессов криотропного гелеобразования ПВС и генерирования кремнеземных компонентов реакцией силиката натрия с кислотой. С этой целью раствор ПВС (I_{sol}) требуемой концентрации смешивали со щелочным раствором силиката натрия (II_{sol}) в соотношениях 0.06, 0.12, 0.18 и 0.24 моля силикат-анионов (а значит, и атомов Si) на 1 моль OH -групп ПВС. Затем быстро добавляли 6 н. HCl в количестве, эквимольном содержанию Na^+ -ионов в растворе II_{sol} , а также, когда требовалось, необходимое количество воды для достижения концентрации ПВС, равной 93.6 г/л. Последующая криогенная обработка таких композиций приводила к получению гибридных органо-неорганических криогелей, в дальнейшем обозначаемых как III_{hybr} .

Для оценки физико-механических показателей полученных криогелей их формовали в разборных дюралюминиевых контейнерах с внутренним диаметром 15 мм и высотой 10 мм [52, 56], а затем измеряли кажущийся мгновенный модуль сдвига (G_0), характеризующий упругие свойства материала, и модуль сдвига при 30-минутном нагружении (G_{30}), отражающий пластическое поведение материала [45, 46, 62]. Эксперименты проводили с помощью динамометрических весов

Каргина–Соголовой при нагрузке 4.905×10^{-3} Н с использованием методики пенетрации в гель сферического индентора [42].

Теплостойкость криогелей оценивали путем измерения температуры их плавления (T_f) известным методом [45, 46]. Для этого образцы объемом 5 мл готовили в прозрачных полиэтиленовых пробирках с внутренним диаметром 1 см, на дно каждой пробирки помещали шарик из нержавеющей стали диаметром 3.5 мм и массой $0.275 \pm \pm 0.005$ г. После завершения процесса криоструктурирования плотно закрытую пробирку с криогелем помещали вверх дном в водяную баню, снабженную мешалкой. Баню нагревали со скоростью примерно 0.4 град./мин. Температура, при которой шарик, проходя через слой плавящегося геля, падал на пробку пробирки, принималась за T_f образца.

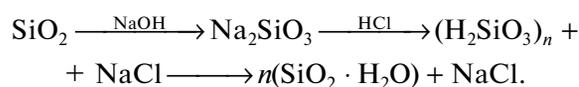
Модули сдвига криогелей, а также температуры их плавления, измеряли для четырех параллельных образцов; независимые эксперименты проводились в 3–5 повторах; полученные результаты усредняли.

Макропористую морфологию криогелей изучали с помощью оптического микроскопа Eclipse 55i (Nikon, Япония), оснащенного системой цифровой регистрации изображений. Тонкие (~10 мкм) срезы соответствующих образцов в соответствии с ранее описанной методикой [37, 45, 46, 48, 52] готовили с использованием криомикротомы SM-1900 (Leica, Германия) в направлении, перпендикулярном оси цилиндра, а затем контрастировали красителем Конго красный, герметизировали в фиксирующую среду и хранили в закрытом контейнере при 4°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав исходных и получаемых образцов

Как указано во введении, целевыми объектами данного исследования являлись гибридные органо-неорганические композиты, представляющие собой макропористые криогели ПВС, наполненные синтезированным *in situ* кремнеземом. С этой целью золь–гель процессы, включавшие превращение щелочного раствора силиката натрия в кремниевую кислоту (точнее, поли/олигокремниевые кислоты [57]) и, далее, в кремнезем, проводились параллельно с криотропным гелеобразованием ПВС в замороженных многокомпонентных системах (см. Экспериментальную часть). Последовательность известных химических реакций, протекающих в ходе трансформации указанных выше неорганических соединений, выглядит следующим образом [57]:



Следовательно, целевые гибридные криогели, т.е. III_{hybr} , должны содержать следующий набор химических веществ: воду, ПВС, кремнезем и хлорид натрия. Предварительные эксперименты показали, что криогели этого типа можно получить при мольном соотношении Si-содержащих добавок и мономерных звеньев ПВС, т.е. его ОН-групп, не превышающем 0.25, т.к. при большем исходном содержании Na_2SiO_3 полимер частично коагулировал. Поэтому в последующих исследованиях мы использовали следующие значения мольного отношения Si/ОН_{PVA}: 0.06, 0.12, 0.18 и 0.24.

Вполне очевидно, что указанные нерастворимые и растворимые добавки могут влиять на свойства и макропористую морфологию соответствующих гибридных криогелей не только все вместе, но и каждая по отдельности. Именно поэтому, помимо свойств образцов III_{hybr} , содержащих различные количества всех этих неорганических компонентов, мы также исследовали эффекты, вызванные включением в матрицу криогеля отдельных “представителей” таких добавок. Для этого, наряду с использованием простого кремнеземного наполнителя (в данном случае – частиц силикагеля LS), путем превращения Na_2SiO_3 в SiO_2 при +20 и –20°C были получены образцы II_{room} и II_{cryo} с последующим их включением в матрицу криогеля ПВС. В итоге серия образцов сравнения и целевые гибридные криогели имели составы, приведенные ниже.

I_{nf} – ненаполненные криогели ПВС без каких-либо добавок; они содержали только воду и гелеобразующий полимер,

$\text{I} + \text{LS}$ – ККГПВС, полученные замораживанием–оттаиванием суспензий силикагеля LS в растворе ПВС; такие наполненные криогели содержали воду, ПВС и SiO_2 ,

$\text{I} + \text{II}_{\text{room}}$ – ККГПВС, сформированные из суспензий кремнезема II_{room} , смешанных с раствором гелеобразующего полимера; эти криогели содержали воду, ПВС, SiO_2 и NaCl,

$\text{I} + \text{II}_{\text{cryo}}$ – ККГПВС, приготовленные на основе суспензий кремнезема II_{cryo} и раствора ПВС; эти криогели также содержали воду, ПВС, SiO_2 и NaCl,

$\text{I} + \text{NaCl}$ – ненаполненные содесодержащие криогели ПВС; они включали воду, ПВС и NaCl,

III_{hybr} – гибридные органо-неорганические композиты, полученные сочетанием криотропного гелеобразования ПВС и превращения силиката натрия в кремнезем, когда оба процесса протекали одновременно в замороженных системах;

Таблица 1. Температура плавления ненаполненных криогелей ПВС $I_{\text{нф}}$ и гибридных криогелей Π_{hybr} *, сформированных при разной температуре криогенной обработки

$T_{\text{ср}}, ^\circ\text{C}$	Значения T_f ($^\circ\text{C}$) образцов криогелей без и с добавками Si-содержащих компонентов в количестве, выраженном как мольное отношение $\text{Si}/\text{OH}_{\text{PVA}}$				
	0	0.06	0.12	0.18	0.24
–15	72.7 ± 0.3	76.5 ± 0.7	84.7 ± 0.3	$89.4 \pm 0.2^{**}$	$96.0 \pm 2.0^{**}$
–20	73.0 ± 0.2	78.0 ± 0.2	83.4 ± 0.2	$88.1 \pm 1.1^{**}$	$90.5 \pm 1.5^{**}$
–25	73.2 ± 0.2	79.6 ± 0.8	80.8 ± 0.4	$85.0 \pm 1.0^{**}$	$92.0 \pm 1.0^{**}$
–30	73.5 ± 0.1	80.8 ± 0.8	83.5 ± 1.5	$84.5 \pm 0.5^{**}$	$85.5 \pm 0.7^{**}$

* Исходная концентрация ПВС во всех случаях – 93.6 г/л.

** Образцы распались на отдельные фрагменты без плавления.

эти криогели состояли из воды, ПВС, набора Si-содержащих соединений (см. ниже) и NaCl.

При получении перечисленных выше образцов переменными параметрами были концентрация неорганических веществ и температура криогенной обработки ($T_{\text{ср}}$), тогда как концентрация ПВС поддерживалась постоянной – 93.6 г/л. Такой дизайн экспериментов позволил выявить основные факторы, способные влиять на свойства изучаемых гибридных криогелей.

Физико-химические свойства гибридных органо-неорганических криогелей ПВС

Твердые неорганические частицы, включенные в различные полимерные гели, обычно являются так называемыми активными дисперсными наполнителями [58], способствующими повышению жесткости геля при условии их достаточной совместимости с непрерывной фазой [1]. Такой же эффект характерен и для различных ККГПВС (см., например, [15, 28, 37, 49, 50, 53, 59–61]), в том числе и для упомянутых во введении кремнеземсодержащих композитов, полученных в золь–гель процессе при гидролитической поликонденсации ТМОС, протекающей в замороженной системе одновременно с криотропным гелеобразованием ПВС [52]. Поэтому мы предположили, что очень похожая тенденция должна наблюдаться и в случае композитных криогелей Π_{hybr} . Однако экспериментальная проверка этого предположения выявила несколько иные эффекты.

В частности, на графиках рис. 1а и 1в приведены зависимости физико-механических характеристик (сдвиговых модулей G_0 и G_{30}) таких образцов от содержания введенных в систему кремнийсодержащих компонентов, количество которых выражено как отношение числа молей Si к числу молей ОН-групп ПВС. Графики рис. 1б и 1г показывают зависимости тех же модулей от температуры криогенной обработки при получении соответствующих криогелей, содержащих различные количества неорганических добавок. Масштаб со-

ответствующих осей ординат на этих графиках (и далее на рис. 2, 4 и 5) является одинаковым, чтобы сделать сравнение более наглядным. При этом данные для криогелей без добавок, т.е. $I_{\text{нф}}$, приведены на рис. 1а и 1в как отвечающие мольному соотношению $\text{Si}/\text{OH}_{\text{PVA}} = 0$, а на рис. 1б и 1г данные для этих криогелей представлены кривыми 5.

Как известно [63], теплостойкость, в частности температура плавления T_f , является существенным свойством физических (нековалентных) гелей, включая и криогели ПВС [2, 43–47, 64–66]. Фактически этот параметр является функцией количества Н-связей, которые должны термически диссоциировать, чтобы расплавиться микрокристаллиты, выполняющие роль узлов надмолекулярной сетки таких криогелей [2, 44, 66, 67]. Поэтому нами также были определены значения T_f для тех образцов, физико-механические характеристики которых приведены на рис. 1. Полученные результаты такой оценки теплостойкости образцов суммированы в табл. 1.

Анализ данных рис. 1 и табл. 1 позволил сделать следующие выводы, представленные ниже.

1. Постепенное повышение общего содержания неорганических компонентов в составе криогелей Π_{hybr} приводит к экстремальному (с минимумом) характеру зависимости их жесткости от концентрации таких добавок. При этом точки минимумов находятся в районе средних значений этих концентраций как для G_0 , так и для G_{30} (рис. 1а и 1в). Для упругих свойств (рис. 1а) минимум выражен сильнее, чем для пластических свойств (рис. 1в). Экстремальный характер кривых свидетельствует о конкуренции процессов ослабления и упрочнения таких гибридных криогелей ПВС под действием неорганических добавок.

2. В диапазоне значений $T_{\text{ср}}$ от –15 до –30 $^\circ\text{C}$, чем ниже температура криогенной обработки, тем выше жесткость образцов с одинаковым содержанием неорганических компонентов (рис. 1б и 1г). Такая же закономерность наблюдается и в

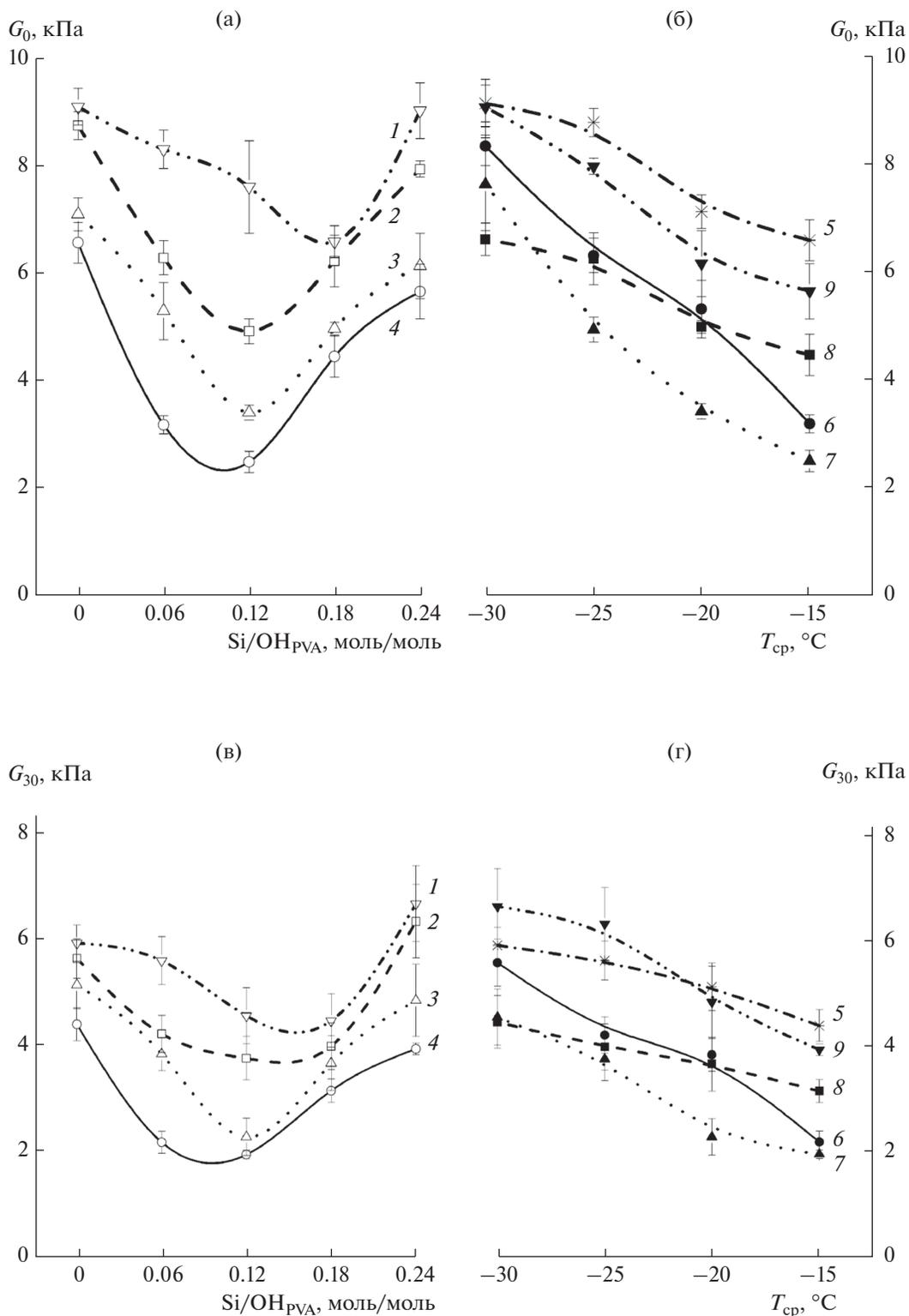


Рис. 1. Зависимости модулей G_0 (а, б) и G_{30} (в, г) криогелей ПВС I_{nf} и III_{hybr} от начальной концентрации Si-компонентов (а, в) и температуры криогенной обработки (б, г). Кривые 1–4 отвечают образцам, полученным замораживанием при -30 , -25 , -20 и -15°C , соответственно, а кривые 5–9 – образцам, сформированным при начальном мольном соотношении $\text{Si}/\text{OH}_{\text{PVA}}$ 0, 0,06, 0,12, 0,18 и 0,24 соответственно.

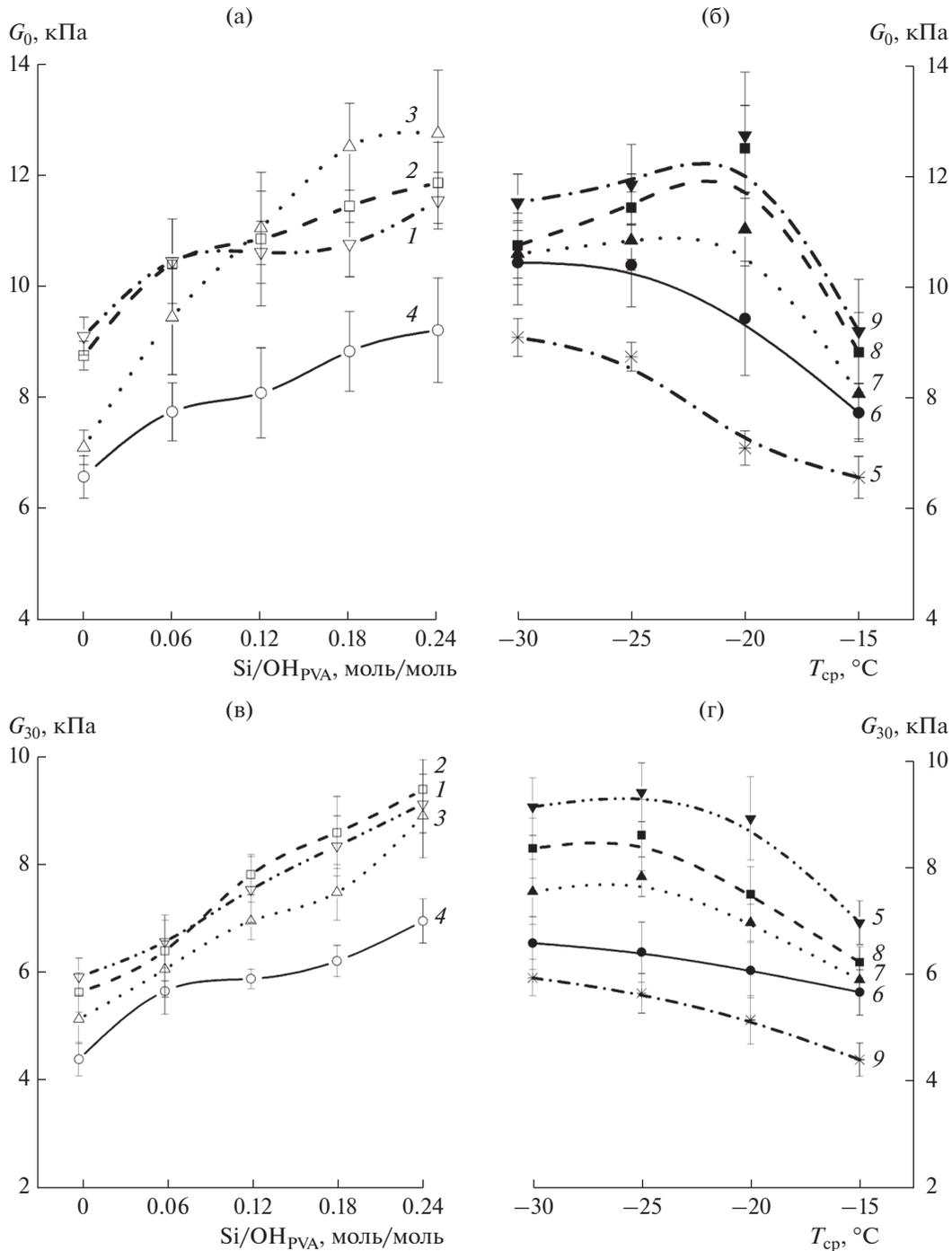


Рис. 2. Зависимости модулей G_0 (а, б) и G_{30} (в, г) криогелей $I_{\text{пф}}$ и $I + \text{LS}$ от концентрации наполнителя — силикагеля LS (а, в) и температуры криогенной обработки (б, г). Кривые 1–4 отвечают образцам, полученным замораживанием, соответственно, при -30 , -25 , -20 и -15 °C, а кривые 5–9 — образцам, сформированным при начальном мольном соотношении $\text{Si}/\text{OH}_{\text{PVA}}$, соответственно, 0, 0,06, 0,12, 0,18 и 0,24.

случае криогелей без добавок $I_{\text{пф}}$, что согласуется и с ранее полученными результатами для подобных систем [2, 21, 45, 47].

3. В диапазоне мольных отношений $\text{Si}/\text{OH}_{\text{PVA}}$ от 0,06 до 0,24 жесткость гибридных криогелей не

превышает жесткости соответствующих ненаполненных криогелей ПВС, полученных в идентичных условиях криогенной обработки (рис. 1б и 1г). Этот факт, очевидно, указывает на наличие определенных факторов, способствующих снижению

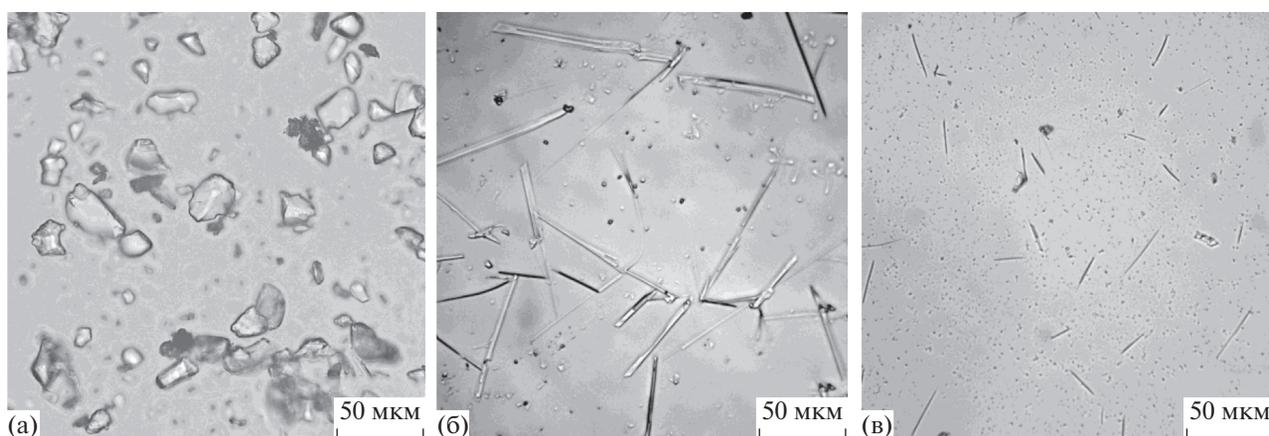


Рис. 3. Оптические микрофотографии частиц силикагеля LS (а), дисперсии $\Pi_{\text{гооm}}$ (б) и дисперсии $\Pi_{\text{сгуо}}$ (в).

жесткости гелевой матрицы органо-неорганических криогелей Π_{hybr} несмотря на включение в них Si-содержащих компонентов.

4. В случае ненаполненных криогелей ПВС $I_{\text{пf}}$ снижение температуры криогенной обработки с -15 до -30°C приводило к некоторому повышению их термостойкости (табл. 1), что также известно из более ранних исследований [2, 6, 45, 47, 68, 69]. В случае же гибридных криогелей Π_{hybr} их термостойкость возрастала с повышением концентрации неорганических добавок при одинаковых условиях замораживания—оттаивания (горизонтальные строки в табл. 1). Однако если сравнить значения T_f в вертикальных столбцах табл. 1, то тенденция не столь очевидна и зависит от содержания неорганических добавок. При небольшом их количестве (мольное отношение $\text{Si}/\text{OH}_{\text{PVA}} = 0.06$) и понижении T_{cp} с -15 до -30°C температура плавления полученных гибридных криогелей возрастала от 76.5 до 80.8°C . Однако при уже вдвое большем содержании тех же добавок (т.е. при $\text{Si}/\text{OH}_{\text{PVA}} = 0.12$ моль/моль) этот порядок нарушался. Наконец, при еще более высокой концентрации Si-содержащих включений криогели Π_{hybr} теряли способность к плавлению и при повышенных температурах распадались на несколько фрагментов (образцы с индексом ** в табл. 1). Возможные причины такого эффекта будут рассмотрены ниже.

Общий вывод из данных рис. 1 и табл. 1 заключается в том, что требуется систематическое изучение влияния каждого отдельного фактора, главным образом типа включаемой добавки и ее содержания в системе, на свойства соответствующих криогелей.

Физико-химические свойства криогелей ПВС, содержащих включения индивидуальных добавок

Графики на рис. 2, 4 и 5 показывают значения модулей G_0 и G_{30} для композитов $I + \text{LS}$, $I + \Pi_{\text{гооm}}$ и $I + \Pi_{\text{сгуо}}$, наполненных различными частицами кремнезема, а температуры плавления этих криогелей приведены в табл. 2.

Прежде всего, данные рис. 2 свидетельствуют, что частицы обычного кремнезема, в данном случае силикагеля LS, влияли на жесткость соответствующих композитных криогелей как типичные активные наполнители. Значения обоих сдвиговых модулей возрастали с повышением содержания дисперсной фазы (рис. 2а и 2в) аналогично уже наблюдавшемуся ранее влиянию добавок силикагелей [49, 50, 53]. При этом зависимости жесткости криогелей $I + \text{LS}$ от температуры криогенной обработки проходили через максимум (рис. 2б и 2г), сильнее выраженный при высокой степени наполнения, а именно, при соотношении $\text{Si}/\text{OH}_{\text{PVA}}$, равном 0.24 моль/моль. Интересно, что наиболее высокие значения G_0 были присущи композитам $I + \text{LS}$, сформированным при -20°C (рис. 2б), в то время как для G_{30} соответствующие максимумы были смещены в сторону более низкой ($T_{\text{cp}} = -25^\circ\text{C}$) температуры криогенной обработки (рис. 2г).

Что касается термостойкости композитов $I + \text{LS}$, то существенного влияния наполнителя не выявлено (табл. 2). Значения T_f незначительно повышались с ростом содержания кремнезема, а также с понижением T_{cp} . Следовательно, собственно частицы SiO_2 практически не участвуют в образовании термоплавких узлов трехмерной сетки криогелей ПВС, наполненных привнесением дисперсным кремнеземом, и, таким образом, не оказывают существенного влияния на количество межцепных Н-связей.

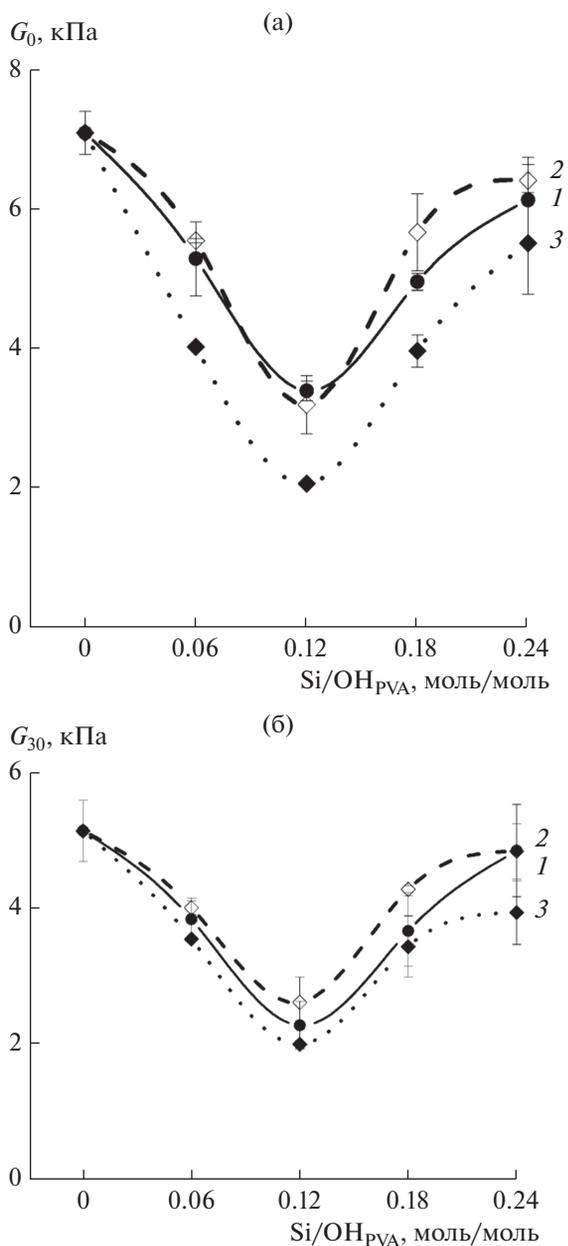


Рис. 4. Зависимости модулей G_0 (а) и G_{30} (б) криогелей III_{hybr} (1), $\text{I} + \text{II}_{\text{room}}$ (2) и $\text{I} + \text{II}_{\text{cryo}}$ (3) от начальной концентрации Si-содержащих компонентов. Все образцы были получены замораживанием при -20°C .

При сравнении данных рис. 2 для композитов $\text{I} + \text{LS}$ и физико-механических свойств гибридных криогелей III_{hybr} (рис. 1) видно, что влияние эффектов, понижающих жесткость последних, наиболее выражено, в основном, в одном и том же диапазоне концентраций Si-содержащих добавок (рис. 1а и 1в). Иными словами, хотя дисперсный силикагель способствовал повышению жесткости композитов $\text{I} + \text{LS}$ (рис. 2), в случае образцов III_{hybr} , полученных с одновременным образованием *in situ* кремнезема, воздействие фак-

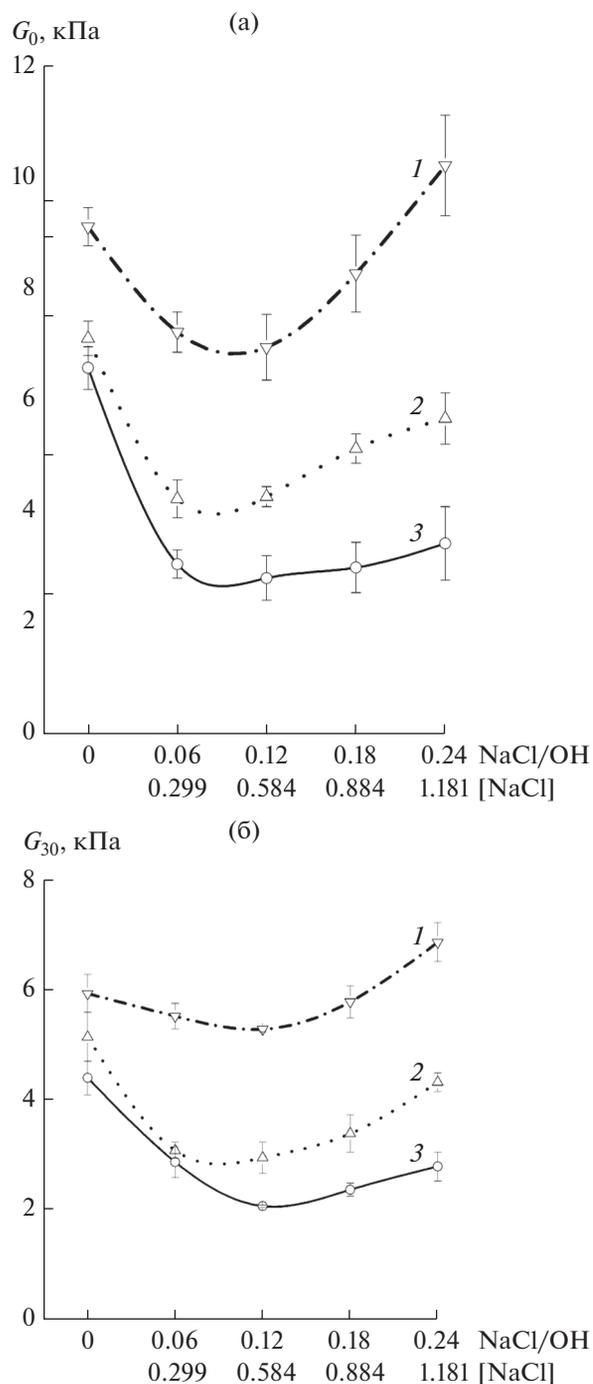


Рис. 5. Зависимости значений модулей G_0 (а) и G_{30} (б) криогелей $\text{I} + \text{NaCl}$ от начальной концентрации NaCl (в величинах мольного отношения $\text{NaCl}/(\text{OH})_{\text{PVA}}$ и молярной концентрации соли). Образцы получали замораживанием при -30 (1), -20 (2) и -15°C (3).

торов и, вероятно, веществ, понижающих их жесткость, в определенном диапазоне концентраций добавки превалировало.

Такой же набор неорганических веществ, как в составе криогелей III_{hybr} (вода, Si-содержащие

Таблица 2. Температура плавления криогелей I + LS, I + П_{room}, I + П_{cryo} и I + NaCl*, сформированных при разной температуре криогенной обработки

Криогель	T _{ср} , °C	Значения T _f (°C) криогелей без и с добавками Si-содержащих компонентов (или NaCl) в количестве, выраженном как мольное отношение Si/OH _{PVA} (или NaCl/OH _{PVA})			
		0.06	0.12	0.18	0.24
I + LS	-15	73.0 ± 0.2	73.1 ± 0.1	73.2 ± 0.2	73.4 ± 0.2
	-20	73.2 ± 0.4	73.3 ± 0.3	73.4 ± 0.2	73.5 ± 0.3
	-25	73.5 ± 0.5	73.5 ± 0.3	73.7 ± 0.3	73.7 ± 0.1
	-30	73.6 ± 0.4	73.6 ± 0.4	73.8 ± 0.4	74.0 ± 0.2
I + П _{room}	-20	73.8 ± 0.4	75.3 ± 0.5	78.5 ± 0.3	82.0 ± 0.6
I + П _{cryo}	-20	75.8 ± 0.4	77.7 ± 0.5	82.8 ± 0.2	84.5 ± 0.7
I + NaCl**	-15	74.3 ± 0.3	77.5 ± 0.3	81.7 ± 0.5	86.5 ± 0.7
	-20	75.4 ± 0.2	78.7 ± 0.5	82.5 ± 0.7	87.4 ± 1.1
	-30	76.2 ± 0.4	79.5 ± 0.7	83.3 ± 0.7	88.8 ± 1.0

* Исходная концентрация ПВС во всех случаях – 93.6 г/л; значения T_f для ненаполненных криогелей I_{нф} приведены в табл. 1.
 ** Поскольку молярная концентрация NaCl в два раза превышает молярную концентрацию Si-компонентов, отношение NaCl/OH_{PVA} составляет соответственно 0.12, 0.24, 0.36 и 0.48.

компоненты и хлорид натрия), должен присутствовать и в суспензиях П_{room} и П_{cryo}, приготовленных нейтрализацией щелочного раствора с невысокой концентрацией Na₂SiO₃, когда образование кремниевой кислоты и ее дальнейшее превращение в кремнезем происходило соответственно при +20 и –20°C.

Микрофотографии на рис. 3 показывают морфологию частиц дисперсных систем П_{room} и П_{cryo}, а также, для сравнения, частиц силикагеля LS.

В отличие от бесформенных гранул силикагеля LS (рис. 3а), доминирующей формой SiO₂ в суспензии П_{room} являются анизодиаметричные частицы длиной до 150–200 мкм и толщиной 1–5 мкм (рис. 3б). В суспензии П_{cryo} игольчатые образования значительно короче (до 20–50 мкм) и тоньше (<1 мкм); также присутствует много мелких округлых частиц, наблюдаемых в виде темных точек (рис. 3в). Такие различия в морфологии частиц твердого вещества в этих суспензиях, очевидно, обусловлены температурным режимом и фазовым состоянием систем при реакции Na₂SiO₃ с HCl. Рост частиц кремнезема в замороженной системе, скорее всего, был затруднен вследствие низкой температуры и повышенной вязкости так называемой незамерзшей жидкой микрофазы (НЖМФ).

Далее были исследованы композиты I + П_{room} и I + П_{cryo}, сформированные путем включения частиц суспензий П_{room} и П_{cryo} в матрицу криогелей ПВС. Поскольку основной целью этих экспериментов было получение ответа на вопрос о влиянии состава и концентрации компонентов таких

суспензий, введенных в указанные композитные криогели, на свойства последних, их образцы формировали только T_{ср} = –20°C. На рис. 4 показано, как значения сдвиговых модулей G₀ и G₃₀ полученных криогелей зависели от содержания добавок, а значения T_f для тех же образцов даны в табл. 2. Также на рис. 4а и 4б для сравнения приведены соответствующие кривые для гибридных криогелей III_{hybr}, сформированных замораживанием при –20°C.

Сопоставление данных, представленных на рис. 4а и 4б, показывает очевидное сходство изменений значений G₀ и G₃₀ в зависимости от концентрации добавок. Все кривые проходят через минимум в области мольных отношений Si/OH_{PVA} = 0.12–0.18. Это явно свидетельствует о значимой роли компонентов химических реакций Na₂SiO₃ + HCl → (H₂SiO₃)_n + NaCl → n(SiO₂ · H₂O) + NaCl, исключая твердый кремнезем (см. рис. 2), в снижении жесткости этих криогелей. При этом несколько более сильное влияние на изменение модулей G₀ и G₃₀ оказывало включение в объем криогеля суспензии П_{cryo} по сравнению с суспензией П_{room}. Кроме того, повышение содержания обеих этих добавок в соответствующих криогелях вызывало значительный рост их теплостойкости (табл. 2), как это происходило и в случае гибридных криогелей III_{hybr} (табл. 1). Однако фрагментация криогелей I + П_{room} и I + П_{cryo} при повышенных температурах еще до их плавления, в противоположность криогелям III_{hybr}, не наблюдалась.

В целом, результаты, приведенные на рис. 2 и 4, а также в табл. 2, свидетельствуют о том, что

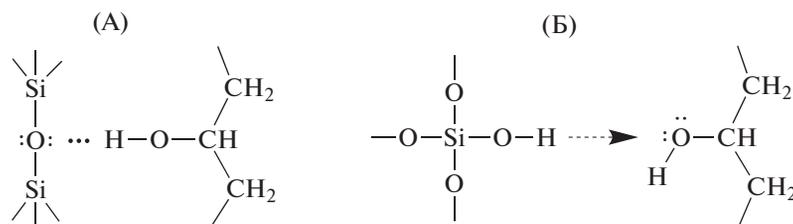


Рис. 6. Типы химических структур, которые потенциально могут формироваться [52] при одновременном протекании процессов криотропного гелеобразования ПВС и превращения силиката натрия в олигомеры кремниевой кислоты.

“агентами”, вызывающими снижение жесткости таких ККГПВС, скорее всего, могли быть поли/олигокремниевые кислоты и NaCl. Поэтому было также исследовано влияние на свойства криогелей ПВС собственно хлорида натрия в диапазоне тех же его концентраций, что и в составе образцов I + II_{room}, I + II_{cryo} и III_{hybr}. Результаты измерений G_0 и G_{30} для криогелей I + NaCl приведены на рис. 5, а значения их T_f даны в трех нижних строках табл. 2. Поскольку в результате реакции Na_2SiO_3 с HCl образуются два моля NaCl и 1 моль кремнезема, содержание соли в этих случаях выражается и молярной концентрацией (моль/л), и соотношением NaCl : OH_{PVA} (моль/моль).

Вид кривых с минимумом на рис. 5а и 5б свидетельствует о влиянии NaCl в определенном диапазоне содержания этой соли на обсуждавшееся выше снижение жесткости гибридных криогелей III_{hybr} (рис. 1), а также криогелей I + II_{room} и I + II_{cryo} (рис. 4). Кроме того, аналогичный характер влияния концентрации NaCl на физико-механические свойства обычных ненаполненных криогелей ПВС находится в хорошем соответствии и с данными работ [56, 70–74], где было показано, что такая форма кривых обусловлена конкуренцией между факторами, положительно и отрицательно влияющими на жесткость данных систем [56]. Поскольку криотропное гелеобразование ПВС происходит [2, 21, 47, 67, 75–77] в объеме НЖМФ [78], т.е. в остающихся жидкими областях макроскопически замороженной системы, то чем выше концентрация растворенных веществ в исходном растворе, тем больше объем НЖМФ. Следовательно, концентрация ПВС там ниже по сравнению с бессолевой системой при той же отрицательной температуре. В свою очередь, чем ниже концентрация гелеобразующего полимера, тем меньше жесткость образующихся криогелей [2, 6, 13, 21, 42, 45, 47, 79]. С другой стороны, с повышением концентрации электролита возрастает ионная сила раствора полимера, способствуя тем самым высыланию ПВС. Как следствие, усиливаются взаимодействия полимер–полимер. Когда последний эффект начинает превалировать над ослабляющим влиянием разбавления, это приводит к образованию более

жестких криогелей ПВС. В результате зависимости их физико-механических характеристик от концентрации NaCl имеют выраженный минимум [56].

В то же время, повышение концентрации NaCl в том же диапазоне способствовало возрастанию термостойкости криогелей I + NaCl (табл. 2) аналогично данным предыдущих исследований [56, 71, 72]. Следовательно, присутствие соли как в образцах III_{hybr}, так и в криогелях I + II_{room} и I + II_{cryo} также должно было способствовать росту значений T_f . Однако композиты I + II_{room} и I + II_{cryo} плавилась в диапазоне температур, равном примерно 74–85°C (табл. 2), тогда как гибридные криогели III_{hybr}, содержавшие умеренное или высокое количество неорганических добавок, расплавились на фрагменты при нагревании до аналогичных температур, а не претерпевали переход гель–золь (образцы с индексом ** в табл. 1). Такое их поведение оказалось очень похожим на поведение гетерофазных органо-неорганических криогелей, полученных замораживанием–оттаиванием водных растворов ПВС с добавками ТМОС [52]. В последнем случае причиной фрагментации криогелей являлось образование достаточно термостабильных дополнительно поляризованных связей между гидроксильными группами ПВС и силанольными группами олигосилоксанов – промежуточных продуктов гидролитической поликонденсации ТМОС. Мы полагаем, что и при нагревании гибридных криогелей III_{hybr} механизм фрагментации был аналогичным.

Действительно, в этих системах наряду с образованием “обычных” межцепных водородных связей OH-группами макромолекул ПВС при его криотропном гелеобразовании в объеме НЖМФ может происходить дополнительное Н-связывание с участием кремниевых кислот. На рис. 6 изображены в качестве примера два типа химических структур, которые могут возникать в этом случае.

Как давно известно, в реакции 1 моля Na_2SiO_3 с 2 молями HCl образуется смесь поли- и олигокремниевых кислот, которая затем медленно превращается в кремнезем и воду [80]. Поэтому силоксановые фрагменты этих неорганических по-

ли- и олигомеров могут взаимодействовать “бок о бок” с цепями ПВС в соответствии со схемой А на рис. 6. Очевидно, что “продукты” подобных взаимодействий будут препятствовать эффективным контактам макромолекул ПВС, затрудняя образование достаточно совершенных микрокристаллитов этого полимера. Как следствие, может снижаться жесткость криогелей Π_{hybr} (рис. 1). С другой стороны, слабокислые силанольные группы кремниевых кислот способны образовывать водородные связи (по схеме Б на рис. 6) с имеющими неподеленную электронную пару атомами кислорода гидроксильных групп ПВС, выступающих в этом случае в качестве слабого основания. Водородные связи такого типа поляризованы сильнее, чем “обычные” Н-связи типа А на рис. 6. Благодаря такой псевдосолевой природе сильнее поляризованные водородные связи Б-типа более термостойки, чем связи А-типа [52]. Поскольку поли/олигокремниевые кислоты имеют множество силанольных групп, их молекулы могут играть роль сшивающих агентов для соседних цепей ПВС, тем самым повышая теплостойкость соответствующих гибридных криогелей. Этот эффект, скорее всего, является причиной отсутствия термоиндуцированного плавления криогелей Π_{hybr} с высоким содержанием неорганических добавок (образцы с индексом ** в табл. 1). Однако образование структур типа Б, как и структур типа А (рис. 6), препятствует и формированию совершенных микрокристаллитов ПВС, способствуя снижению жесткости этих гибридных криогелей.

В этой связи возникает довольно очевидный вопрос: почему эффекты вызванной нагревом фрагментации, а не плавления, присущи именно органо-неорганическим криогелям Π_{hybr} , но не наблюдаются в случае композитов $I + \Pi_{\text{room}}$ и $I + \Pi_{\text{cryo}}$ (табл. 2), формально содержащих те же компоненты?

С нашей точки зрения, причина такого различия обусловлена условиями приготовления соответствующих криогелей. При формировании гибридных систем Π_{hybr} поли/олигокремниевые кислоты образуются в объеме НЖМФ одновременно с криотропным гелеобразованием ПВС, поэтому, действительно, существует возможность возникновения химических структур типов А и Б (рис. 6), особенно, с учетом криоконцентрационных явлений. Напротив, при формировании композитных криогелей $I + \Pi_{\text{room}}$ и $I + \Pi_{\text{cryo}}$ Si-содержащие суспензии Π_{room} и Π_{cryo} были предварительно получены соответственно при положительной и отрицательной температуре и, что важно, в отсутствие ПВС, т.е. образование структур, подобных структурам А и Б на рис. 6, было невозможным. Только после этого суспензии Π_{room} и Π_{cryo} вводили в исходный раствор ПВА для после-

дующей криогенной обработки соответствующих смесей. Поскольку общая продолжительность операций по получению дисперсий Π_{room} и Π_{cryo} составляла не менее 36 ч, глубина процесса “старения” поли/олигокремниевых кислот с образованием кремнезема и воды могла быть значительной. Как следствие, количество силанольных групп компонентов должно было существенно снижаться до тех пор, пока не останется в целом крайне небольшое число силанольных групп просто на поверхности окончательно сформированных частиц кремнезема.

Микроструктура гибридных криогелей ПВС

Поскольку образование *in situ* неорганических Si-содержащих компонентов параллельно с криотропным гелеобразованием ПВС вызывало значительные изменения свойств гибридных криогелей Π_{hybr} по сравнению с ненаполненными криогелями I_{nf} (рис. 1 и табл. 1), то важно было выяснить также, как такие изменения сказывались на микроструктуре криогелей Π_{hybr} . Для этого была использована оптическая микроскопия тонких срезов криогелей, которая, как было установлено при изучении самых разных ненаполненных и композитных криогелей ПВС [21, 37, 45–50, 52, 56, 81], позволяет получить адекватную информацию о макропористой морфологии таких объектов без необходимости их высушивания.

Микрофотографии на рис. 7 показывают структурные особенности следующих образцов, сформированных замораживанием исходных растворов при $T_{\text{cp}} = -20^\circ\text{C}$:

(а) криогель ПВС без добавок, т.е. I_{nf} ,

(б) гибридный криогель Π_{hybr} , приготовленный с использованием наименьшего количества Si-содержащих добавок, т.е. при мольном отношении $\text{Si}/\text{OH}_{\text{PVA}} = 0.06$,

(в) гибридный криогель Π_{hybr} , полученный при мольном отношении $\text{Si}/\text{OH}_{\text{PVA}} = 0.12$, соответствующем минимальной жесткости геля (см. рис. 1а и 1в),

(г) гибридный криогель Π_{hybr} , сформированный с использованием наибольшего количества Si-содержащих добавок, т.е. при мольном отношении $\text{Si}/\text{OH}_{\text{PVA}} = 0.24$.

Темные структурные элементы на этих черно-белых микрофотографиях представляют собой полимерную гелевую фазу стенок макропор, контрастированных Конго красным. Светлые участки – сами заполненные водой макропоры. Морфология ненаполненного криогеля I_{nf} (рис. 7а), форма и размер его пор (несколько микрон) характерны для таких обычных, т.е. состоящих только из ПВС и воды, макропористых гелевых матриц [2, 21, 28, 45–47, 81]. В свою очередь,

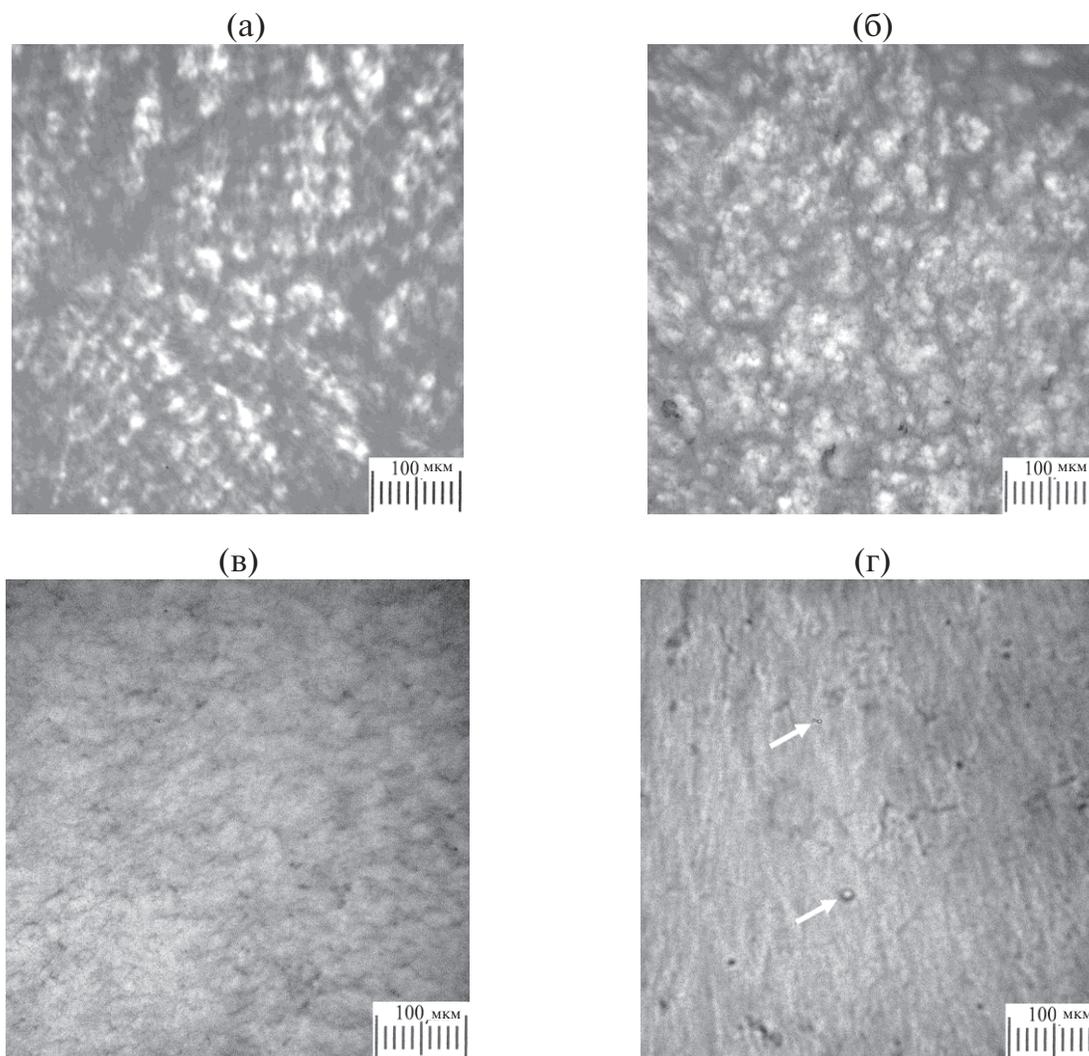


Рис. 7. Оптические микрофотографии окрашенных Конго красным тонких срезов образцов криогелей I_{hf} (а) и III_{hybr} (б–г) (их описание приведено в тексте).

включение все больших количеств неорганических Si-содержащих компонентов и NaCl в гибридные криогели вызвало определенные изменения их микроструктуры. Так, в случае низкого содержания неорганических добавок, т.е. при отношении Si/OH_{PVA} , равном 0.06, характер макропористой морфологии криогеля (рис. 7б) изменился в целом незначительно по сравнению с образцом I_{hf} (рис. 7а). Однако уже при двукратном повышении содержания неорганических компонентов (т.е. при $Si/OH_{PVA} = 0.12$), когда наблюдалось наибольшее снижение жесткости криогеля III_{hybr} (рис. 1а и 1в), морфология гелевого материала заметно трансформировалась (рис. 7в). В этом случае толщина стенок пор уменьшалась, границы пор размывались, а общая текстура ста-

новилась более диффузной. Здесь следует отметить, что очень похожее влияние на микроструктуру криогелей ПВХ было обнаружено и для образцов, содержащих NaCl в концентрации 0.3–0.6 моль/л [56]. Поскольку мольное отношение $Si/OH_{PVA} = 0.12$ в криогелях III_{hybr} соответствует концентрации NaCl, равной 0.512 моль/л (табл. 3), резонно полагать, что присутствие этой соли является одной из причин изменения микроструктуры таких гибридных криогелей.

Кроме того, можно было ожидать, что и водородное связывание поли/олигокремниевых кислот с ПВХ (рис. 6) также должно вызывать изменения структуры гибридных криогелей по сравнению с криогелем без добавок. При этом важно отметить, что отсутствие каких-либо частиц

Таблица 3. Температура плавления криогелей I + NaCl*, сформированных при разной температуре криогенной обработки

$T_{\text{сп}}, ^\circ\text{C}$	Значения T_f ($^\circ\text{C}$) образцов криогелей, содержащих разное количество NaCl (в терминах мольного отношения $\text{NaCl}/(\text{OH})_{\text{PVA}}$ или, в квадратных скобках, в моль/л)			
	0.12 [0.256]	0.24 [0.512]	0.361 [0.768]	0.48 [1.024]
-15	74.3 ± 0.3	77.5 ± 0.3	82.7 ± 0.3	86.5 ± 0.7
-20	75.4 ± 0.2	78.7 ± 0.3	82.5 ± 0.5	87.4 ± 1.2
-30	76.2 ± 0.2	79.5 ± 0.5	83.3 ± 0.5	88.8 ± 0.8

*Исходная концентрация ПВС во всех случаях – 93.6 г/л; значения T_f для ненаполненных криогелей $I_{\text{нф}}$ приведены в табл. 1.

кремнезема, различимых в оптическом микроскопе, на изображениях рис. 7б и 7в указывает на возможность такого связывания. Возникающие Н-связи не только отрицательно влияют на формирование матрицы криогеля ПВС, но и тормозят превращение кремниевых кислот в SiO_2 и воду. В то же время, нельзя исключить и образования очень мелких (наноразмерных) частиц кремнезема, не детектируемых оптической микроскопией. Конечно, тонкие механизмы влияния таких Н-связей на процессы с участием Si-содержащих компонентов в этих системах требуют специальных исследований, которые выходили за рамки настоящей работы.

Наконец, при еще вдвое большем содержании неорганических добавок, т.е. при $\text{Si}/\text{OH}_{\text{PVA}} = 0.24$, удалось обнаружить присутствие дисперсного неорганического наполнителя в массе гибридного криогеля. Правда, количество таких микрочастиц (показаны стрелками на рис. 7в) было малым, а их форма и размер существенно отличались по сравнению с частицами SiO_2 (дисперсия $\Pi_{\text{сгво}}$), также образовавшимися в замороженной системе (рис. 3в), но в отсутствие ПВС. Эти экспериментальные результаты дополнительно свидетельствуют о взаимосвязанном влиянии гелеобразующего полимера на превращения реагирующих неорганических компонентов и Si-содержащих промежуточных продуктов на криотропное гелеобразование самого ПВС. При этом в целом морфология собственно гелевой фазы на микрофотографии рис. 7г оставалась похожей на морфологию образца с вдвое меньшим содержанием неорганических компонентов (рис. 7в). Этот факт, видимо, свидетельствует о том, что влияние наличия NaCl и поли/олигокремниевых кислот на микроструктуру гелевой фазы образцов Π_{hybr} с более высоким содержанием неорганических добавок в обоих случаях было примерно одинаковым.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе были получены и исследованы новые макропористые гибридные органо-неорганические криогели ПВС. Такие гетерофаз-

ные материалы формировались в результате одновременного протекания двух процессов: индуцированного замораживанием–оттаиванием гелеобразования ПВС и образования поли/олигокремниевых кислот и частиц кремнезема при взаимодействии силиката натрия с соляной кислотой.

Установлено, что основными факторами, влияющими на жесткость, теплостойкость и макропористую морфологию полученных гибридных криогелей, являются образование NaCl и взаимодействие поли/олигокремниевых кислот с гидроксильными группами ПВС. Первый фактор увеличивает объем незамерзшей жидкой микрофазы, тем самым снижая эффективную концентрацию ПВС за счет сольватной воды, дополнительно удерживаемой ионами соли. С другой стороны, повышение ионной силы усиливает высаливание гелеобразующего полимера, способствуя взаимодействиям полимер–полимер. В результате зависимости жесткости криогеля от концентрации неорганических добавок проходят через минимум. В свою очередь, образование дополнительно поляризованных водородных связей между силанольными группами поли/олигокремниевых кислот и OH-группами ПВС приводит к выраженному повышению теплостойкости соответствующих гибридных криогелей. Этот эффект близок к ранее наблюдавшемуся для гибридных органо-неорганических криогелей ПВС, сформированных с добавками тетраметоксисилана, когда олигомерные продукты его гидролитической поликонденсации связывались с цепями ПВС также через дополнительно поляризованные Н-связи силанол–гидроксил, существенно повышая теплостойкость гибридных криогелей [52].

Макропористая морфология полученных в данной работе криогелей Π_{hybr} зависела от количества Si-содержащих неорганических добавок, включенных в непрерывную фазу матрицы криогеля. Это обусловлено наличием различного количества NaCl, способного влиять на кристаллизацию порога (т.е. льда) при замораживании исходной системы, а также взаимодействиями ПВС и поли/олигокремниевых кислот, влияю-

щими на надмолекулярную структуру гелевой фазы — стенок макропор этих гетерофазных матриц.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования РФ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кудайбергенов С.Е., Ибраева Ж.Е., Яшкарлова М.Г., Бектуров Е.А. Композиционные гидрогелевые материалы. Семей, Республика Казахстан: Изд-во Государственного университета им. Шакарима, 2011.
2. Лозинский В.И. // Успехи химии. 1998. Т. 67. С. 641.
3. Nambu M. // Kobunshi Ronbunshu. 1990. V. 47. P. 695 (in Japanese).
4. Lazzeri L. // Trends Polym. Sci. 1996. V. 4. P. 249.
5. Chu K.C., Rutt B.K. // Magn. Reson. Med. 1997. V. 37. P. 314.
6. Hassan CM, Peppas NA. // Adv. Polym. Sci. 2000. V. 153. P. 37.
7. Surry K.J.M., Austin H.J.B., Fenster A., Peters T.M. // Phys. Med. Biol. 2004. V. 49. P. 5529.
8. Hoskins P.R. // Ultrasound Med. Biol. 2008. V. 34. P. 693.
9. Jagur-Grodzinski J. // Polym. Adv. Technol. 2010. V. 21. P. 21.
10. Alves M.H., Jensen B.E.B., Smith A.A.A., Zelikin A.N. // Macromol. Biosci. 2011. V. 11. P. 1293.
11. Baker M.I., Walsh S.P., Schwatz Z., Boyan B.D. // J. Biomed. Mater. Res. B. 2012. V. 100. P. 1451.
12. Iatridis J.C., Nicoll S.B., Michalek A.J., Walter B.A., Gupta M.S. // Spine J. 2013. V. 13. P. 243.
13. Wan W., Bannerman A.D., Yang L., Mak H. // Adv. Polym. Sci. 2014. V. 263. P. 283.
14. Kumar A., Han S.S. // Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater. 2017. V. 66. P. 159.
15. Timofejeva A., D'Este M., Loca D. // Eur. Polym. J. 2017. V. 95. P. 547.
16. Teodorescu M., Bercea M., Morariu S. // Polym. Rev. 2018. V. 58. P. 247.
17. Лозинский В.И., Вакула А.С., Зубов А.Л. // Биотехнология. 1992. № 4. С. 5.
18. Varfolomeev S.D., Rainina E.I., Lozinsky V.I. // Pure Appl. Chem. 1992. V. 64. P. 1193.
19. Lozinsky V.I., Plieva F.M. // Enzyme Microb. Technol. 1998. V. 23. P. 227.
20. Lozinsky V.I., Plieva F.M., Galaev I.Y., Mattiasson B. // Bioseparation. 2001. V. 10. P. 163.
21. Лозинский В.И. // Успехи химии. 2002. Т. 71. С. 559.
22. Lozinsky V.I., Galaev I.Y., Plieva F.M., Savina I.N., Jungvid H., Mattiasson B. // Trends Biotech. 2003. V. 21. P. 445.
23. Plieva F.M., Galaev I.Y., Noppe W., Mattiasson B. // Trends Microbiol. 2008. V. 16. P. 543.
24. Лозинский В.И. // Известия РАН. Сер. хим. 2008. С. 996.
25. Mattiasson B. // Adv. Polym. Sci. 2014. V. 263. P. 245.
26. Efremenko E.N., Lyagin I.V., Lozinsky V.I. // Supermacroporous Cryogels: Biomedical and Biotechnological Applications. Ed. by Kumar A. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, LLC. 2016. P. 301.
27. Gutiérrez M.C., Aranaz I., Ferrer M.L., del Monte F. // Macroporous Polymers: Production, Properties and Biotechnological/Biomedical Applications. Ed. by Mattiasson B., Kumar A., Galaev I.Y. Boca Raton: CRC Press. 2010. p. 83.
28. Gun'ko V.M., Savina I.N., Mikhalovsky S.V. // Adv. Colloid Interface Sci. 2013. V. 187–188. P. 1.
29. Iijima M., Kosaka S., Hatakeyama T., Hatakeyama H. // J. Therm. Anal. Calorim. 2016. V. 123. P. 1809.
30. Stejskal J., Bober P. // Colloid Polym. Sci. 2018. V. 296. P. 989.
31. Gupta T., Pradhan A., Bandyopadhyay-Ghosh S., Ghosh S.B. // Polym. Adv. Technol. 2019. V. 30. P. 2392.
32. Altunina L.K., Kuvshinov V.A., Dolgikh S.N. // Advances in Geological Storage of Carbon Dioxide. Ed. by Lombardi S., Altunina L.K., Beaubien S.E. NATO Science Series IV. Springer: Heidelberg. 2006. V. 65. P. 103.
33. Алтунина Л.К., Фуфаева М.С., Филатов Д.А., Сваровская Л.И., Рождественский Е.А., Ганн-Эрдене Е. // Почвоведение 2014. С. 563.
34. Vasiliev N.K., Ivanov A.A., Sokurov V.V., Shatalina I.N., Vasilyev K.N. // Cold Reg. Sci. Technol. 2012 V. 70. P. 94.
35. Vasiliev N.K., Pronk A.D.C., Shatalina I.N., Jansen F.H.M.E., Houben R.W.G. // Cold Reg. Sci. Technol. 2015. V. 115. P. 56.
36. Лозинский В.И., Подорожко Е.А., Никитина Я.Б., Клабукова Л.Ф., Васильев В.Г., Бурмистров А.А., Кондрашов Ю.Г., Васильев Н.К. // Коллоид. журн. 2017. Т. 79. С. 449.
37. Glushkov D.O., Kuznetsov G.V., Nigay A.G., Yanovsky V.A., Yashitina O.S. // Power Technol. 2020. V. 360. P. 65.
38. Peppas N.A., Stauffer S.R. // J. Control. Release. 1991. V. 16. P. 305.
39. Lozinsky V.I. // Adv. Polym. Sci. 2014. V. 263. P. 1.
40. Suzuki A., Sasaki S. // J. Eng. Med. 2015. V. 229. P. 828.
41. Lozinsky V.I. // Gels. 2018. V.4. Article 77. <https://doi.org/10.3390/gels4030077>
42. Lozinsky V.I., Vainerman E.S., Domotenko L.V., Mamt-sis A.M., Titova E.F., Belavtseva E.M., Rogozhin S.V. // Colloid Polym. Sci. 1986. V. 264. P. 19.
43. Watase M., Nishinari K. // Makromol. Chem. 1989. V. 190. P. 155.
44. Nishinari K., Watase M., Tanaka F. // J. Chim. Phys. (Paris) 1996. V. 93. P. 880.
45. Лозинский В.И., Дамишканин Л.Г., Шаскольский Б.Л., Бабушкина Т.А., Курочкин И.Н., Курочкин И.И. // Коллоид. журн. 2007. Т. 69. С. 798.
46. Лозинский В.И., Дамишканин Л.Г., Курочкин И.Н., Курочкин И.И. // Коллоид. журн. 2008. Т. 70. С. 212.

47. *Lozinsky V.I., Okay O.* // *Adv. Polym. Sci.* 2014. V. 263. P. 49.
48. *Подорожко Е.А., Ульябаева Г.Р., Тихонов В.Е., Кильдеева Н.Р., Лозинский В.И.* // *Коллоид. журн.* 2020. Т. 82. С. 47.
49. *Lozinsky V.I., Zubov A.L., Titova E.I.* // *Enzyme Microb. Technol.* 1997. V. 20. P. 182.
50. *Лозинский В.И., Савина И.Н.* // *Коллоид. журн.* 2002. Т. 64. С. 372.
51. *Zhou H., Shi T., Zhou X.* // *J. Biomater. Sci. – Polym. E.* 2014. V. 25. P. 641.
52. *Lozinsky V.I., Bakeeva I.V., Presnyak E.P., Damshkaln L.G., Zubov V.P.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. V. 105. P. 2689.
53. *Luo X., Akram M.Y., Yuan Y., Nie J., Zhu X.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2018. V. 135. Article 46895.
54. *Помогайло А.Д.* // *Успехи химии.* 2000. Т. 69. С. 60.
55. *Hench L.L., West J.K.* // *Chem. Rev.* 1990. V. 90. P. 33.
56. *Лозинский В.И., Сахно Н.Г., Дамшкalin Л.Г., Бакеева И.В., Зубов В.П., Курочкин И.Н., Курочкин И.И.* // *Коллоид. журн.* 2011. Т. 73. С. 225.
57. *Iler R.K.* *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry.* N.Y.: Wiley-Interscience, 1979.
58. *Lipatov Y.S.* // *Adv. Polym. Sci.* 1977. V. 22. P. 1.
59. *Pan Y., Wang J., Pan C.* // *Micro Nano Lett.* 2012. V. 7. P. 880.
60. *Gonzalez J.S., Alvarez V.A.* // *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2014. V. 34. P. 47.
61. *Zhang C., Wang J., Chi R., Shi J., Yang Y., Zhang X.* // *Mater. Design.* 2019. V. 183. Article 108166.
62. *Hrouz J., Ilavsky M., Havlicek J., Dušek K.* // *Collect. Czech. Chem. Comm.* 1978. V. 43. P. 1999.
63. *Guenet J.M.* *Thermoreversible Gelation of Polymers and Biopolymers.* London: Academic Press, 1992.
64. *Eldridge J.E., Ferry J.D.* // *J. Phys. Chem.* 1954. V. 58. P. 992.
65. *Hatakeyama T., Yamauchi A., Hatakeyama H.* // *Eur. Polym. J.* 1987. V. 23. P. 361.
66. *Hassan C.M., Peppas N.A.* // *Macromolecules.* 2000. V. 33. P. 2472.
67. *Auriemma F., De Rosa C., Triolo R.* // *Macromolecules.* 2006. V. 39. P. 9429.
68. *Домотенко Л.В., Лозинский В.И., Вайнерман Е.С., Рогожин С.В.* // *Высокомолек. соед. А.* 1988. Т. 30. С. 1661.
69. *Hatakeyama T., Uno J., Yamada C., Kishi A., Hatakeyama H.* // *Thermochim. Acta.* 2005. V. 431. P. 144.
70. *Lozinsky V.I., Domotenko L.V., Zubov A.L., Simenel I.A.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1996. V. 61. P. 1991.
71. *Dai L.X., Ukai K., Shaheen S.M., Yamaura K.* // *Polym. Int.* 2002. V. 51. P. 715.
72. *Shaheen S.M., Ukai K., Dai L.X., Yamaura K.* // *Polym. Int.* 2002. V. 51. P. 1390.
73. *Shaheen S.M., Yamaura K.* // *Polym. Adv. Technol.* 2003. V. 14. P. 686.
74. *Patachia S., Florea C., Freidrich C., Thomann Y.* // *eXPRESS Polym. Lett.* 2009. V. 3. P. 320.
75. *Gusev D.G., Lozinsky V.I., Vainerman E.S., Bakhmutov V.I.* // *Magn. Res. Chem.* 1990. V. 28. P. 651.
76. *Mikhalev O.I., Serpinski M., Lozinsky V.I., Kapanin P.V., Chkheidze I.I., Alfimov M.V.* // *Cryo-Lett.* 1991. V. 12. P. 197.
77. *De Rosa C., Auriemma F., Di Girolamo R.* // *Adv. Polym. Sci.* 2014. V. 263. P. 159.
78. *Сепзеев Г.Б., Батюк В.А.* // *Успехи химии.* 1976. Т. 45. С. 793.
79. *Watase M.* // *Nihon Kagaku Kaisi.* 1983. P. 1254 (in Japanese).
80. *Ремю Г.* *Курс неорганической химии.* Т. 1. М.: Изд-во Иностранной литературы. 1963. С. 528.
81. *Yokoyama F., Masada I., Shimaura K., Ikawa T., Monobe K.* // *Colloid Polym. Sci.* 1986. V. 264. P. 595.

ПОРОГ ПЕРКОЛЯЦИИ В ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ

© 2021 г. В. И. Иржак*

*Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка, Московская область, 142420 Россия*

**e-mail: irzhak@icp.ac.ru*

Поступила в редакцию 30.06.2020 г.

После доработки 04.08.2020 г.

Принята к публикации 12.08.2020 г.

Проанализированы два подхода к расчету величины порога перколяции в полимерных нанокompозитах — теория исключенного объема и модель, предложенная Ли и Кимом. Показано, что первый подход позволяет получать ориентировочную оценку порога, а второй приводит к простым формулам, которыми можно пользоваться, но с существенными поправками. Во-первых, необходимо учитывать результат решения задачи об узлах на решетке, во-вторых, более корректно усреднять ориентацию анизодиаметричных наночастиц. Проанализирована роль межфазных слоев.

DOI: 10.31857/S0023291221010067

ВВЕДЕНИЕ

Широкое использование полимерных нанокompозитов (НК), стартовавшее в последней четверти прошлого века, привлекло внимание к проблеме порога перколяции [1–6].

Характерной особенностью НК является резкое изменение свойств в узком диапазоне концентраций наночастиц (НЧ). Рост вязкости трактуется как образование упругой сетки [7]. Формирование сетки проявляется также в механических, электрофизических и других свойствах композитов [8–13]. Для этих свойств формирование сетки формулируется как перколяция, или протекание.

Теория перколяции [14, 15] основана на идее, что при увеличении объемной концентрации ϕ НЧ объединяются в постоянно увеличивающиеся кластеры и, когда достигается определенное значение ϕ_c , образуют бесконечную структуру — перколяционный кластер. Значение ϕ_c называется порогом перколяции.

Все кластеры имеют фрактальную структуру. “Путешествие” по связям, соединяющим НЧ в конечном кластере ($\phi < \phi_c$), неизбежно приводит к терминальным ветвям (“хвостам”). Перколяционный кластер ($\phi \geq \phi_c$) соединяет противоположные границы образца, хотя число “хвостов” в его структуре может быть большим. Порог перколяции определяется соотношениями¹ (1):

$$\sigma \propto \begin{cases} 0, & \phi < \phi_c \\ (\phi - \phi_c)^\beta, & \phi \geq \phi_c. \end{cases} \quad (1)$$

Вводится также представление о корреляционной длине (характерном размере) конечного кластера ξ :

$$\xi \propto (\phi_c - \phi)^{-\nu}, \quad \phi < \phi_c.$$

Значения критических показателей β и ν сильно варьируют в зависимости от типа конкретной системы, хотя теоретически для трехмерной системы $\beta = 2$. Фрактальная размерность перколяционного кластера D_f меньше евклидовой размерности пространства D : $D_f = D - \beta/\nu$.

Существует множество подходов к объяснению перколяционного поведения НК, основанных, главным образом, на вычислительных моделях [16–19], но ни одной из них не удалось объяснить все различные экспериментальные результаты, поскольку в таких системах играют роль многие факторы, в частности межфазное взаимодействие [20–22].

ФОРМИРОВАНИЕ ПЕРКОЛЯЦИОННОЙ СЕТКИ

Как сказано выше, при достижении критической концентрации ϕ_c свойства НК изменяются кардинальным образом, что обусловлено возникновением перколяционного кластера (рис. 1) контактирующих друг с другом НЧ.

Для сферических частиц установлена не зависящая от типа решетки величина порога перколя-

¹ На самом деле зависимость более сложная, во многих случаях S-образная [17].

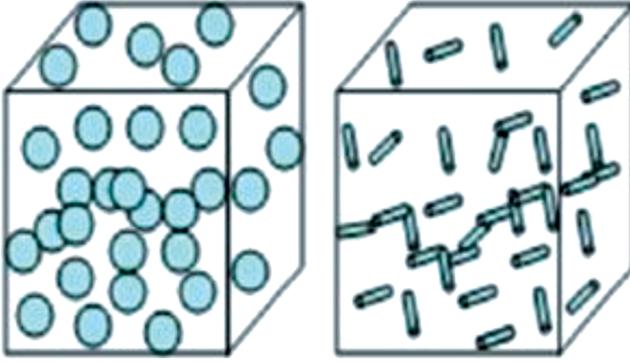


Рис. 1. Схематическое изображение НК с перколяционными кластерами, образованными сферическими и стержневыми НЧ [17].

ции $\phi_c \cong 0.16$ с точностью порядка 10% [15]. В случае анизодиаметричных НЧ, таких как нанотрубки и графен, дело обстоит не так просто. Сложность связана с тем, что возможны различные варианты взаимных контактов и ориентации НЧ. В целях ее преодоления предложена теория исключенного объема [1–3].

Основная идея этого подхода заключается в том, что порог перколяции связан не с истинным объемом самого объекта, а с его исключенным объемом. Так, если N_c является критической концентрацией числа объектов в системе, V – объем одного из таких объектов, а $\langle V_c \rangle$ – соответствующий исключенный объем, то свойство инвариантности величины $N_c V$, установленное для перколяции как образование сетки, больше не действительно, но инвариант (то есть нечувствительный к структуре решетки параметр) равен $N_c \langle V_c \rangle$.

В качестве НЧ в работе [23] рассматривается цилиндр, концы которого представляют собой полусферы, что позволяет в пределе получать сферу или стержень. Объем такой частицы V определен уравнением (2)

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 + \pi r^2 l, \quad (2)$$

$$\langle V_c \rangle = \left[8\left(\frac{4}{3}\right)\pi r^3 + 8\pi l r^2 \right] + 4l^2 r \langle \sin \gamma \rangle_\mu. \quad (3)$$

Таблица 1. Зависимость порога перколяции от угла ориентации НЧ [3]

γ , град	$\sin \gamma$	ϕ_c , об. %
0	0	$16.05 \leq \phi_c \leq 20.53$
30	0.5	$1.00 \leq \phi_c \leq 1.99$
60	0.866	$0.75 \leq \phi_c \leq 1.49$
90	1	$0.58 \leq \phi_c \leq 1.15$

Здесь l – длина, r – радиус цилиндра, $\langle \sin \gamma \rangle_\mu$ – среднее значение для случая, когда диапазон углов ориентации лежит в пределах телесного угла γ вокруг оси z . Вводится понятие аспектного отношения $\chi = l/2r$.

Первый член в формуле (3) – исключенный объем, окружающий НЧ, а второй был предложен [24] для характеристики влияния распределения ориентаций на исключенный объем при условии $l \gg r$. Для исключенного объема системы объектов авторы [3] получили нижнюю оценку 1.4 путем моделирования системы бесконечно тонких цилиндров и верхнюю границу 2.8 для случая $\chi = l/2r \rightarrow 1$. Таким образом, ϕ_c находится в пределах

$$1 - \exp\left(\frac{-1.4V}{\langle V_c \rangle}\right) \leq \phi_c \leq 1 - \exp\left(\frac{-2.8V}{\langle V_c \rangle}\right). \quad (4)$$

В работе [3] получена связь величины порога перколяции с ориентацией цилиндрических частиц (табл. 1).

Заметим, этот подход должен учитывать, что для достижения порога перколяции достаточно иметь относительно небольшую долю, порядка 30%, контактирующих элементов [15].

Идеология исключенного объема, выражаемая уравнением (4), определяет “геометрические” пределы порога перколяции. Истинные значения ϕ_c могут отличаться от них достаточно сильно. В частности, это связано с наличием в НК межфазных слоев, “прокладок” матрицы между НЧ.

РОЛЬ МЕЖЧАСТИЧНЫХ СЛОЕВ

Толщина слоя δ между частицами вносит относительно малый вклад в эффективные свойства композитов, содержащих микрочастицы, но поскольку δ может быть сравнима с размером НЧ, ее потенциальное влияние в НК существенно. В частности, перколяция может иметь место при объемных долях ниже теоретических пороговых значений из-за возможности передачи внешнего воздействия через последовательность НЧ–прослойка–НЧ, другими словами, “псевдоперколяционный” контакт [23].

Естественно, в этом случае величина ϕ_c будет зависеть от свойств среды и различна для физически разных способов испытаний. Так, “реологический” порог перколяции в НК углеродные нанотрубки (УНТ)/полиметилметакрилат составляет 0.12 мас. %, тогда как по данным об электропроводности он равен 0.39 мас. % [6]. Этот факт, как считают авторы, обусловлен крайне низкой проводимостью полимерной матрицы, с одной стороны, и участием нанотрубок в образовании макромолекулярной сетки зацеплений, с другой.

Электропроводность в полимерных НК осуществляется посредством туннельного эффекта:

хотя соседние НЧ напрямую не связаны, проводимость может реализовываться посредством прыжков электронов между ними [25]. Вероятность процесса электронного туннелирования p определяет формула

$$p = p_0 \exp(-2\delta/\epsilon). \quad (5)$$

Здесь p_0 – константа, ϵ – характерная длина туннелирования, обычно величина порядка нескольких нм.

При этом критические значения δ отвечают соотношениям $\delta_c/l \propto \chi^{-2}$ для стержней и $\delta_c/D \propto \chi^{-1}$ для дисков [25]. В случае дисков $\chi = D/t$, т.е. это отношение диаметра диска к его толщине.

Если перколяционный механизм электропроводности более или менее ясен, то объяснить псевдоперколяционный эффект применительно к механическим свойствам гораздо труднее. Как показало микромеханическое моделирование композита “параллельные стержни в матрице”, с увеличением модуля упругости межфазного слоя толщиной около 15 нм наблюдается рост как трансверсального, так и продольного модулей. При этом механический перколяционный эффект проявлялся даже при умеренной жесткости межфазного слоя [23].

Порог электрической перколяции является нижним пределом порога жесткости. Действительно, когда проводящий путь сформирован, составляющие его УНТ еще лабильны и не могут нести нагрузку. Только ту концентрацию, которая обеспечивает достаточно сильные взаимодействия между УНТ для образования жесткой связи, можно рассматривать как порог перколяции. Согласно [26] “механический” $\phi_c = 8.2/\chi$, “электрический” – $5.8/\chi$.

В работе [27] приведены следующие данные: “реологический” порог перколяции в случае двумерных НЧ (дисков) равен $1.27/\chi$, “механический” $1.6/\chi$. Последнее соотношение практически совпадает с критической концентрацией перекрытия для дисков, полученной из простых соображений концепции исключенного объема: $\phi_c = \pi/2\chi$ [24].

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ПЕРКОЛЯЦИИ

Различные теоретические подходы, такие как предложенные в [18, 23, 28–37], логически и математически довольно сложны, хотя лежащая в их основе модель проста: это формирование сетки. Однако согласно принципу бритвы Оккама “не следует множить сущее без необходимости”. Поэтому рассмотрим простую модель.

Простейший аналитический подход к вычислению порогового значения перколяции предложили Ли и Ким [38].

Суть их модели сводится к следующему. Весь объем системы делится на кубические элементы с длиной ребра L . Каждый куб содержит одну проводящую НЧ. Общее число кубических элементов равно общему количеству НЧ. Объемная доля наполнителя ϕ равна:

$$\phi = \frac{V_{NP}}{L^3}, \quad (6)$$

где V_{NP} объем НЧ.

Если L равно сумме геометрического размера частицы (например, диаметра шара D) и толщины слоя δ матрицы, который обеспечивает туннельную передачу заряда, то весь объем станет проводящим. Согласно [38] это порог перколяции:

$$\phi_c = \frac{V_{NP}}{(D + \delta)^3}. \quad (7)$$

Порог перколяции ϕ_{c3} для трехмерных проводящих сферических НЧ равен [38, 39]:

$$\phi_{c3} = \frac{\pi D^3}{6(D + \delta)^3} \rightarrow \frac{\pi}{6} \cong 0.523 \quad (8)$$

при $D \gg \delta$.

Двумерные НЧ, содержащиеся в полимерных НК, моделировали тонкими круглыми пластинками толщиной t и диаметром D , диспергированными в матрице [18, 19]. Если дробь $D/t = \chi$, представляющая собой аспектное отношение, больше 1, необходимо учитывать ориентацию НЧ.

Порог перколяции ϕ_{c2} в случае двумерных НЧ определится как

$$\phi_{c2} = \frac{\pi D^2 t}{4 \langle \cos^2 \gamma \rangle (D + \delta)^3} \rightarrow \frac{27\pi}{4\chi} = \frac{21.2}{\chi}, \quad (9)$$

где γ – угол между направлениями ориентации НЧ и образца, угловые скобки обозначают усреднение; в трехмерном пространстве для случайного распределения ориентации $\langle \cos^2 \gamma \rangle = 1/3$.

Итак, ϕ_{c2} обратно пропорционально аспектному отношению χ .

Одномерные НЧ, содержащиеся в полимерных НК, моделировали тонкими стержнями с толщиной d и длиной l , $\chi = l/d$ [40]. Порог перколяции, ϕ_{c1} , определяется как

$$\phi_{c1} = \frac{\pi d^2 l}{4 \langle \cos^2 \gamma \rangle (l + \delta)^3} \rightarrow \frac{27\pi}{4\chi^2}. \quad (10)$$

Однако в [1] высказано мнение, что $\phi_{c1} \propto \chi^{-1}$ при $\chi \leq 15$, в случае больших значений аспектного отношения $\phi_{c1} \propto \chi^{-2}$.

Естественно, порог перколяции зависит от конкретных размерных характеристик НЧ и их

Порог перколяции, об. %

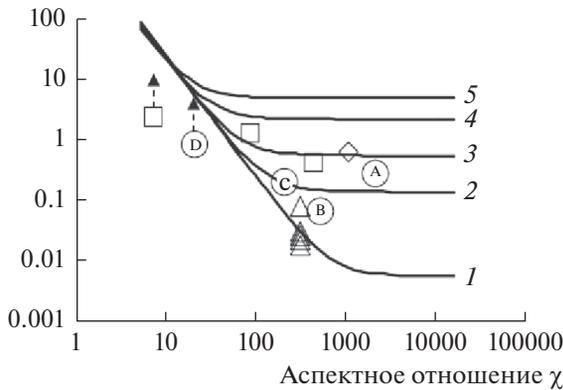


Рис. 2. Связь значений порога перколяции с параметрами χ и ϵ . Кривые – расчет по (11) при $\epsilon = 0.01$ (1), 0.05 (2), 0.1 (3), 0.2 (4) и 0.4 (5) [41]; точки – экспериментальные данные для многослойных УНТ в эпоксидной матрице: A, B, C, D [41]; \square [43]; \diamond [44]; \triangle [45].

распределения (степени диспергирования) в матрице НК. Повышение степени диспергирования НЧ в полимерной матрице может снизить значение порога перколяции. На рис. 2 представлены данные [41] по влиянию степени диспергирования и аспектного отношения χ частиц на величину ϕ_c . Авторы этой работы рассмотрели поведение цилиндрических НЧ, используя модифицированные (с учетом агрегации) формулы (8) и (10): предполагалось, что агрегированные НЧ образуют сферические клубки. Это приближение является упрощением экспериментально наблюдаемых агломератов и не учитывает факты изогнутости УНТ и наличия их трехмерной сетки. Однако ранее такую модель успешно применяли для изучения влияния сферических включений на упругие свойства композитов, армированных УНТ [8, 42].

Итак, если объемная доля ϵ цилиндрических частиц наполнителя включена в сферические агломераты, то

$$\phi_c = 0.523\epsilon + (1 - \epsilon) \frac{21.2}{\chi^2}. \quad (11)$$

Как видно, с ростом χ значения ϕ_c выходят на плато, и только агрегация становится решающим фактором. Чем меньше степень агрегации ϵ , то есть чем выше дисперсность НЧ, тем ниже порог перколяции. В то же время значение ϕ_c нечувствительно к размеру агрегатов при $\chi < 10$. Представленные на рис. 2 экспериментальные данные по электропроводности НК на постоянном ([41, 44]) и переменном ([43, 45]) токе, относятся к НЧ, различающимся как аспектным отношением, так и способом смешивания с полимером, следствием чего является разная степень их агрегирования.

В работе [46] (см. также [47, 48]) приведены многочисленные данные по порогу перколяции для полимерных НК, содержащих УНТ (χ порядка 1000) в качестве наполнителя. Они показывают, что, в отличие от других полимеров, в случае эпоксидных матриц значение ϕ_c , как правило, находится в интервале 10^{-3} – 10^{-1} мас. %. Если исходить из модели, то по формуле (10) ϕ_c одиночных УНТ должна быть порядка 10^{-5} , что согласуется с предельными значениями (объемная концентрация многослойных УНТ приблизительно вдвое выше массовой, а в случае однослойных УНТ они близки).

КОРРЕКЦИЯ МОДЕЛИ [49]

На взгляд авторов [41], экспериментальные результаты согласуются с расчетными. Однако если сравнить то, что дает теория, с данными компьютерного моделирования, увидим, что предложенная модель дает завышенные значения ϕ_c . Как уже было сказано, для композита, содержащего случайно расположенные частицы наполнителя сферической формы и близкого размера, значение ϕ_c приблизительно равно 0.16 [15]. В то же время формула (8) дает величину 0.523.

Дело в том, что модель требует, по существу, чтобы для перколяции все элементарные объемы стали проводящими. Между тем, для реализации эффекта перколяции достаточно иметь относительно небольшую долю таких элементарных объемов. Так, в рамках задачи узлов² на кубической решетке эта доля равна примерно 0.31 [15]. Учитывая это обстоятельство, получаем: $0.523 \times 0.31 = 0.162$, т.е. совпадение с данными компьютерного моделирования. Следовательно, каждое рассчитанное в соответствии с моделью значение порога перколяции должно быть умножено на 0.31.

С учетом приведенной выше поправки

$$\phi_{c2} = \frac{6.57}{\chi}, \quad (9a)$$

$$\phi_{c1} = \frac{6.57}{\chi^2}. \quad (10a)$$

Это означает, что расчетные данные, приведенные на рис. 2, завышены, а УНТ агрегированы в большей степени, чем это следует из рисунка.

Кроме того, метод усреднения вызывает сомнения. В работе [28], на которую ссылаются авторы, проведено усреднение по углам ориентации НЧ, отсюда коэффициент 1/3. Но логичнее было бы получить среднее значение порога перколяции, имея в виду прямую зависимость последнего от угла ориентации НЧ γ [3, 50, 51], т.е.

² Согласно теории протекания (перколяции) на решетке в задаче узлов определяют долю проводящих узлов.

$\varphi_{c1} = f(l_\gamma)$, а $\varphi_{c2} = f(D_\gamma)$. Поэтому метод усреднения должен учитывать это обстоятельство. Например, таким образом:

$$\varphi_{c1\gamma} = \frac{\pi d^2 l}{4(l_\gamma + \delta)^3} \rightarrow \frac{\pi}{4\chi^2 \cos^3 \gamma}, \quad (12)$$

где $l_\gamma/l = \cos \gamma$, т.е.

$$\varphi_{c1\gamma} \cos^3 \gamma = \frac{\pi}{4\chi^2}. \quad (13)$$

Соответственно

$$\varphi_{c1} = \langle \varphi_{c1\gamma} \cos^3 \gamma \rangle = B \frac{\pi}{4\chi^2}. \quad (14)$$

Аналогичное соотношение получается для дисков:

$$\varphi_{c2} = \langle \varphi_{c2\gamma} \cos^3 \gamma \rangle = B \frac{\pi}{4\chi}, \quad (15)$$

где $\cos \gamma = D_\gamma/D$.

В свете сказанного выше формула (11) примет вид

$$\varphi_c = 0.162\varepsilon + (1 - \varepsilon) B \frac{\pi}{4\chi^2}. \quad (11a)$$

Вычислить коэффициент B можно, опираясь на данные зависимости $\varphi_{c1} = f(l_\gamma)$. Например, в работе [3] получена связь величины порога перколяции со степенью ориентации цилиндрических частиц $\cos \gamma$ (табл. 1).

Пользуясь этими данными, получаем:

$$\begin{aligned} \varphi_{c1} &= \langle \varphi_{c1\gamma} \cos^3 \gamma \rangle = \\ &= \frac{\sum_\gamma \varphi_{c1\gamma} \cos^3 \gamma}{\sum_\gamma \cos^3 \gamma} = \frac{4 \frac{\pi}{4\chi^2}}{1.774} = 2.25 \frac{\pi}{4\chi^2}. \end{aligned} \quad (16)$$

По-видимому, угловая зависимость φ_c может объяснить результаты экспериментов [47, 52] по влиянию скорости сдвига на порог перколяции (рис. 3). Как показано в табл. 1, высокой степени ориентации ($\gamma = 0$) соответствует большая величина φ_c . Снижение степени ориентации ведет к существенному уменьшению порога перколяции. Если бы интенсивность перемешивания уменьшала агрегацию и это определяло результаты эксперимента, то эффект был бы обратным: чем выше интенсивность перемешивания, тем ниже порог перколяции.

Теоретическое исследование влияния степени ориентации УНТ на электропроводность с использованием моделирования методом Монте-Карло было проведено в работе [51]. Оказалось, что минимальное удельное сопротивление имело место при невысокой, а не идеальной степени

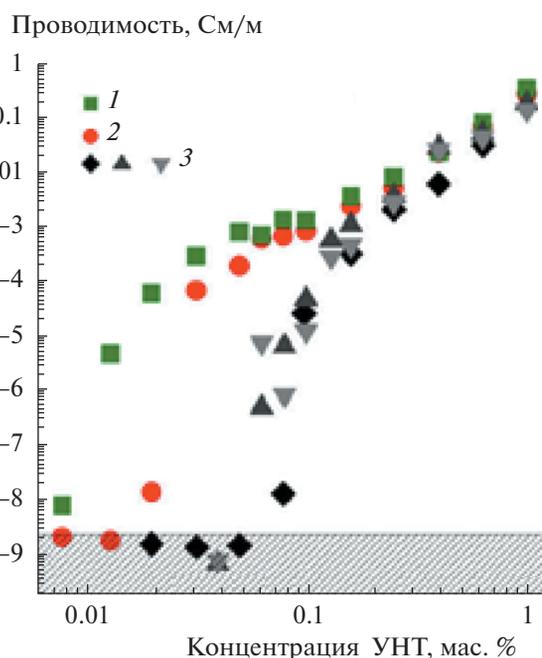


Рис. 3. Проводимость НК многослойные УНТ/эпоксидная смола как функция массовой доли УНТ для образцов, полученных при различной скорости перемешивания дисперсии до отверждения в течение 5 мин при 80°С: 50 (1), 500 (2) и 2000 об./мин (3). Данные [47].

ориентации УНТ в их однослойных и многослойных пленках.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнение различных подходов к проблеме порога перколяции показывает следующее. Компьютерные модели убедительно решают частные задачи, не всегда поддающиеся обобщению. Идея об исключенном объеме дает возможность получать ориентировочную оценку φ_c . Простую модель Ли и Кима [38] можно использовать для расчета величины порога перколяции полимерных НК, но с существенными поправками [49]: во-первых, необходимо учитывать множитель 0.31 [15], во-вторых, более корректно усреднять ориентацию анизодиаметричных НЧ. Как следствие, уравнение (11a) приводит к более низким значениям порога перколяции, чем получаемые из (11), но в пределах одного десятичного порядка. При этом надо подчеркнуть, что уравнение (13) и аналогичное уравнение для дисков являются инвариантами, не зависящими от угла ориентации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Госзадания ИПХФ РАН (регистрационный номер темы АААА-А19-119032690060-9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Balberg I., Anderson C.H., Alexander S., Wagner N.* // Phys. Rev. B. 1984. V. 30. P. 3933.
2. *Balberg I.* // Philosoph. Mag. B. 1987. V. 56. P. 991.
3. *Celzard A., McRae E., Deleuze C., Dufort M., Furdin G., Maréché J.F.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 53. P. 6209.
4. *Pukánszky B.* // Compos. 1990. V. 21. P. 255.
5. *Youngs I.J.* // J. Phys. D. 2003. V. 36. P. 738.
6. *Du F., Scogna R.C., Zhou W., Brand S., Fischer J.E., Winey K.* // Macromolecules. 2004. V. 37. P. 9048.
7. *Hobbie E.K., Fry D.J.* // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. 124907.
8. *Kozlov G.V., Dolbin I.V.* // J. Appl. Mech. Techn. Phys. 2018. V. 59. P. 765.
9. *Козлов Г.В., Долбин И.В.* // Изв. вузов. Физика. 2018. Т. 61. № 5. С. 151.
10. *Martin-Gallego M., Bernal M.M., Hernandez M., Verdejo R., Lopez-Manchado M.A.* // Eur. Polym. J. 2013. V. 49. P. 1347.
11. *Shi B., Dong L., Li M., Liu B., Kim K., Xu X., Zhou J., Liu J.* // Appl. Phys. Lett. 2018. V. 113. 041902.
12. *Marsden A.J., Papageorgiou D.G., Vallés C., Liscio A., Palermo V., Bissett M.A., Young R.J., Kinloch I.A.* // 2D Mater. 2018. V. 5. 032003.
13. *Wang S., Liang R., Wang B., Zhang C.* // Carbon. 2009. V. 47. P. 53.
14. *Stauffer D., Aharony A.* Introduction to Percolation Theory. London: Taylor and Francis, 1994.
15. *Эфрос А.Л.* Физика и геометрия беспорядка. М.: Наука, 1982.
16. *Spanos P., Elsbernd P., Ward B., Koenck T.* // Philos. Trans. R. Soc. A. 2013. V. 371. 20120494.
17. *Rahaman M., Aldalbah A., Govindasami P., Khanam N.P., Bhandari S., Feng P., Altalhi T.* // Polymers. 2017. V. 9. P. 527.
18. *Ni X., Hui C., Su N., Jiang W., Liu F.* // Nanotechnology. 2018. V. 29. 075401.
19. *Ni X., Hui C., Su N., Cutler R., Liu F.* // Nanotechnology. 2019. V. 30. 185302.
20. *Yan K.Y., Xue Q.Z., Zheng Q.B., Hao L.Z.* // Nanotechnology. 2007. V. 18. 255705.
21. *Wang Y., Yang C., Pei Q.-X., Zhang Y.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. P. 8272.
22. *Deng H., Wu F., Chen L., Xu Z.W., Liu L.S., Yang C.Y., Mai W., Cheng B.W.* // J. Appl. Polym. Sci. 2014. V. 131. 41164.
23. *Baxter S.C., Robinson C.T.* // Compos. Sci. Technol. 2011. V. 71. P. 1273.
24. *Onsager L.* // Ann. N.Y. Acad. Sci. 1949. V. 51. P. 627.
25. *Ambrosetti G., Grimaldi C., Balberg I., Maeder T., Danani A., Ryser P.* // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. 155434.
26. *Chen Y., Pan F., Guo Z., Liu B., Zhang J.* // J. Mech. Phys. Solids. 2015. V. 84. P. 395.
27. *Plummer C.J.G., Rodlert M., Bucaille J.-L., Grünbauer H.J.M., Månson J.-A.E.* // Polymer. 2005. V. 46. P. 6543.
28. *Nadiv R., Fernandes R.M.F., Ochbaum G., Dai J., Buza-glo M., Varenik M., Regev O.* // Polymer. 2018. V. 153. P. 52.
29. *Kale S., Karimi P., Sabet F.A., Jasiuk I., Ostoja-Starzewski M.* // J. Appl. Phys. 2018. V. 123. 085104.
30. *Gharehnozifam Z., Baniassadi M., Abrinia K., Karimpour M., Baghani M.* // Int. J. Appl. Mech. 2016. V. 08. 1650055.
31. *Soto M., Esteva M., Martínez-Romero O., Baez J., Elías-Zúñiga A.* // Materials. 2015. V. 8. P. 6697.
32. *Chen Y., Pan F., Wang S., Liu B., Zhang J.* // Compos. Struct. 2015. V. 124. P. 292.
33. *Mutlay İ., Tudoran L.B.* // Fuller. Nanotub. Carbon Nanostr. 2014. V. 22. P. 413.
34. *Lu W., Chou T.-W., Thostenson E.T.* // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 96. 223106.
35. *Seidel G.D., Lagoudas D.C.* // J. Compos. Mater. 2009. V. 43. P. 917.
36. *Balberg I.* // J. Phys. D. 2009. V. 42. 064003.
37. *White S.I., DiDonna B.A., Mu M., Lubensky T.C., Winey K.I.* // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. 024301.
38. *Li J., Kim J.-K.* // Compos. Sci. Technol. 2007. V. 67. P. 2114.
39. *Zhang B., Yu Y., Liu Y., Huang Z.-D., He Y., Kim J.-K.* // Nanoscale. 2013. V. 5. P. 2100.
40. *Li J., Ma P.C., Sze C.W., Kai T.C., Tang B.Z., Kim J.K.* // Proc. 16th Int. Conf. on Composite Materials. CM-16. Kyoto, Japan. 2007. <http://hdl.handle.net/1783.1/50129>.
41. *Li J., Ma P.C., Chow W.S., To C.K., Tang B.Z., Kim J.-K.* // Adv. Funct. Mater. 2007. V. 17. P. 3207.
42. *Shi D.-L., Feng X.-Q., Huang Y.Y., Hwang K.-C., Gao H.* // J. Eng. Mater. Technol. 2004. V. 126. P. 250.
43. *Kim Y.J., Shin T.S., Choi H.D., Kwon J.H., Chung Y.C., Yoon H.G.* // Carbon. 2005. V. 43. P. 23.
44. *Allaoui A., Bai S., Cheng H.M., Bai J.B.* // Compos. Sci. Technol. 2002. V. 62. P. 1993.
45. *Bai J.B., Allaoui A.* // Compos.: Part A. 2003. V. 34. P. 689.
46. *Combessis A., Bayon L., Flandin L.* // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 102. 011907.
47. *Bauhofer W., Kovacs J.Z.* // Compos. Sci. Technol. 2009. V. 69. P. 1486.
48. *Spitalsky Z., Tasis D., Papagelis K., Galiotis C.* // Prog. Polym. Sci. 2010. V. 35. P. 357.
49. *Иржак В.И.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. С. 1228.
50. *Du F., Fischer J.E., Winey K.I.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. 121404.
51. *Behnam A., Guo J., Ural A.* // J. Appl. Phys. 2007. V. 102. 044313.
52. *Kovacs J.Z., Velagala B.S., Schulte K., Bauhofer W.* // Compos. Sci. Technol. 2007. V. 67. P. 922.

ПЕРЕСТРОЙКА КОНФОРМАЦИОННОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИПЕПТИДОВ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО НАНОПРОВОДА ВО ВРАЩАЮЩЕМСЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ: МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2021 г. Н. Ю. Кручинин¹, *, М. Г. Кучеренко¹

¹Центр лазерной и информационной биофизики
Оренбургского государственного университета,
просп. Победы 13, Оренбург, 460018 Россия

*e-mail: kruchinin_56@mail.ru

Поступила в редакцию 19.06.2020 г.

После доработки 30.06.2020 г.

Принята к публикации 03.07.2020 г.

Методом молекулярной динамики исследованы конформационные изменения полиамфолитных и однородно заряженных полипептидов, адсорбированных на поверхности поляризованного в поперечном направлении нанопровода, в том числе, при вращении вектора поляризующего электрического поля. На поверхности поляризованного в поперечном направлении нанопровода наблюдалось вытягивание макромолекулярной опушки полиамфолитного полипептида в направлении поляризации, а однородно заряженный полипептид смещался в поляризованную область поперечного сечения с зарядом, противоположным знаку заряда звеньев макроцепи. Отношение толщины опушки в направлении поляризации к ее толщине в ортогональном направлении в поперечном сечении оказалась тем больше, чем больше расстояние между разноименно заряженными звеньями в полиамфолитном полипептиде. Во вращающемся вокруг оси металлического нанопровода электрическом поле наблюдается вращение в том же направлении вокруг нанопровода адсорбированных на его поверхности однородно заряженных полипептидов, а также полиамфолитных полипептидов, у которых расстояния между положительно и отрицательно заряженными звеньями в макроцепи было больше половины длины окружности нанопровода.

DOI: 10.31857/S0023291220060087

1. ВВЕДЕНИЕ

Управление конформационными изменениями макромолекулярных цепей, адсорбированных на поверхности плазмонных нанобъектов, под воздействием электрического поля, а также электромагнитного излучения вызывает особый интерес с точки зрения создания или модификации различных химических сенсоров и элементов устройств нанoeлектроники с регулируемыми характеристиками [1–3]. Целесообразным представляется использование в качестве таких наносистем золотых наностержней или нанопроводов [4, 5], на поверхности которых адсорбируются полиамфолитные или однородно заряженные макромолекулы. При этом золотые наностержни или нанопровода могут образовывать упорядоченные массивы и решетки [6, 7].

В работах [8–12] были исследованы конформационные изменения полиамфолитных полипептидов на поверхности однородно заряженных золотой подложки и наночастицы, а также на по-

верхности поляризованной золотой наночастицы, в том числе, при изменении направления ее поляризации с частотой, соответствующей сверхвысокочастотному электрическому полю. В случае адсорбции полиамфолитной макроцепи на поверхности поляризованной наночастицы [9–11] наблюдалось набухание макромолекулярной опушки с преимущественным выбрасыванием петель в направлении оси поляризации. Этот эффект может найти применение в наносистемах с управляемой анизотропией в зависимости от направления внешнего электрического поля. Такими наносистемами могут быть поляризованные в поперечном направлении металлические наностержни или нанопровода, которые образуют упорядоченные массивы и решетки, и на поверхности которых адсорбируются макромолекулы полиамфолитов или полиэлектролитов. При изменении направления вектора внешнего электрического поля, который при этом всегда находится в поперечном направлении по отношению к оси нанопровода, конформационная структура

адсорбированной макроцепи, содержащей заряженные звенья, будет изменяться в зависимости от направления приложенного электрического поля.

В ряде работ [13–15] исследовались возможности создания наноустройств и наномоторов на базе углеродных нанотрубок, в которых для обеспечения функционирования использовалось вращающееся в поперечном направлении электрическое поле. Поэтому наносистемы, в которых конформационная структура адсорбированных на поверхности цилиндрических нанообъектов макромолекулярных цепей будет изменяться под воздействием вращающегося в поперечном направлении электрического поля, также могут найти применение при создании подобных наномоторов и наноустройств.

Электрическая составляющая циркулярно поляризованного монохроматического электромагнитного поля, распространяющегося вдоль оси z параллельно оси наноцилиндра, имеет вид

$$\mathbf{E}(t) = (E_0 \mathbf{n}_x + iE_0 \mathbf{n}_y) \exp(i\Omega t - kz). \quad (1)$$

Здесь $\mathbf{n}_x, \mathbf{n}_y$ – единичные орты координатных декартовых осей x и y . В длинноволновом пределе для волнового числа $k \rightarrow 0$ фазы $kz, k(z + \Delta z)$ волны (1) мало отличаются друг от друга, и на длине $l \ll 1/k$ получаем вращающееся с частотой Ω электрическое поле напряженностью E_0 . В адиабатически медленном варианте вращения поля необходимо, чтобы частота Ω была много меньше характерных частот ω_c конформационных переходов фрагментов макроцепи ~ 1 ГГц (1 нс^{-1}). Таким образом, как и в работах [9–11], мы вновь будем рассматривать СВЧ-поля, но уже не только линейной, но и циркулярной поляризации.

Адсорбционный потенциал поверхности нанопровода кругового сечения в случае ван-дер-ваальсовой адсорбции может быть эффективно представлен комбинацией простейших модельных потенциалов “твердая стенка–дельта-функциональная яма”: $V_1(r) = V_\infty(R) - \alpha\delta(r - r_0)$ (R – радиус цилиндра) [16, 17]. При помещении проводящего нанопровода в однородное электрическое поле его потенциал в результате поляризации приобретает зависимость от угловой переменной φ в плоскости поперечного сечения. В переменном монохроматическом СВЧ-поле $\mathbf{E}(t) = E_0(\mathbf{n}_x + i\mathbf{n}_y) \exp(i\Omega t)$ имеет место изменение поляризации по гармоническому закону с частотой Ω , и к адсорбционному потенциалу $V_1(r)$ добавляется потенциал $-eE_0 r \cos(\varphi - \Omega t)$ внешнего поля $\mathbf{E}(t)$, а также потенциал $V_p(r, \varphi - \Omega t)$ поля поляризованной поверхности наноцилиндра: $V_2(r, \varphi, \Omega t) = -eE_0 r \cos(\varphi - \Omega t) + V_p(r, \varphi - \Omega t)$. Тогда суммарный потенциал поля в пространстве

вне нанопровода с циркулярно поляризованной волной (1) может быть записан в виде

$$V(\mathbf{r}, t) = V_1(r) + V_2(r, \Phi(t)) = V_\infty(R) - \alpha\delta(r - r_0) - eE_0 r \cos \Phi + V_p(r, \Phi), \quad (2)$$

где $\Phi(t) = \varphi - \Omega t$,

$$V_2(r, \Phi) = -eE_0 r \cos \Phi + \frac{\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2}{\varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_2} R^2 e E_0 \frac{\cos \Phi}{r} \quad (3)$$

– энергия взаимодействия звена полиэлектролита, несущего заряд e , с первичным внешним электрическим полем и полем поляризации провода. Диэлектрические проницаемости $\varepsilon_1(\omega), \varepsilon_2$ в (3) характеризуют металл нанопровода и окружающую среду соответственно. Напряженность квазистатического поля $\mathbf{E}_2(r, \varphi, t) = -\nabla V_2/e$ вне цилиндра, т.е. для $r > R$, при помещении его в поле $\mathbf{E}(t)$ принимает вид

$$\mathbf{E}_2(r, \varphi, t) = E_0 \mathbf{n}_x \cos \Omega t + E_0 \frac{\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2}{\varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_2} \frac{R^2}{r^2} \times \left[(1 - 2 \sin^2 \varphi) \cdot \mathbf{n}_x \cos \Omega t + \sin 2\varphi \cdot \mathbf{n}_y \sin \Omega t \right]. \quad (4)$$

В случае макроцепного полиамфолита вместо заряда e звена можно ввести эффективный дипольный момент \mathbf{p} электронейтральной группы звеньев. Используя (4), можем записать энергию $V_2^p = -\mathbf{p} \mathbf{E}_2(r, \varphi, t)$ взаимодействия поля $\mathbf{E}_2(r, \varphi, \Omega t)$ с дипольным моментом \mathbf{p} полиамфолита в виде

$$V_2^p(r, \varphi, t) = -E_0(\mathbf{p} \mathbf{n}_x) \cos \Omega t - E_0 \frac{\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2}{\varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_2} \frac{R^2}{r^2} \times \left[(1 - 2 \sin^2 \varphi) \cdot (\mathbf{p} \mathbf{n}_x) \cos \Omega t + \sin 2\varphi \cdot (\mathbf{p} \mathbf{n}_y) \sin \Omega t \right]. \quad (5)$$

Диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_1(\omega)$ металла нанопровода имеет сильную дисперсию в оптическом диапазоне частот. В случае слабого СВЧ-поля учет потенциалов (3) и (5) при построении аналитической модели перестройки конформационной структуры макроцепи, как это было сделано, например, в работе [9], может быть произведен в рамках теории возмущений.

Авторами ряда работ исследовались наносистемы, в которых макромолекулярные цепи были адсорбированы на поверхностях нанообъектов различной формы, с целью использования подобных наносистем в люминесцентно-оптическом измерителе концентрации кислорода [16, 17]. В качестве таких наносистем с управляемыми под воздействием электрического поля параметрами также могут быть использованы рассмотренные в данной статье наноструктуры, представляющие собой поляризованный металлический нанопровод с адсорбированной на его поверхности поли-

амфолитной или однородно заряженной макроцепью.

Таким образом, целью данной работы является исследование перестройки конформационной структуры полиамфолитных и однородно заряженных полипептидов на поверхности поляризованного в поперечном направлении золотого нанопровода, в том числе, при вращении вектора поляризующего электрического поля.

2. МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Молекулярно-динамическое (МД) моделирование было проведено с использованием программного комплекса NAMD 2.13 [18]. Была рассмотрена молекулярная система, в которой полипептид располагался на поверхности цилиндрического золотого нанопровода. При этом атомы нанопровода в процессе МД-моделирования оставались зафиксированными.

Модель золотого нанопровода была получена путем вырезания цилиндра радиусом 1.5 нм и длиной 15.5 нм из кристалла золота. Были рассмотрены четыре в целом нейтральных полиамфолитных полипептида с разным порядком расположения заряженных аминокислотных остатков:

1) полипептид A400R100D100, состоящий из 600 аминокислотных остатков с 400 звеньями Ala (A) с равномерно распределенными 100 звеньями Asp (D, заряд $-1e$) и 100 звеньями Arg (R, заряд $+1e$) – (ADAARA)₁₀₀,

2) полипептид A480R60D60, состоящий из 600 аминокислотных остатков с 480 звеньями Ala с равномерно распределенными 60 звеньями Asp и 60 звеньями Arg – (AADAARA)₆₀,

3) полипептид A784R98D98, состоящий из 980 аминокислотных остатков с 784 звеньями Ala с равномерно распределенными 49 парами звеньев Asp и 49 парами звеньев Arg – (A₄RRA₈DDA₄)₄₉,

4) полипептид A880R54D54, состоящий из 988 аминокислотных остатков с 880 звеньями Ala с равномерно распределенными 27 парами звеньев Asp и 27 парами звеньев Arg – A₈(A₈DDA₁₆RRA₈)₂₇A₈.

Также были рассмотрены три однородно заряженных полипептида, состоящие из 800 аминокислотных остатков:

5) полипептид A760D40 (суммарный заряд макроцепи $-40e$), состоящий из 760 звеньев Ala с равномерно распределенными 40 звеньями Asp – (A₁₀DA₉)₄₀,

6) полипептид A720D80 (суммарный заряд макроцепи $-80e$), состоящий из 720 звеньев Ala с равномерно распределенными 80 звеньями Asp – (A₅DA₄)₈₀,

7) полипептид A640D160 (суммарный заряд макроцепи $-160e$), состоящий из 640 звеньев Ala

с равномерно распределенными 160 звеньями Asp – (A₂DA₂)₁₆₀.

Для полипептидов было использовано силовое поле CHARMM22 [19]. Их нековалентные взаимодействия с золотым нанопроводом описывались потенциалом Леннарда-Джонса, параметризованным в работе [20]. Потенциал Ван-дер-Ваальса обрезался на расстоянии 1.2 нм с помощью функции сглаживания между 1.0 и 1.2 нм. Электростатические взаимодействия рассчитывались непосредственно на расстоянии 1.2 нм, а на большем расстоянии использовался метод “частица–сетка” Эвальда (PME) [21] с шагом сетки 0.11 нм. Вся наносистема была помещена в куб с длиной ребра 24 нм, заполненный молекулами воды TIP3P [22]. Для контроля получения равновесных конформаций осуществлялось наблюдение за изменением среднеквадратичного расстояния (RMSD) между атомами полипептида в различных конформациях.

МД-моделирование производилось в три этапа. На первом этапе каждая из первых четырех макромолекул в целом нейтральных полиамфолитных полипептидов располагалась в виде неравновесного клубка рядом с поверхностью незапряженного цилиндрического золотого нанопровода, а каждая макроцепь из остальных однородно заряженных полипептидов располагалась рядом с положительно заряженной поверхностью нанопровода (поверхностная плотность заряда $+3.3 e/\text{нм}^2$). МД-моделирование производилось при постоянной температуре (термостат Берендсена), равной 900 К, с последующим ее понижением до 300 К. Это позволяло достигать более глубоких конформационных минимумов энергии макроцепи, в том числе, на более коротком участке траектории. Длина временной траектории достигала 15 нс. Были рассмотрены по три разных стартовых клубка для каждого полипептида. По результатам МД-моделирования были получены по три конформационные структуры для каждого рассмотренного полипептида, при которых он обволакивал нанопровод. Эти структуры были использованы затем в качестве стартовых конфигураций на втором этапе МД-моделирования, на котором полипептиды располагались на поверхности поляризованного в поперечном направлении нанопровода.

Локальное электрическое поле нанопровода, поляризованного в поперечном направлении, задавалось путем присваивания парциальных зарядов атомам нанопровода, расположенным на цилиндрической поверхности, по закону косинуса, что отвечало однородной поляризации нанопровода в поперечном направлении. Были получены следующие значения индуцированного дипольного момента нанопровода на единицу его длины: $p_{0.125} = 0.75$ кД/нм, $p_{0.25} = 1.5$ кД/нм, $p_{0.50} =$

$= 3.0$ кД/нм и $p_{1.00} = 6.0$ кД/нм. Нижний индекс у дипольного момента p означает максимальную величину парциального заряда одного атома в положительно заряженной области поляризованного нанопровода. По результатам МД-моделирования на поляризованном нанопроводе при различных значениях его дипольного момента на конечном стационарном участке траектории по всем полученным конформациям на поверхности нанопровода рассчитывались радиальные распределения средней плотности атомов полипептида с дифференциацией по типам звеньев, а также средние угловые распределения атомов полипептида с шагом в 10° по поперечному сечению. (Отрицательно заряженному полюсу по поперечному сечению нанопровода соответствует угол 180° , а положительно заряженному полюсу — угол 0°).

На третьем этапе производилось МД-моделирование полипептидов в поляризующем электрическом поле, вращающемся вокруг оси нанопровода. При этом в качестве стартовых конформационных структур полипептидов использовались конформации, полученные в результате МД-моделирования на поверхности поляризованного нанопровода. Для этого распределение парциальных зарядов на поверхности золотого нанопровода изменялось в соответствии с изменением направления поляризующего электрического поля, а, следовательно, и дипольного момента поперечного поляризованного нанопровода, который поворачивался на каждом отрезке МД-моделирования на 30° вокруг оси. При этом за все время МД-моделирования дипольный момент нанопровода поворачивался на один полный оборот вокруг оси. Время МД-моделирования при каждом изменении направления дипольного момента нанопровода достигало 0.5 нс, а температура МД-моделирования составляла 900 и 300 К. По результатам МД-моделирования при вращении дипольного момента нанопровода были построены средние угловые распределения атомов аминокислотных остатков при разных направлениях дипольного момента нанопровода.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

3.1. МД-моделирование полиамфолитных полипептидов на поверхности золотого нанопровода во вращающемся электрическом поле

В результате МД-моделирования полиамфолитных полипептидов на поверхности нейтрального неполяризованного золотого нанопровода макромолекулярная цепь адсорбировалась на его поверхности, обволакивая его. На рис. 1а [23] изображена конформационная структура полипептида A784R98D98 на поверхности неполяризованного нанопровода.

Схожие конформационные структуры были получены и для других рассмотренных полиамфолитных полипептидов. При этом формировались характерные радиальные распределения средней плотности атомов полипептида (рис. 2а, кривые 1–3) с пиком радиальной плотности у поверхности нанопровода [24] вне зависимости от типа звеньев, схожие со случаями адсорбции на плоской поверхности и поверхности сферической наночастицы [8–12]. Средние угловые распределения атомов полипептида по поперечному сечению по всем результатам МД-моделирования (рис. 2б, кривые 1–3) указывают на однородное в целом распределение атомов вокруг нанопровода с флуктуациями, которые объясняются объемом выборки.

При МД-моделировании на поверхности поляризованного в поперечном сечении золотого нанопровода происходила перестройка конформационной структуры адсорбированной полиамфолитной макроцепи, которая значительно отличалась от случая адсорбции на поверхности неполяризованного нанопровода (рис. 1б). По мере увеличения дипольного момента нанопровода с $p_{0.125}$ до $p_{1.00}$ все большее количество аминокислотных остатков Asp смещались к поверхности в положительную заряженную область нанопровода (вверху на рис. 1б), а аминокислотные остатки Arg смещались к поверхности в отрицательно заряженной области нанопровода (внизу на рис. 1б).

Кроме того, наблюдалось вытягивание макромолекулярной опушки в поперечном сечении в направлении дипольного момента из-за отталкивания одноименно заряженных по отношению к поверхности остатков в полярных областях нанопровода (рис. 1б). Это наиболее ярко выражено у полипептидов A784R98D98 и A880R54D54 с их большим расстоянием между разноименно заряженными аминокислотными остатками в макроцепи. По мере увеличения расстояния между положительными и отрицательными звеньями в макроцепи наблюдается выбрасывание все больших по размерам петель макроцепи в поперечном сечении нанопровода вдоль дипольного момента (рис. 1б). Такая перестройка конформационной структуры начиналась при значении дипольного момента нанопровода равном $p_{0.50}$ для всех полипептидов, а макромолекулярная опушка максимально вытягивалась при значении дипольного момента нанопровода равном $p_{1.00}$. При меньших значениях дипольного момента нанопровода такие конформационные изменения были слабо выражены.

Радиальные распределения средней плотности атомов полипептида на поверхности поляризованного нанопровода (рис. 2а, кривые 4–6) также значительно отличаются от распределений на неполяризованном нанопроводе (рис. 2а, кривые 1–3)

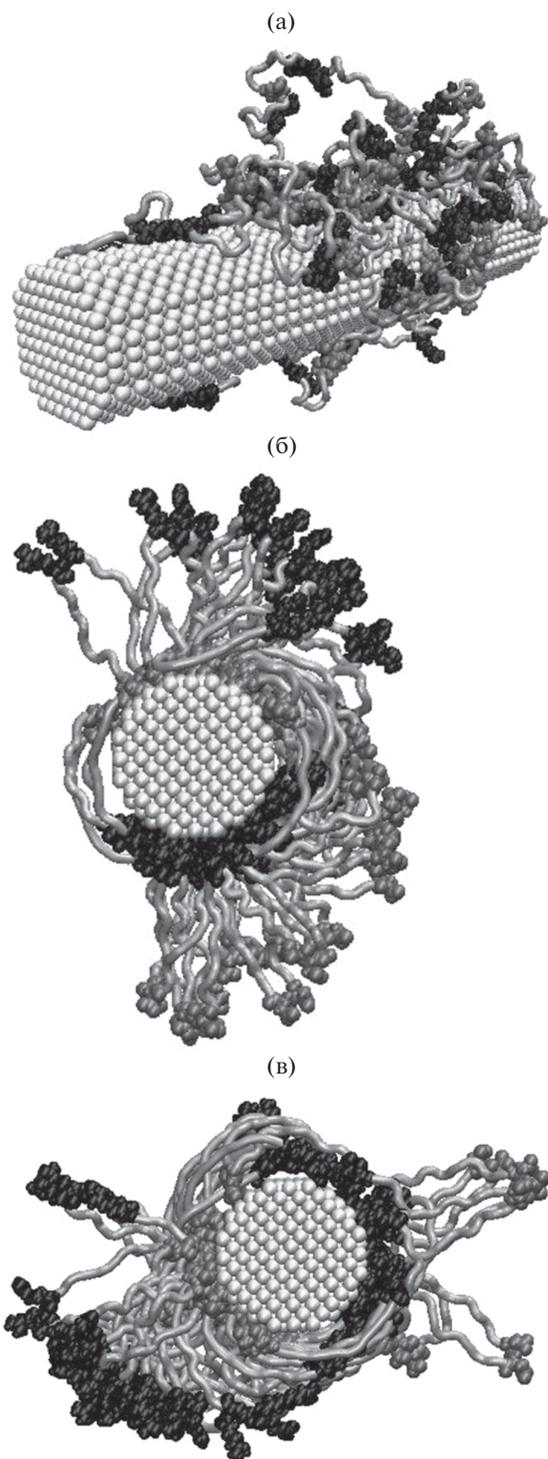


Рис. 1. Результаты МД-моделирования полипептида A784R98D98 на поверхности золотого нанопровода. (а) Неполаризованный незаряженный нанопровод. (б) Поляризованный в вертикальном направлении нанопровод с дипольным моментом $p_{1,00}$ – вид с торца, дипольный момент направлен снизу вверх. (в) Тот же поляризованный нанопровод после поворота его дипольного момента на 270° по часовой стрелке – дипольный момент направлен справа налево. Светло-серая трубка – звенья Ala, черным цветом изображены звенья Arg, а серым – Asp.

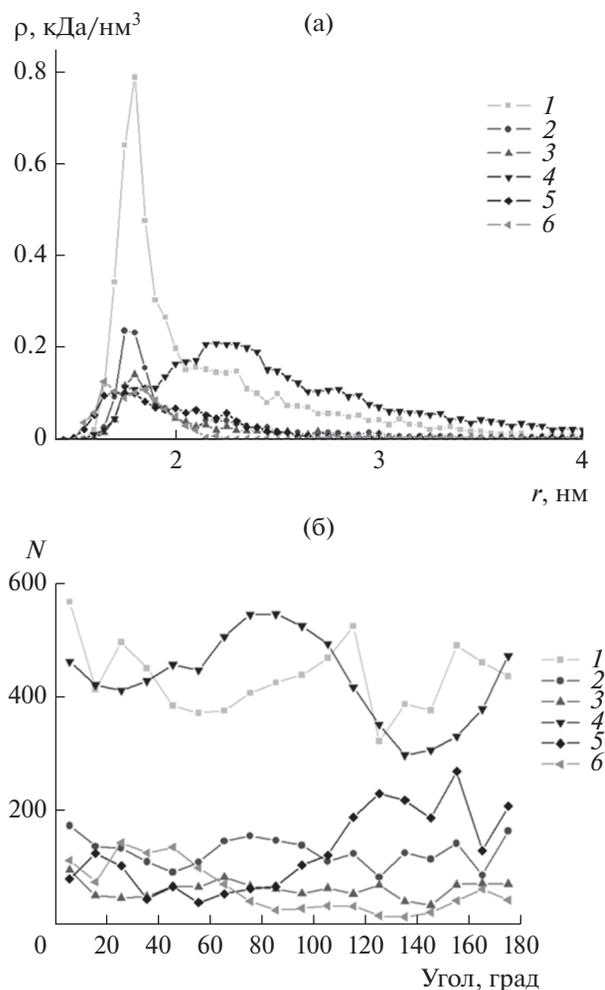


Рис. 2. Радиальные зависимости средней плотности (а) и средние угловые распределения (б) атомов полипептида A784R98D98 на неполяризованном (кривые 1–3) и поляризованном с дипольным моментом $p_{1,00}$ (кривые 4–6) золотом нанопровode с дифференциацией по типам звеньев. Кривые 1 и 4 – аминокислотные остатки Ala, 2 и 5 – остатки Arg, 3 и 6 – остатки Asp.

и схожи с распределениями на поляризованной сферической металлической наночастице [9–11]. На рис. 2а видно, что пики радиального распределения средней плотности заряженных аминокислотных остатков Arg и Asp полипептида находятся у поверхности поляризованного нанопровода, а профиль радиального распределения средней плотности звеньев Ala смещен от поверхности.

На рис. 2б (кривые 4–6) изображены средние угловые распределения атомов полипептида A784R98D98 на поверхности поляризованного в поперечном направлении золотого нанопровода. Видно, что на поляризованном нанопровode произошло перераспределение аминокислотных остатков Arg в его отрицательно заряженную область, а звенья Asp сместились в его положитель-

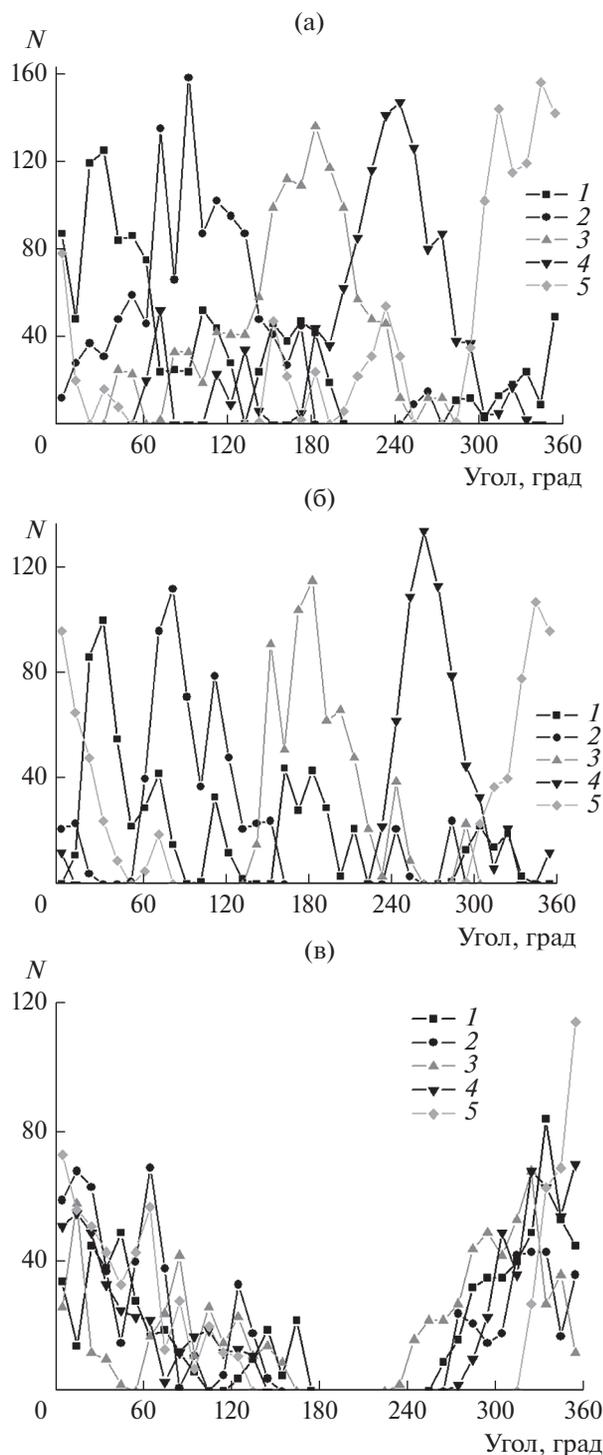


Рис. 3. Средние угловые распределения атомов аминокислотных остатков Asp полипептидов A784R98D98 (а), A880R54D54 (б) и A480R60D60 (в) при углах поворота дипольного момента нанопровода 0° (1), 90° (2), 180° (3), 270° (4) и 360° (5).

но заряженную область, что также схоже со случаем поляризованной металлической наночастицы [9–11].

Средняя толщина макромолекулярного слоя на поверхности поляризованного нанопровода вдоль дипольного момента (рис. 1б, в вертикальном направлении) была больше средней толщины макромолекулярного слоя в ортогональном поперечном направлении (рис. 1б, в горизонтальном направлении) для полипептида A400R100D100 в 1.4 раза, для A480R60D60 – в 1.6 раза, для A784R98D98 – в 1.9 раза, а для A880R54D54 – в 2.4 раза.

Далее полученные конформационные структуры полиамфолитных полипептидов, адсорбированных на поверхности поляризованного золотого нанопровода, были использованы в качестве стартовых для МД-моделирования при вращении дипольного момента нанопровода, значение которого было равно $p_{1,00}$. При МД-моделировании при температуре 900 и 300 К наблюдались изменения конформационной структуры полипептидов A784R98D98 и A880R54D54, при которых полипептид поворачивался вслед за вращающимся дипольным моментом нанопровода. Вместе с тем, при температуре 300 К такие конформационные изменения были выражены менее ярко из-за того, что потенциальные барьеры для звеньев макроцепи преодолеваются труднее, чем при высокой температуре моделирования.

На рис. 1в изображена конформационная структура полипептида A784R98D98 после поворота дипольного момента нанопровода на 270° по часовой стрелке (температура 900 К). При этом дипольный момент нанопровода направлен справа налево. Видно, что аминокислотные остатки Arg, адсорбированные на поверхности, находятся в правой отрицательно заряженной области нанопровода, а адсорбированные звенья Asp – в его левой положительно заряженной области. При этом петли опушки макроцепи располагаются под некоторым углом к направлению дипольного момента нанопровода и немного отстают от заряженных звеньев полипептида, адсорбированных на поверхности, при вращении дипольного момента поперечно поляризованного нанопровода.

На рис. 3 изображены средние угловые распределения атомов аминокислотных остатков Asp полипептидов при углах поворота дипольного момента нанопровода на 0° , 90° , 180° , 270° и 360° от начального направления снизу вверх, соответствующего рис. 1б. По оси абсцисс отложен угол при обходе оси нанопровода по часовой стрелке. Видно, что пик углового распределения атомов звеньев Asp полипептидов A784R98D98 (рис. 3а) и A880R54D54 (рис. 3б) следует за углом поворота дипольного момента нанопровода.

Другая картина при вращении дипольного момента нанопровода наблюдалась для полипептидов A400R100D100 и A480R60D60 с небольшим расстоянием между заряженными звеньями в

макроцепи. При повороте вектора дипольного момента происходило такое смещение заряженных звеньев полипептида, при котором заряженные звенья одного знака, изначально адсорбированные на поверхности нанопровода, удалялись во внешнюю область макромолекулярной опушки, а изначально находящиеся на внешнем крае опушки звенья противоположного знака, наоборот, смещались к той части поверхности нанопровода, зарядовое состояние которой изменилось. В целом это приводило к тому, что полиамфолитный полипептид не поворачивался вслед за вращающимся дипольным моментом нанопровода. Это хорошо видно на рис. 3в, где показаны средние угловые распределения атомов аминокислотных остатков Asp полипептида A480R60D60, полученные при повороте дипольного момента нанопровода: большая часть звеньев Asp осталась в той же области, где они находились изначально.

3.2. МД-моделирование однородно заряженных полипептидов на поверхности золотого нанопровода во вращающемся электрическом поле

При МД-моделировании отрицательно заряженных полипептидов на поверхности поляризованного в поперечном направлении золотого нанопровода по мере увеличения его дипольного момента макромолекулярная цепь все сильнее смещалась в положительно заряженную область нанопровода из стартовой конформации, при которой макромолекула обволакивала нанопровод.

На рис. 4а изображена полученная в результате МД-моделирования конформационная структура полипептида A720D80 на поляризованном нанопроводе с дипольным моментом $p_{1,00}$, а на рис. 4б — на нанопроводе с дипольным моментом $p_{0,25}$.

При значении дипольного момента $p_{1,00}$ отрицательно заряженный полипептид полностью сместился в верхнюю положительно заряженную область поперечно поляризованного нанопровода (рис. 4а), а при значении дипольного момента $p_{0,25}$ такое смещение выражено в меньшей степени (рис. 4б). Это хорошо видно на графиках средних угловых распределений атомов полипептида A720D80 (рис. 5а). На поверхности неполяризованного нанопровода (рис. 5а, кривая 1) наблюдается равномерное распределение атомов полипептида A720D80 вокруг нанопровода. Когда дипольный момент нанопровода был равен $p_{0,125}$ (рис. 5а, кривая 2), небольшая часть звеньев макроцепи сместилась в положительно заряженную область нанопровода. Однако уже при значении дипольного момента $p_{0,25}$ большая часть аминокислотных остатков сместились в положительно заряженную область нанопровода (рис. 5а, кривая 3), а при $p_{0,5}$ и $p_{1,00}$ почти все звенья полипеп-

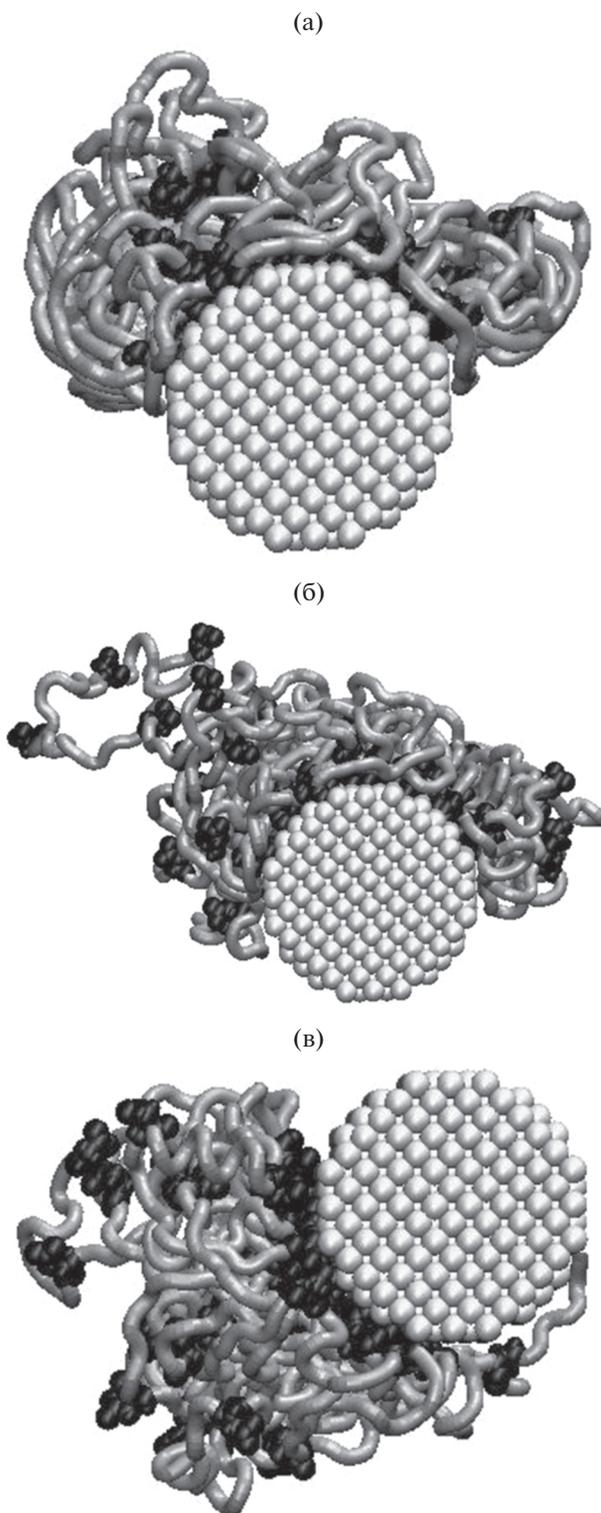


Рис. 4. Результаты МД-моделирования полипептида A720D80 на поверхности поляризованного в вертикальном направлении нанопровода с направленным снизу вверх дипольным моментом $p_{1,00}$ (а) и $p_{0,25}$ (б), а также после поворота дипольного момента $p_{0,25}$ на 270° по часовой стрелке, когда он направлен справа налево (в). Светло-серая трубка — звенья Ala, черным цветом изображены звенья Arg, а серым — Asp.

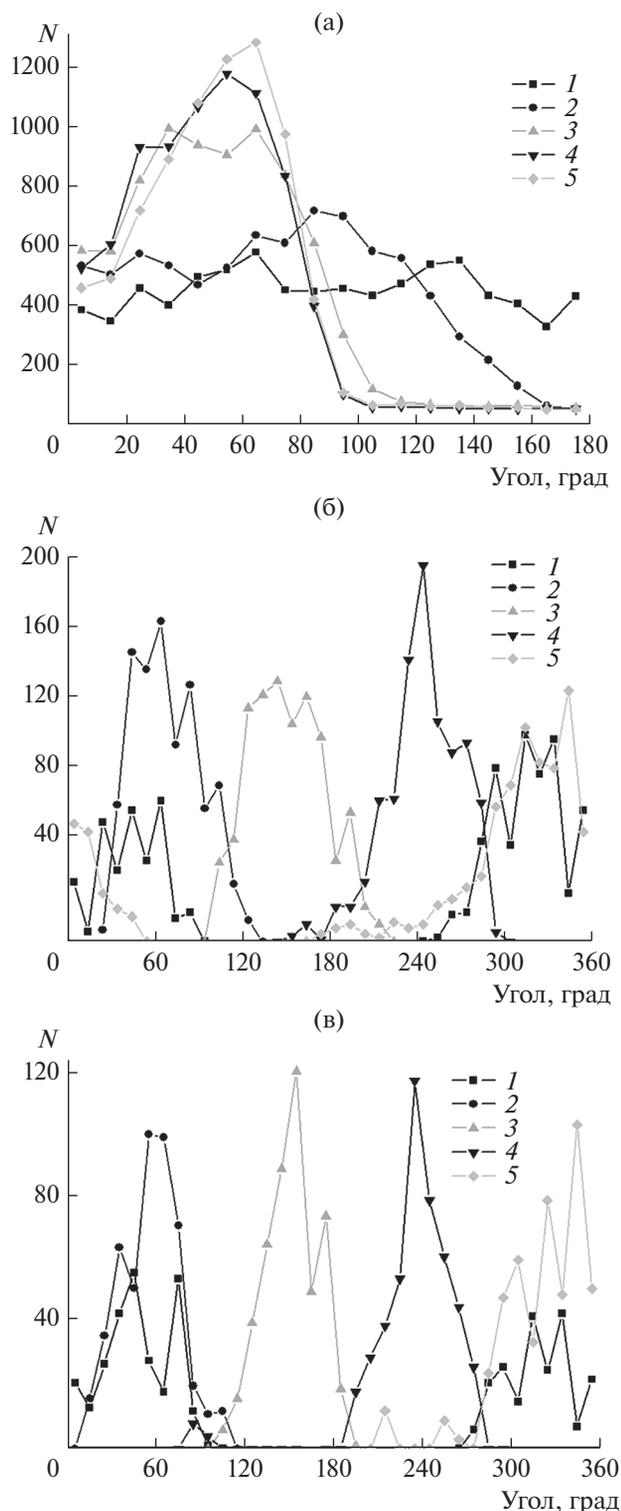


Рис. 5. (а) Средние угловые распределения атомов полипептида A720D80 на золотом нанопроводе, поляризованном с разными дипольными моментами: 1 – 0, 2 – $p_{0.125}$, 3 – $p_{0.25}$, 4 – $p_{0.50}$, 5 – $p_{1.00}$. Средние угловые распределения атомов аминокислотных остатков Asp полипептидов A720D80 (б) и A760D40 (в) при углах поворота дипольного момента нанопровода 0° (1), 90° (2), 180° (3), 270° (4) и 360° (5).

тида находятся в положительно заряженной области (рис. 5а, кривые 4 и 5). Схожие конформационные структуры и средние угловые распределения атомов макроцепи были получены и для полипептидов A760D40 и A640D160.

Полученные конформационные структуры однородно заряженных полипептидов, адсорбированных на поверхности поляризованного золотого нанопровода с дипольным моментом $p_{0.25}$, были использованы в качестве стартовых для МД-моделирования при вращении дипольного момента нанопровода, значение которого также составляло $p_{0.25}$. При этом для всех рассмотренных однородно заряженных полипептидов наблюдалось вращение всей макроцепи вслед за вращающимся дипольным моментом нанопровода.

На рис. 4в изображена конформационная структура полипептида A720D80 после поворота дипольного момента нанопровода на 270° по часовой стрелке (дипольный момент нанопровода направлен справа налево), полученная в результате МД-моделирования при температуре 900 К. Вся макромолекулярная цепь сместилась в левую положительно заряженную при данном направлении дипольного момента область нанопровода, при этом большая часть заряженных остатков Asp находится у поверхности в данной области нанопровода. Тем не менее, видно, что макроцепь не располагается строго по центру положительно заряженной области (в левой части нанопровода), то есть отстает от текущего угла поворота дипольного момента. Такой же эффект наблюдался для полипептидов A760D40 и A640D160 при МД-моделировании при температуре 900 и 300 К. Это хорошо видно на графиках средних угловых распределений атомов аминокислотных остатков Asp полипептидов A720D80 (рис. 5б) и A760D40 (рис. 5в) при разных направлениях дипольного момента нанопровода. Положение пика углового распределения атомов аминокислотных остатков Asp однородно заряженных полипептидов при вращении дипольного момента нанопровода отстает от его текущего значения. Такое запаздывание может быть связано с тем, что плотность зарядов на поверхности нанопровода в полярной области меняется слабо согласно изменению функции косинуса, а потому разности сил электростатического притяжения в полярной области недостаточно для преодоления ван-дер-ваальсова взаимодействия между макроцепью и нанопроводом. При этом для полиамфолитных полипептидов A784R98D98 и A880R54D54 такой эффект запаздывания был выражен слабее либо совсем не наблюдался, что может быть связано с тем, что полиамфолитные полипептиды при вращении обволакивали нанопровод полностью.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на поверхности поляризованного в поперечном направлении относительно оси золотого нанопровода конформационная структура адсорбированных полиамфолитных и однородно заряженных полипептидов существенно изменяется. В случае полиамфолитных полипептидов наблюдается вытягивание макромолекулярной опушки в направлении поляризации. При этом отношение толщины макромолекулярной опушки в направлении поляризации к толщине в ортогональном направлении в поперечном сечении тем больше, чем больше расстояние между разноименно заряженными звеньями в макроцепи. В случае однородно заряженных полипептидов по мере увеличения степени поляризации нанопровода происходит постепенное смещение аминокислотных остатков в заряженную с противоположным знаком по отношению к полипептиду область поперечно оси поляризованного нанопровода.

Во вращающемся вокруг оси металлического нанопровода электрическом поле наблюдается вращение в том же направлении вокруг нанопровода адсорбированных на его поверхности однородно заряженных звеньев полипептидов. Для полиамфолитных полипептидов появление такого эффекта вращения зависит от расстояния между положительно и отрицательно заряженными звеньями в макроцепи. Для того чтобы наблюдалось вращение полиамфолитного полипептида вокруг нанопровода во вращающемся электрическом поле, расстояние между положительно и отрицательно заряженными звеньями в макроцепи должно быть сравнимо с половиной длины окружности нанопровода или быть больше.

Обнаруженные эффекты могут найти применение в различных химических сенсорах и элементах устройств наноэлектроники с регулируемыми под воздействием электрического поля параметрами, в том числе с управляемой анизотропией, например в сенсорах на основе гигантского комбинационного рассеяния. Кроме того, подобные эффекты могут быть использованы при создании различных наноустройств и молекулярных машин, например, таких, как наномоторы и нанопереклюатели.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта № FSGU-2020-0003.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen Y., Cruz-Chu E.R., Woodard J., Gartia M.R., Schulten K., Liu L.* // ACS Nano. 2012. V. 6. P. 8847.
2. *Lhenry S., Leroux Y.R., Orain C., Conan F., Cosquer N., Le Poul N., Reinaud O., Le Mest Y., Hapiot P.* // Langmuir. 2014. V. 30. P. 4501.
3. *Ho Y., Shendruk T.N., Slater G.W., Hsiao P.* // Langmuir. 2013. V. 29. P. 2359.
4. *Li D., Ma Y., Duan H., Deng W., Li D.* // Biosens. Bioelectron. 2018. V. 99. P. 389.
5. *Feng J., Xu L., Cui G., Wu X., Ma W., Kuang H., Xu C.* // Biosens. Bioelectron. 2016. V. 81. P. 138.
6. *Zhao X., Dong J., Cao E., Han Q., Gao W., Wang Y., Qi J., Sun M.* // Appl. Mater. Today. 2019. V. 14. P. 166.
7. *Yilmaz M., Senlik E., Biskin E., Yavuz M.S., Tamer U., Demirel G.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 5563.
8. *Кручинин Н.Ю., Кучеренко М.Г.* // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 175.
9. *Кручинин Н.Ю., Кучеренко М.Г.* // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. С. 177.
10. *Kruchinin N. Yu., Kucherenko M.G.* // Biophysics. 2020. V. 65. P. 186.
11. *Кручинин Н.Ю., Кучеренко М.Г.* // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. С. 440.
12. *Kruchinin N. Yu., Kucherenko M.G.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2020. V. 94. P. 1433.
13. *Ostler D., Kannam S.K., Daivis P.J., Frascoli F., Todd B.D.* // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. P. 28158.
14. *Ostler D., Kannam S.K., Frascoli F., Daivis P.J., Todd B.D.* // Langmuir. 2019. V. 35. P. 14742.
15. *Fu Z., Liang D., Jiang S., Zhao P., Han K., Xu Z.* // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. P. 30649.
16. *Kucherenko M.G., Rusinov A.P., Chmereva T.M., Ignat'ev A.A., Kislov D.A., Kruchinin N. Yu.* // Optics and Spectroscopy. 2009. V. 107. № 3. P. 480.
17. *Kucherenko M.G., Izmodenova S.V., Kruchinin N. Yu., Chmereva T.M.* // High Energy Chem. 2009. V. 43. P. 592.
18. *Phillips J.C., Braun R., Wang W., Gumbart J., Tajkhorshid E., Villa E., Chipot C., Skeel R.D., Kale L., Schulten K.* // J. Comput. Chem. 2005. V. 26. P. 1781.
19. *MacKerell A.D., Jr., Bashford D., Bellott M., Dunbrack Jr. R.L., Evanseck J.D., Field M.J., Fischer S., Gao J., Guo H., Ha S., Joseph-McCarthy D., Kuchnir L., Kuczera K., Lau F.T.K., Mattos C., Michnick S., Ngo T., Nguyen D.T., Prodhom B., Reiher W.E. III, Roux B., Schlenkrich M., Smith J.C., Stote R., Straub J., Watanabe M., Wiorkiewicz-Kuczera J., Yin D., Karplus M.* // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 3586.
20. *Heinz H., Vaia R.A., Farmer B.L., Naik R.R.* // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 17281.
21. *Darden T., York D., Pedersen L.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 10089.
22. *Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D., Impey R.W., Klein M.L.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 926.
23. *Humphrey W., Dalke A., Schulten K.* // J. Mol. Graphics. 1996. V. 14. P. 33.
24. *Кручинин Н.Ю., Кучеренко М.Г.* // Хим. физика и мезоскопия. 2016. Т. 18. С. 225.

УДК 544.773.3

МЕЖФАЗНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ ОРГАНИЧЕСКОЙ ФАЗЫ В СИСТЕМАХ С ВОДНЫМИ КОЛЛОИДНЫМИ РАСТВОРАМИ ДИ(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФАТА НАТРИЯ

© 2021 г. В. И. Кузьмин¹, М. Н. Лескив¹, И. В. Петерсон¹,
Д. В. Кузьмин¹, Н. В. Гудкова¹, *, А. И. Булавченко²

¹Институт химии и химической технологии СО РАН,
ул. Академгородок, 50, стр. 24, Красноярск, 660036 Россия

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
просп. Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: navlla@mail.ru

Поступила в редакцию 03.02.2020 г.

После доработки 13.07.2020 г.

Принята к публикации 21.08.2020 г.

Изучено межфазное разделение компонентов экстрагентов на основе ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты (ди-2ЭГФК) в толуоле и смеси ди-2ЭГФК и триоктиламина в толуоле при обработке водными растворами гидроксида натрия с образованием органической фазы и водного коллоидного раствора натриевой соли ди-2ЭГФК. Найдены условия выделения фаз практически чистой ди-2ЭГФК и толуола, ди-2ЭГФК и раствора триоктиламина в толуоле. Коллоидные водные растворы изучены кондуктометрическим методом, а также методами динамического рассеяния света и ¹H ЯМР-спектроскопии. Данные системы перспективны для использования в гидрометаллургии для улучшения показателей извлечения металлов и их концентрирования в реэкстрактах.

DOI: 10.31857/S0023291221010079

ВВЕДЕНИЕ

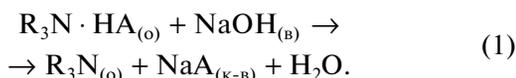
Соли щелочных металлов ряда органических кислот являются сильными поверхностно-активными веществами и могут образовывать в органических растворителях и воде обратные и прямые мицеллы соответственно. В двухфазных системах при одновременном присутствии органического растворителя и воды такие соли преимущественно переходят в одну из фаз. Процесс образования такого коллоидного раствора нередко сопровождается значительным поглощением второго растворителя (солюбилизацией органического растворителя или “обратной” солюбилизацией воды). Такие системы хорошо исследованы и широко используются на практике для различных целей. Перспективным направлением их практического применения, на наш взгляд, может быть разделение органической фазы на компоненты при жидкостной экстракции с использованием органических кислот.

Рассмотрим эту проблему более детально. Управление современными процессами экстракции в гидрометаллургии осуществляется за счет регулирования состава водных растворов на стадиях экстракции, реэкстракции или промывки экстрактов. В этих системах состав органической

фазы изменяется лишь в результате обратимого межфазного переноса в органическую фазу компонентов водной фазы и в непрерывном цикле экстракция–реэкстракция не претерпевает изменений. В какой-то мере исключением можно считать трехфазную экстракцию [1–3], продемонстрированную в лабораторных экспериментах, когда при извлечении металлов происходит расслаивание органического экстракта на две фазы.

Ранее нами была рассмотрена возможность управления процессами жидкостной экстракции путем изменения состава органической фазы на стадиях экстракции и реэкстракции металлов для систем с органическими кислотами на примере бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты (Суапех 301) [4, 5]. Разделение органической фазы на составные компоненты достигалось ее обработкой щелочными водными растворами с переводом органической кислоты в натриевую форму с образованием водного коллоидного раствора. Далее, после разрушения тонких эмульсий центрифугированием, органическую кислоту выделяли из этой фазы подкислением раствора. В наиболее простом случае таким путем можно разделить органическую кислоту и углеводородный растворитель. Это обеспечивает возможность в

непрерывном процессе экстракции применять на стадии извлечения металлов концентрированный экстрагент, а на стадии реэкстракции – разбавленный, что позволяет повысить эффективность процесса. Существенно больший эффект изменения активности экстрагента может быть достигнут при разделении смесей органических кислот и аминов по межфазной реакции (1). В этом случае активности выделяемой органической кислоты (НА) и ее соли с амином ($R_3N \cdot НА$) различаются на несколько порядков.



Здесь нижние индексы (о), (в) и (к-в) обозначают принадлежность компонента реакции к органической, водной или коллоидной водной фазе соответственно.

Предварительные эксперименты по разделению экстрагента на отдельные компоненты выявили ряд проблем. Одна из важных из них – отрицательная роль солюбилизации, за счет которой уменьшаются коэффициенты разделения компонентов органической фазы. В настоящей работе рассмотрены особенности мицеллообразования и межфазного разделения компонентов органической фазы для системы с известным и широко применяемым на практике экстрагентом – ди(2-этилгексил)фосфорной кислотой (ди-2ЭГФК), а также солью, образуемой ею с триоктиламино в органическом растворителе.

Коллоидообразование при экстракции металлов с помощью ди-2ЭГФК и ряда других катионообменных экстрагентов достаточно хорошо известно и изучено. В зависимости от условий проведения процесса могут образовываться как обратные, так и прямые мицеллы, а также микроэмульсии.

Образование обратных мицелл непосредственно связано с ассоциацией продуктов экстракции в органической фазе и существенно влияет на кинетику извлечения металлов и экстракционное равновесие, что следует учитывать при описании систем. В частности, этот вопрос рассмотрен при анализе процессов извлечения щелочноземельных и редкоземельных металлов, а также циркония с помощью ди-2ЭГФК в смесях толуола и октанола [6, 7]. Установлено, что коллоидообразование в органической фазе приводит к снижению селективности процесса и заметному росту емкости экстрагента. При этом также наблюдается извлечение в органическую фазу солей, в особенности хлоридов, при катионообменном характере извлечения металлов. По мнению авторов, выявленные аномалии обусловлены солюбилизацией, а также, вероятно, образованием смешанных комплексных соединений.

Прямая обработка фосфорорганических кислот водными растворами щелочей используется в технологии экстракционного разделения редкоземельных металлов и предназначена для последующего глубокого насыщения экстрагента разделяемыми металлами. В этом случае в определенных условиях могут образовываться прямые мицеллы и микроэмульсии, что приводит к потерям как экстрагента, так и разбавителя из-за солюбилизации [8–11]. Для предотвращения этих нежелательных процессов предложено при омылении экстрагентов использовать концентрированные щелочные растворы [8]. В этих условиях наблюдается образование обратных мицелл. Потеря экстрагента, как установили авторы работы [8], можно также избежать при добавлении в водный раствор некоторых неорганических солей ($NaCl$, $NaNO_3$, Na_2SO_4).

Большой цикл работ по детальному исследованию образования микроэмульсий в системах с натриевой солью ди-2ЭГФК (NaA) выполнен в РХТУ им. Д.И. Менделеева [12–16]. Микроэмульсии предложено использовать в качестве реагента для извлечения металлов из частиц твердой фазы (метод микроэмульсионного выщелачивания). Этот новый метод предназначен для извлечения металлов из техногенного сырья (концентратов, шламов, зол, пылей и т.д.) путем его контакта с микроэмульсией, содержащей экстрагент, что позволяет сочетать выщелачивание и экстракцию в одном процессе.

Целью настоящей работы являлось исследование возможности межфазного разделения компонентов органической фазы в двухфазной системе с коллоидным водным раствором натриевой соли ди-2ЭГФК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали соляную кислоту, гидроксид натрия и толуол, квалификации “х. ч.” и “ч. д. а.”, органический экстрагент ди-2ЭГФК реагентной чистоты (Вауег, Германия), дейтерированные воду (99.9%) и бензол.

Процесс разделения экстрагента на компоненты проводили при температуре 20°C, приводя в контакт органическую фазу (органический экстрагент в разбавителе) с водными растворами гидроксида натрия, обычно при равном отношении объемов водного (В) и органического (О) растворов (О : В = 1 : 1), если это не оговорено отдельно. Время контакта фаз составляло 3–5 мин. Для разделения фаз и разрушения тонких эмульсий использовали центрифугирование при относительном ускорении около 1000g.

Выделение катионообменного экстрагента из коллоидного водного раствора осуществляли подкислением раствора соляной кислотой при ее

небольшом избытке относительно стехиометрического количества (рН конечной водной фазы был равен 1–2). Это обеспечивало количественный переход натриевой соли ди-2ЭГФК в кислотную форму с образованием органической фазы экстрагента и водного раствора хлорида натрия. На этой стадии расслаивание водной и органической фаз происходит без затруднений и не требует центрифугирования.

Для проведения ^1H ЯМР-исследований коллоидных растворов натриевых солей ди-2ЭГФК готовили серию водных растворов с концентрацией 0.01–0.40 моль/л, смешивая соответствующие стехиометрические количества растворов органической кислоты и гидроксида натрия в деионизированной воде при равном отношении объемов водной и органической фаз. ^1H ЯМР-спектры (600.13 МГц, температура – 25°C) регистрировали на спектрометре Bruker Avance III 600.

При кондуктометрических исследованиях готовили водные растворы натриевой соли ди-2ЭГФК с концентрацией от 0.002 моль/л до примерно 0.2 моль/л. В случае тройных систем натриевая соль экстрагента–вода–толуол каждый раствор NaA выдерживали в контакте с толуолом для достижения равновесия в мицеллярной системе, далее коллоидную водную фазу отделяли центрифугированием. Электропроводность растворов оценивали с использованием лабораторного анализатора жидкости Анион 4100 (Инфраспек-Аналит, Россия).

Эффективный гидродинамический диаметр мицелл определяли методом динамического рассеяния света (фотон-корреляционной спектроскопии) на спектрометре NanoOmni (Brookhaven, США). Автокорреляционную функцию обрабатывали с использованием мономодального анализа по методу кумулянтов. Перед измерением растворы очищали от пыли пятикратным циклическим фильтрованием через мембранный ПТФЭ-фильтр с диаметром пор 0.2 мкм (Sartorius, Германия) непосредственно в измерительную ячейку из стекла (Erpendorf, Германия). Мощность твердотельного лазера с длиной волны 640 нм составляла 35 мВт, рассеянные частицами фотоны детектировались под углом 90° к источнику излучения. Время накопления фотонов в одном измерении составляло 10–30 с; коэффициент диффузии определяли как среднее из 20–30 измерений. Эффективный гидродинамический диаметр рассчитывался из коэффициента диффузии по формуле Стокса–Эйнштейна.

Содержание органической кислоты в образующихся фазах оценивали титрованием соответствующей аликвоты в спирте раствором NaOH в присутствии фенолфталеина.

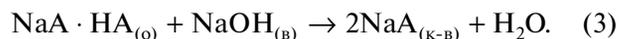
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Система раствор ди-2ЭГФК в толуоле/водный раствор NaOH

При контакте растворов ди-2ЭГФК в толуоле с водными щелочными растворами формируются достаточно устойчивые эмульсии. Поэтому для разделения фаз использовали центрифугирование. Межфазное распределение натриевой соли ди-2ЭГФК в этой системе зависит, в первую очередь, от мольного соотношения органической кислоты (или ее соли с амином) и взятого для нейтрализации гидроксида натрия. При недостатке щелочи образующаяся натриевая соль частично остается в органической фазе. Это обусловлено образованием сольватированной избытком экстрагента гидрофобной соли $\text{NaA} \cdot \text{HA}$ по реакции



При увеличении количества гидроксида натрия и снижении доли свободной кислоты несольватированная соль NaA переходит в водную фазу с образованием прямых мицелл в соответствии с реакцией



При достижении стехиометрического отношения кислота/щелочь натриевая соль ди-2ЭГФК практически нацело (99%, при равном отношении объемов исходных растворов $\text{O} : \text{B} = 1 : 1$) переходит в коллоидный водный раствор по реакции (3), а ее остаточное содержание в органической фазе не превышает 1×10^{-4} – 5×10^{-3} моль/л, в зависимости от содержания соли NaA в фазе коллоидного раствора. Изотерма межфазного распределения этой соли приведена на рис. 1.

Из полученных данных следует, что до концентрации соли NaA в коллоидном растворе равной приблизительно 0.3 моль/л ее содержание в фазе толуола изменяется слабо и составляет величину 1×10^{-4} – 2×10^{-4} моль/л. Это свидетельствует о постоянстве равновесной концентрации в коллоидном растворе соли NaA, не входящей в состав мицелл (ККМ остается постоянной). При увеличении содержания NaA в водном растворе свыше 0.3–0.4 моль/л наблюдается резкий рост ее концентрации в органической фазе, что указывает на значительные изменения в коллоидном растворе в этих условиях. Одной из причин этого является существенная перестройка структуры раствора с возможным появлением в нем, наряду со сферическими мицеллами, везикул, образование которых натриевыми солями ди-2ЭГФК исследовано в работах [17, 18].

Тем не менее, подавляющая часть NaA остается в фазе коллоидного раствора, и для концентрации соли 0.5 моль/л при отношении $\text{O} : \text{B} = 1 : 1$ эта величина составляет около 99%.

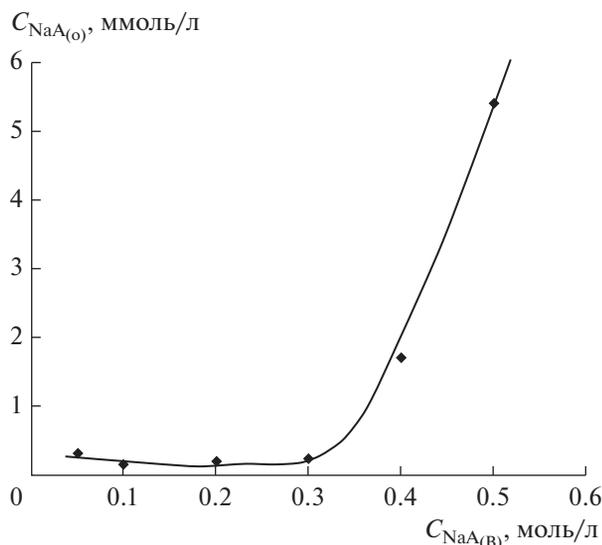


Рис. 1. Изотерма распределения натриевой соли ди-2ЭГФК между органической и водной фазами.

Экстрагент из этой фазы легко выделяется при подкислении, например, соляной кислотой по реакции



При этом образуются, как правило, не 100% ди-2ЭГФК, а ее растворы в толуоле, что обусловлено солюбилизацией органического растворителя коллоидным раствором. Как следует из данных рис. 2, с ростом концентрации NaA в коллоидном водном растворе содержание ди-2ЭГФК в выделенном при подкислении продукте снижается за счет увеличения доли толуола. Так, из сильно разбавленных растворов натриевой соли ди-2ЭГФК (концентрация 0.02 моль/л и менее) при подкислении выделяется концентрированный раствор с содержанием ди-2ЭГФК 2.7–2.9 моль/л (90–95%). По мере роста концентрации NaA до 0.2–0.3 моль/л содержание ди-2ЭГФК в этом продукте снижается до примерно 1.7–1.5 моль/л за счет солюбилизированного толуола, а при переходе к концентрированным растворам NaA (до 1.5 моль/л) наблюдается постепенное и менее значительное снижение содержание ди-2ЭГФК до 1–1.1 моль/л.

Невысокое содержание растворителя (толуола) относительно NaA в коллоидном растворе в области концентраций NaA 0.02–0.3 моль/л очевидно свидетельствует о высокой доле растворенной соли ди-2ЭГФК, не связанной с мицеллами, содержащими толуол.

В технологических процессах экстракции металлов использование концентрированных растворов ди-2ЭГФК осложнено достаточно высокой вязкостью экстрагента. Видимо, повышать ее

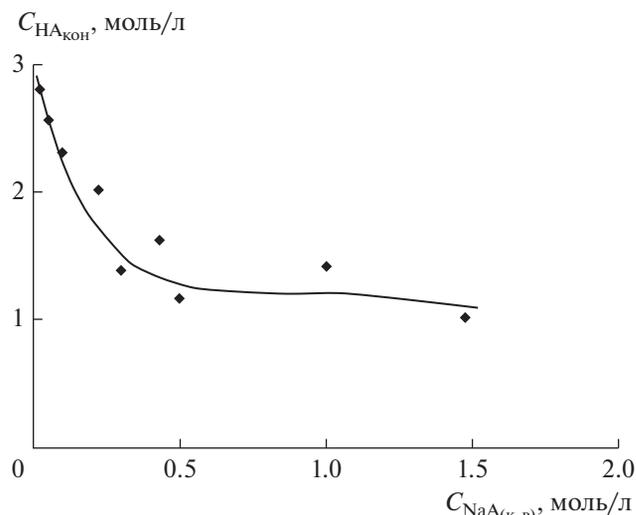


Рис. 2. Влияние концентрации ди(2-этилгексил)фосфата натрия (NaA) в коллоидном водном растворе на содержание экстрагента (HA) в продукте, выделенном из подкисленного раствора.

концентрацию более чем до 1.8–2.2 моль/л нецелесообразно. Такой продукт, в соответствии с приведенными выше данными, можно получить обработкой разбавленного раствора экстрагента стехиометрическим количеством гидроксида натрия с концентрацией 0.15–0.2 моль/л в водном растворе при последующем подкислении коллоидного водного раствора.

Система соль триоктиламина и ди-2ЭГФК в толуоле/водный раствор NaOH

Значительный практический интерес представляет разделение смесей ди-2ЭГФК с третичным амином. Реализация этого процесса с получением индивидуальных растворов ди-2ЭГФК и триоктиламина позволит, как было сказано выше, существенным образом изменить условия проведения извлечения и реэкстракции металлов, используя на стадии экстракции ди-2ЭГФК, а на стадии реэкстракции – ее смесь с триоктил-амином, что достигается путем добавления к экстракту амина.

Показано, что, как и в случае с растворами ди-2ЭГФК, щелочная обработка смесей ди-2ЭГФК с триоктил-амином приводит к образованию коллоидного водного раствора, содержащего преимущественно натриевую соль ди-2ЭГФК, и раствора триоктиламина в толуоле. При этом для полного перевода ди-2ЭГФК в водную фазу необходимо также добавлять стехиометрическое количество гидроксида натрия.

Результаты анализа растворов на различных стадиях разделения экстрагента на компоненты приведены в табл. 1. Видно, что, как и в предыду-

Таблица 1. Оценка разделения компонентов органической фазы в системе ди-2ЭГФК—триоктиламин—толуол при обработке исходного экстрагента щелочным раствором (отношение O : B = 1 : 1) и подкислении образующегося коллоидного водного раствора NaA

Раствор	Состав раствора					
Исходный экстрагент	C_{HA} , моль/л	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4
	$C_{\text{R}_3\text{N}}$, моль/л	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4
	$C_{\text{толуол}}$, моль/л	9.06	8.70	8.00	7.28	6.57
	$C_{\text{R}_3\text{N}}/C_{\text{толуол}}$	0.0055	0.0115	0.025	0.0412	0.0609
Продукт после подкисления коллоидного раствора NaA	C_{HA} , моль/л	2.34	1.7	1.56	1.42	1.34
	$C_{\text{R}_3\text{N}}$, моль/л	—	0.014	0.046	0.087	0.17
	$C_{\text{толуол}}$, моль/л	2.13	4.07	4.38	4.65	4.57
	$C_{\text{R}_3\text{N}}/C_{\text{толуол}}$	—	0.0034	0.011	0.019	0.038
E_{HA} , %	>98	>98	>98	>98	>98	
$E_{\text{толуол}}$, %	0.5	2.75	7.02	13.5	20.7	
$E_{\text{R}_3\text{N}}$, %	—	0.82	2.9	6.12	12.7	

E_{HA} , $E_{\text{толуол}}$ и $E_{\text{R}_3\text{N}}$ — степени извлечения ди-2ЭГФК, толуола и триоктиламина в коллоидный водный раствор NaA из органической фазы при ее обработке водным раствором щелочи.

шем случае, в области низких концентраций NaA в водном коллоидном растворе (менее 0.1 моль/л) солюбилизация толуола минимальна. Это позволяет выделить при подкислении разбавленного раствора продукт с максимальной концентрацией ди-2ЭГФК. При дальнейшем росте концентрации натриевой соли ди-2ЭГФК в водном растворе поглощение толуола значительно возрастает, а концентрация ди-2ЭГФК в продукте подкисления снижается, как это видно на рис. 3. Поведение триоктиламина качественно совпадает с поведением толуола — его поглощение минимально в разбавленных растворах NaA (менее 0.8% амина при концентрации NaA ниже 0.1 моль/л) и заметно повышается в области концентраций соли 0.1–0.4 моль/л, достигая 12% от его количества в исходном экстрагенте до щелочной обработки.

Кондуктометрические исследования

Получены данные о зависимости электропроводности коллоидного водного раствора от концентрации натриевой соли ди-2ЭГФК в воде и в растворе, насыщенном толуолом.

Сопоставление рис. 4а и 4б показывает, что характер обеих зависимостей близок друг к другу. Их начальные участки совпадают и линейны до концентрации 0.02–0.025 моль/л. Затем наклон зависимостей несколько уменьшается, свидетельствуя о появлении в системе агрегатов и уменьшении подвижности ионов. Вместе с тем, различия в электропроводности исследуемых систем начинают проявляться лишь в области

концентраций выше 0.04–0.05 моль/л. При этом электропроводность тройной системы снижается по сравнению с бинарной. Это свидетельствует о появлении менее подвижных заряженных частиц, что обусловлено солюбилизацией органического растворителя и укрупнением частиц. По мере роста концентрации NaA и степени солюби-

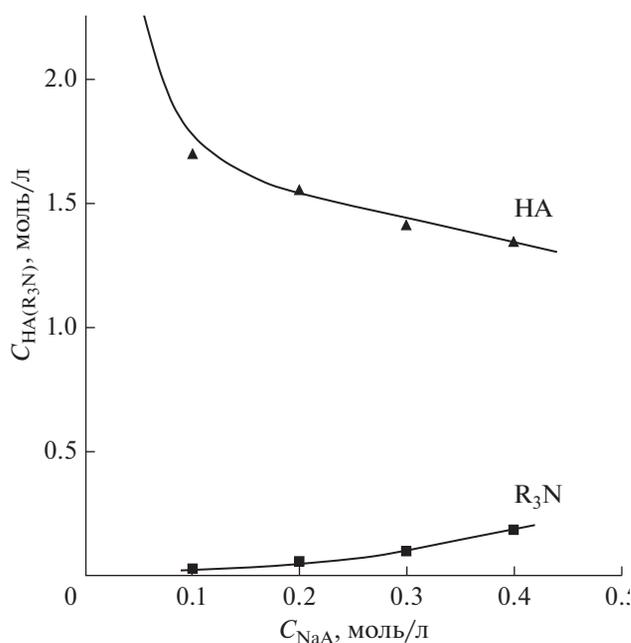


Рис. 3. Влияние концентрации ди(2-этилгексил)фосфата натрия (NaA) в исходном растворе на содержание экстрагента (HA) и триоктиламина (R_3N) в продукте, выделенном из подкисленного раствора.

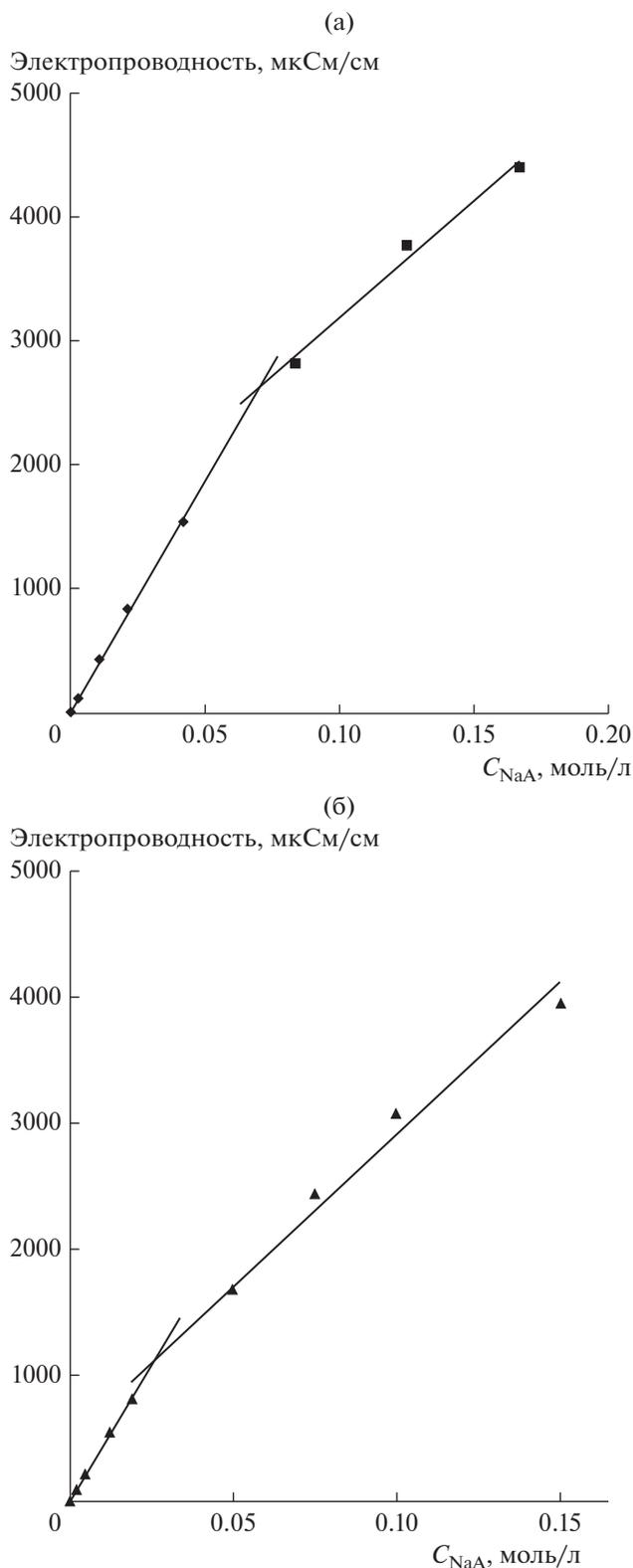


Рис. 4. Концентрационные зависимости удельной электропроводности водных растворов натриевой соли ди-2ЭГФК: (а) система NaA–вода, (б) система NaA–толуол–вода.

лизации органического растворителя различия в электропроводности этих систем заметно возрастают.

Исследование образования коллоидных растворов методом фотон-корреляционной спектроскопии

В табл. 2 представлены результаты измерений размеров прямых мицелл, выполненных методом фотон-корреляционной спектроскопии, при различной концентрации натриевых солей ди-2ЭГФК и солубилизации мицеллами толуола и толуола с триоктиламином.

В этих системах при малой концентрации соли ди-2ЭГФК (0.05 моль/л) после ультрафильтрации раствора регистрируется появление микроэмульсии, размер капелек которой составляет 110–130 нм. С ростом концентрации натриевой соли ди-2ЭГФК микроэмульсия разрушается, раствор визуальнo полностью осветляется, а гидродинамический размер частиц уменьшается до значения 3–5 нм, характерного для сферических мицелл. При концентрации NaA в растворе выше 0.3 моль/л размер коллоидных частиц заметно увеличивается, что, как отмечалось выше, возможно, связано с появлением наряду со сферическими мицеллами более крупных везикул. Обращает на себя внимание тот факт, что такая перестройка не сопровождается заметным изменением солубилизации растворителя (рис. 2) и соотношение NaA : толуол изменяется относительно незначительно в широком диапазоне концентраций NaA в растворе.

Исследование образования коллоидных растворов методом ЯМР

На рис. 5а приведены ¹H ЯМР-спектры растворов натриевой соли ди-2ЭГФК в дейтерированной воде при концентрации соли 0.01, 0.02 и 0.10 моль/л (растворы насыщены толуолом), а на рис. 5б – фрагменты спектров ЯМР ¹H (в области значений химического сдвига $\delta = 6.60\text{--}7.30$ м.д.), отвечающих атомам водорода ароматического кольца толуола. В приведенных спектрах в области $\delta \approx 0.8\text{--}0.9$ м.д. находятся сигналы протонов концевых метильных групп ди-2ЭГФК, значения $\delta \approx 1.3\text{--}1.5$ м.д. соответствуют протонам метиленовых групп углеводородных радикалов, а $\delta \approx 3.6\text{--}3.7$ м.д. – протонам групп $\text{CH}_2\text{--O}$ -. Положение этих сигналов достаточно слабо изменяется с концентрацией NaA. Сигналы протонов толуола находятся в характерных для него областях, но заметно зависят от концентрации NaA: $\delta \approx 6.6\text{--}7.4$ м.д. ($\text{C}_6\text{H}_5\text{--}$) и 1.8–2.3 м.д. ($\text{CH}_3\text{--}$).

Соответствующие зависимости приведены на рис. 6. Видно, что при значениях концентрации NaA 0.01–0.02 моль/л, т.е. меньших ККМ, сигнала

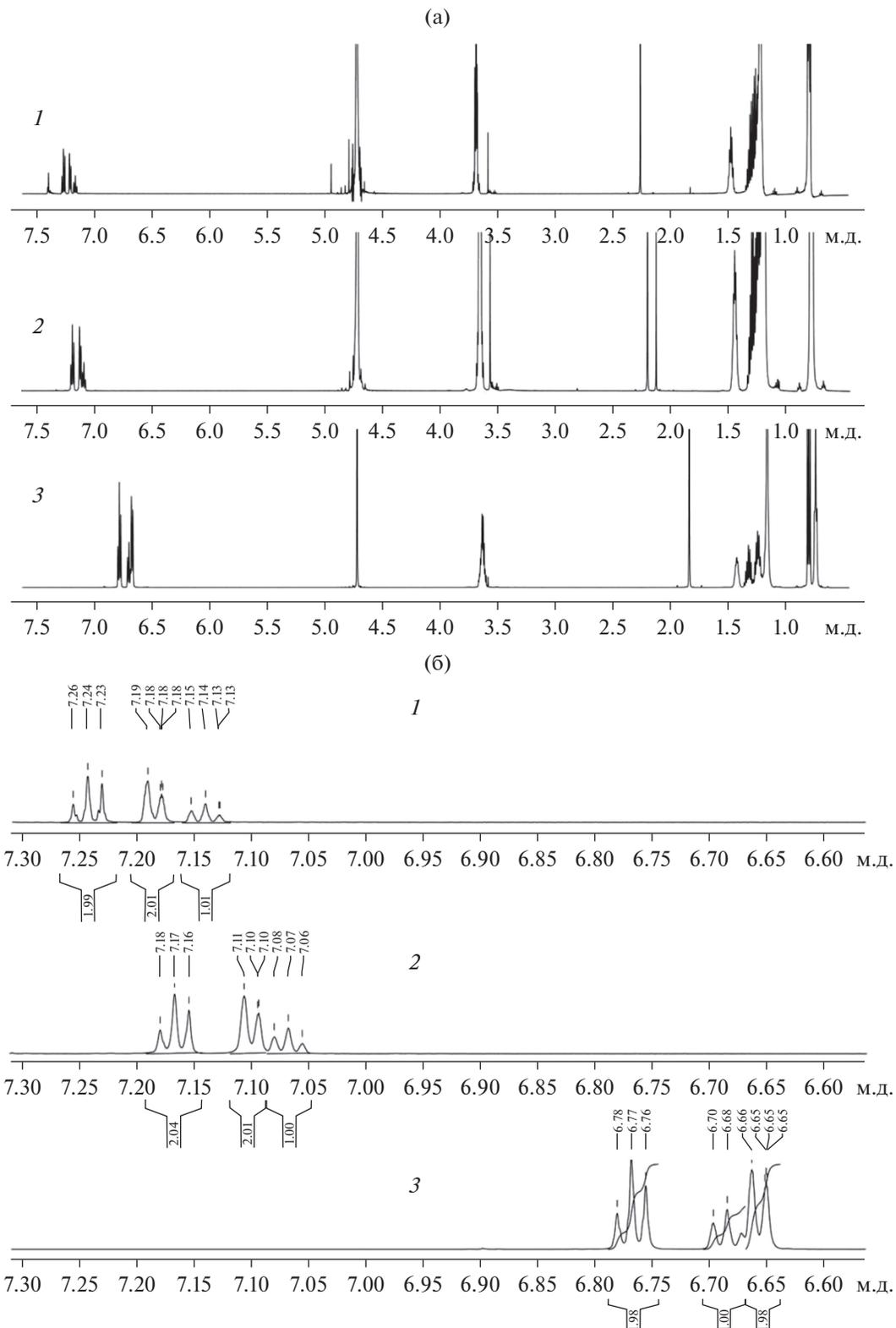


Рис. 5. Спектры ^1H ЯМР растворов натриевой соли ди-2ЭГФК в D_2O при разной их концентрации: 1 – 0.01, 2 – 0.02, 3 – 0.10 моль/л; (а) общие спектры, (б) фрагменты спектров в области значений химических сдвигов $\delta = 6.60\text{--}7.30$ м.д.

Таблица 2. Эффективный гидродинамический диаметр (D) мицелл натриевых солей ди-2ЭГФК при обработке ди-2ЭГФК в толуоле и смесей ди-2ЭГФК и триоктиламина в толуоле водными растворами щелочи

$C_{\text{NaA(к-в)}}$, моль/л	0.05	0.10	0.20	0.30	0.45
$D_{\text{ди-2ЭГФК + толуол}}$, нм	110	5.2	–	20	30
$D_{\text{ди-2ЭГФК + R}_3\text{N + толуол}}$, нм	132	3.6	7.2	26	–

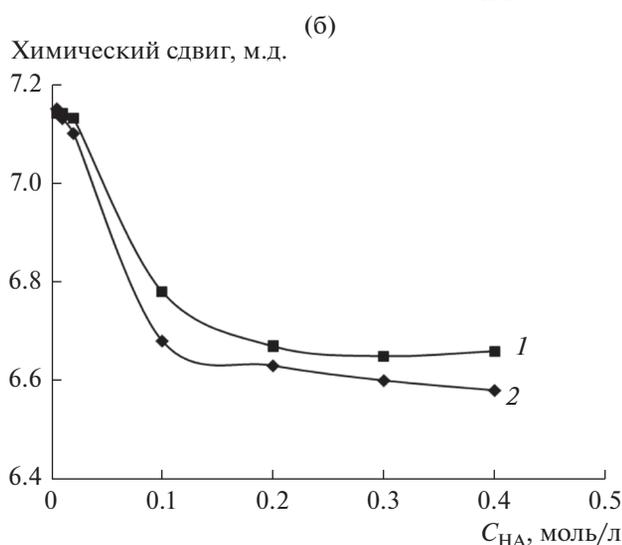
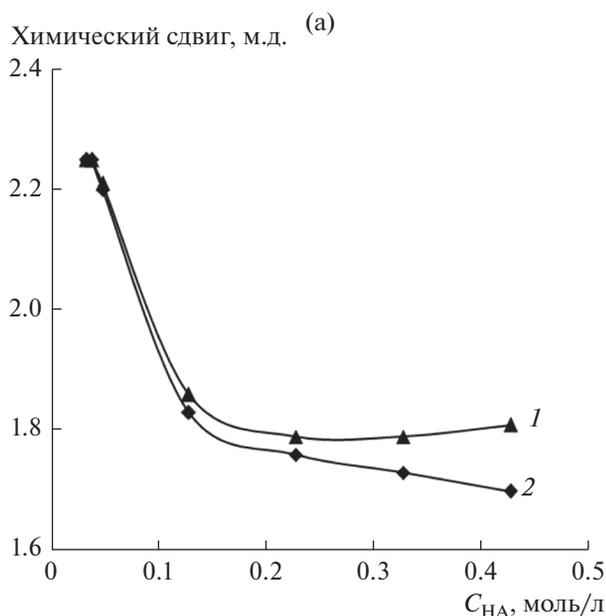


Рис. 6. Зависимости химических сдвигов CH_3 -групп толуола (а) и протона толуола в *para*-положении (б) от концентрации натриевой соли ди-2ЭГФК: 1 – в системе без триоктиламина, 2 – с добавкой триоктиламина.

лы от ароматических атомов водорода (протонов в *para*-положении) расположены в области 7.17–7.19 м.д. (рис. 6б), а от CH_3 -групп – при 2.2–2.25 м.д. (рис. 6а). Таким образом, их положение близко к положению, регистрируемому для раствора толуола в дейтерированной воде. В растворе NaA с концентрацией 0.1 моль/л сигналы протонов толуола существенно сдвигаются в область сильного поля, что обусловлено изменением пространственного окружения молекул толуола при их локализации в прямых мицеллах. Величина химического сдвига в этих условиях для *para*-протона ароматического кольца составляет около 6.7 м.д., а для CH_3 -групп – 1.8 м.д., и они слабо зависят от концентрации NaA в растворе.

При высоком содержании соли NaA (0.4 моль/л и более) все сигналы значительно уширяются, в том числе и от углеводородных радикалов NaA, что, видимо, связано с ростом вязкости растворов и значительным снижением скорости обменных процессов в коллоидном растворе.

Следует отметить, что спектры ЯМР и их изменения идентичны для обеих систем – с триоктиламином и без него, что подтверждает низкую долю этого амина в составе мицелл и незначительное влияние амина на их формирование.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован процесс разделения экстрагентов на основе ди-2ЭГФК в толуоле и смеси ди-2ЭГФК и триоктиламина в толуоле на составные компоненты при переводе ди-2ЭГФК в натриевую соль с селективным переносом ее в водный раствор с образованием прямых мицелл. Установлено, что при количественном переводе ди-2ЭГФК в ее натриевую соль в коллоидный раствор переходит 95–99% ди(2-этилгексил)фосфата натрия. Органическая фаза содержит преимущественно толуол или толуольный раствор триоктиламина, при этом степень извлечения амина в нее составляет от 87 до 99.8%.

Количественное выделение концентрированной ди-2ЭГФК из водного коллоидного раствора достигается при его подкислении. Концентрация ди-2ЭГФК в выделенном продукте определяется солюбилизацией органического растворителя прямыми мицеллами натриевой соли ди-2ЭГФК и снижается с ростом концентрации этой соли в коллоидном растворе. Наиболее концентрированная ди-2ЭГФК (90–95%) может быть выделена подкислением растворов, содержащих 0.01–0.02 моль/л NaA.

Кондуктометрическим методом установлено, что ККМ ди(2-этилгексил)фосфата натрия в воде составляет 0.07 моль/л и снижается почти в 3 раза при солюбилизации толуола. По данным фотон-корреляционной спектроскопии в области малых

концентраций соли (0.05 моль/л) средний размер частиц составляет 110–130 нм, что обусловлено значительной долей микроэмульсий. С ростом концентрации натриевой соли раствор осветляется, а гидродинамический размер частиц уменьшается до 3–5 нм, т.е. до величины, характерной для мицелл.

В ^1H ЯМР-спектрах толуола в растворах ди(2-этилгексил)фосфата натрия в дейтерированной воде при переходе от истинного раствора (небольшие концентрации NaA) к коллоидному наблюдается значительный сдвиг сигналов в сильное поле, отвечающий переходу толуола, растворенного в воде, в углеводородные “ядра” мицелл.

Исследованные системы перспективны для разработки новых экстракционных процессов с использованием органических кислот, в которых для улучшения показателей извлечения, целенаправленно изменяют активность экстрагента на стадиях извлечения и рекстракции металлов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект АААА-А17-117021310220-0) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Huang K., Liu H.* // Proc. the 51 Annual Conference of Metallurgists of CIM (COM – 2012). Niagara, 2012. P. 251.
2. *Hua K., Liu H.* Pat. CN102382982B. 2013.
3. *Melo K.R.O., Castro Dantas T.N., Moura M.C.P.A., Dantas Neto A.A., Oliveira M.R., Barros Neto E.L.* // Braz. J. Chem. Eng. 2015. V. 32. P. 949.
4. *Кузьмин В.И., Калякин С.Н., Лескив М.Н.* // Химическая технология. 2012. Т. 13. С. 594.
5. *Лескив М.Н., Кузьмин В.И., Калякин С.Н.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2012. Т. 20. С. 567.
6. *Букарь Н.В., Ким В., Оленичева О.О., Свириденкова О.В., Синегрибова О.А.* // Журн. неорг. химии. 1999. Т. 44. С. 1215.
7. *Синегрибова О.А., Муравьева О.В.* // Материалы IV школы по современным проблемам химии и технологии экстракции и Международного симпозиума “Экстракционные технологии в XXI в.”. М. 1999. Т. 2. С. 217.
8. *Wang D., Li Y., Wu J., Xu G.* // Solvent Extr. Ion Exch. 1996. V. 14. P. 585.
9. *Zhou N., Wu J., Yu Z., Neuman R.D., Wang D., Xu G.* // Sci. China Ser. B. 1997. V. 40. P. 61.
10. *Fu X., Xiong Y., Xue S., Zhang S., Hu Z.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2002. V. 20. P. 331.
11. *Fu X., Xiong Y., Qingli W., Xue S., Zhang S., Hu Z.* // Colloids Surf. A. 2002. V. 211. P. 249.
12. *Murashova N.M., Levchishin S.Yu., Yurtov E.V.* // Hydrometallurgy. 2018. V. 175. P. 278.
13. *Мурашова Н.М., Полякова А.С., Юртов Е.В.* // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 541.
14. *Murashova N.M., Levchishin S.Yu., Yurtov E.V.* // J. Surfactants Deterg. 2014. V. 17. P. 1249.
15. *Мурашова Н.М., Левчишин С.Ю., Юртов Е.В.* // Химическая технология. 2011. Т. 12. С. 405.
16. *Юртов Е.В., Мурашова Н.М.* // Химическая технология. 2010. Т. 11. С. 479.
17. *Юртов Е.В., Мурашова Н.М.* // Коллоид. журн. 2004. Т. 66. С. 702.
18. *Lopian T., Dourdain S., Kunz W., Zemb T.* // Colloids Surf. A. 2018. V. 557. P. 2.

УДК 54-14/-16+661.185

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОЛЮБИЛИЗАЦИИ КРАУН-ЗАМЕЩЕННОГО ФТАЛОЦИАНИНА МАГНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ

© 2021 г. Т. Г. Мовчан¹*, А. И. Русанов^{1,2}, Е. В. Плотникова¹

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

²Менделеевский центр, Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: movchan_tamara@mail.ru

Поступила в редакцию 12.08.2020 г.

После доработки 18.08.2020 г.

Принята к публикации 20.08.2020 г.

Проведено спектрофотометрическое исследование солюбилизации краун-замещенного фталоцианина магния(I) в водном растворе додецилсульфата натрия(II). Опыты проводились с насыщенными растворами I в условиях термодинамического равновесия раствора с осадком I. Более детально изучено известное явление перехода от димеров I к мономерам в процессе солюбилизации. Установлено, что мономеризация I начинается при концентрациях гораздо ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ) II, а при еще меньших концентрациях ПАВ образуются специфические мицеллы II с участием димеров I. Присутствие димеров характерно и при растворении I в чистой воде; растворимость I составила 7.38 мкМ (химики обычно считают, что I в воде не растворим). В методической части работы найдены коэффициенты экстинкции мономеров и димеров I. На основе экспериментальных данных определены термодинамические характеристики солюбилизации: солюбилизационная емкость мицелл, коэффициент распределения солюбилизата между мицеллами и окружающим раствором, а также стандартное сродство солюбилизации I. В расчете на одну молекулу I в мицелле найденное значение солюбилизационной емкости приводит к аномально большому числу агрегации (309). Среди объяснений этого явления – возможность возникновения бимодального распределения мицелл, в котором мицеллы с солюбилизатом сосуществуют с “пустыми” мицеллами, благодаря чему среднее число молекул солюбилизата в мицелле может оказаться меньше единицы.

DOI: 10.31857/S0023291221010080

ВВЕДЕНИЕ

Фталоцианины и их производные широко применяются в самых разных областях, включая молекулярную электронику, химию и медицину. И так случилось, что для более эффективного использования их можно применять в сочетании с ПАВ. В частности, речь идет о коллоидных ПАВ, способных к мицеллизации, и о таком явлении коллоидной химии как солюбилизация. В классической интерпретации солюбилизация – вхождение в мицеллу ПАВ постороннего вещества (солюбилизата) – это метод повышения растворимости при помощи мицелл. Для малорастворимых в воде фталоцианинов это тоже имеет значение, но здесь обнаруживается и другой, весьма примечательный эффект. Хотя растворимость фталоцианинов в воде очень мала (речь идет не о милли-, а о микромолях на литр), они часто находятся в растворе в агрегированном состоянии

(обычно пишут о димерах, но распределение агрегатов по размерам пока еще не изучено). В то же время, по целому ряду причин (например, для проявления хромофорных свойств молекул) желательнее иметь растворенные фталоцианины в мономерной форме. Именно это и достигается с помощью солюбилизации. К настоящему времени накопился целый ряд исследований в этом направлении [1–10], но все они чисто химического плана и опираются, в основном, на различные спектроскопические данные. Было бы полезно дополнить их термодинамическим анализом. Именно с этой целью и предпринята данная работа.

Основы термодинамики солюбилизации можно найти, например, в [11–13], где термодинамика мицеллообразования вообще строится на законе действия масс (современное развитие дано в [14–18]) в противовес модели фиктивной псевдо-

фазы, заменяющей совокупность реальных мицелл [19]. В теории же солюбилизации альтернатива немного другая: рассматривать распределение солюбилизата между раствором и либо псевдофазой, либо реальными мицеллами. Надо сказать, что в термодинамике солюбилизации модель псевдофазы, будучи несостоятельной, все еще достаточно популярна (для примера можно взять работы [20, 21]) ввиду своей простоты. Из опыта определяется коэффициент распределения солюбилизата (в общем случае любого вещества i) между мицеллами (область внутри мицеллы обозначается символом фазы α) и раствором (фаза β)

$$K_x = \frac{x_i^\alpha}{x_i^\beta}, \quad (1)$$

где x_i – мольная доля солюбилизата, индекс x показывает, что коэффициент распределения выражен в формализме мольных долей (в отличие, скажем, от коэффициента распределения K_c как отношения концентраций). В формуле (1) кто-то считает область α псевдофазой, но в действительности это внутренняя область мицеллы, где что-то похожее на фазу (например, углеводородное ядро прямой мицеллы) действительно может быть. Сформулированная недавно [22] термодинамическая теория солюбилизации с участием реальных мицелл связывает коэффициент распределения со стандартным сродством солюбилизации A_{i_s} соотношением

$$kT \ln K_x = \mu_{i_s}^\beta - \mu_{i_s}^\alpha \equiv A_{i_s}, \quad (2)$$

где kT имеет обычный смысл и μ_{i_s} – стандартная часть химического потенциала μ_i . Взятые с обратным знаком, стандартное сродство солюбилизации представляет собой стандартную работу переноса молекулы солюбилизата из раствора в мицеллу. Поскольку внутренность мицеллы отделена от раствора искривленной поверхностью, то при жидкоподобном поведении вещества давления внутри p^α и вне мицеллы p^β могут быть разными. Тогда стандартное сродство включает в себя и работу преодоления капиллярного давления Лапласа

$$\Delta p \equiv p^\alpha - p^\beta = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (3)$$

где R_1 и R_2 – главные радиусы кривизны поверхности мицеллы с поверхностным натяжением γ .

В работе [22] также решена задача о влиянии солюбилизации на критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) ПАВ. При этом использовался не только закон действия масс, но и определение ККМ через его константу и другие сопутствующие постоянные. Показано, что солюбилизация как из насыщенного, так и ненасы-

щенного раствора солюбилизата приводит к снижению величины ККМ. Это видно из формулы

$$c_{1m} = \left(\frac{1}{nKc_{21}^z} \right)^{\frac{1}{n-1}}, \quad (4)$$

где c_{1m} – ККМ (нумерация компонентов: 1 – ПАВ, 2 – солюбилизат), n – число агрегации ПАВ, K – константа закона действия масс, c_{21} – концентрация мономеров солюбилизата в растворе и z – число молекул солюбилизата в мицелле. Отношение чисел n и z образует солюбилизационную емкость мицеллы s :

$$s \equiv \frac{z}{n}. \quad (5)$$

Эта главная характеристика солюбилизации непосредственно определяется из эксперимента.

В данной работе изучалась солюбилизация краун-замещенного фталоцианината магния (I) в водном растворе додецилсульфата натрия (II) – одного из самых известных анионных коллоидных ПАВ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы

Вещество I представляет собой довольно сложное комплексное соединение металла с плоской молекулярной структурой (рис. 1). Синтез и очистка I, произведенные в Институте физиологически активных веществ РАН совместно с Институтом физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, описаны в работе [1]. К нам препарат I поступил в виде кристаллического порошка, что свидетельствует в пользу его оценки как препарата высокой чистоты.

ПАВ II (Acros Organics, содержание основного вещества 99.8%) использовались без дальнейшей очистки. Вода бралась в виде тридистиллята с удельной электропроводностью не выше 4×10^{-4} См/м при 27°C. Наконец, в работе с чисто вспомогательными целями (как растворитель I для калибровки) использовался еще один реактив – диметилсульфоксид (“х. ч.” производства Компонент-Реактив, Россия).

Методика измерений и результаты

Главной задачей эксперимента было определение равновесной концентрации I в мицеллярных растворах. Для этого был привлечен спектrophотометрический метод, подразумевающий измерение оптической плотности A раствора для характерной длины волны. Нахождение последней и было первой методической проблемой. Как уже отмечалось выше, фталоцианины могут находиться в растворах в агрегированном состоянии,

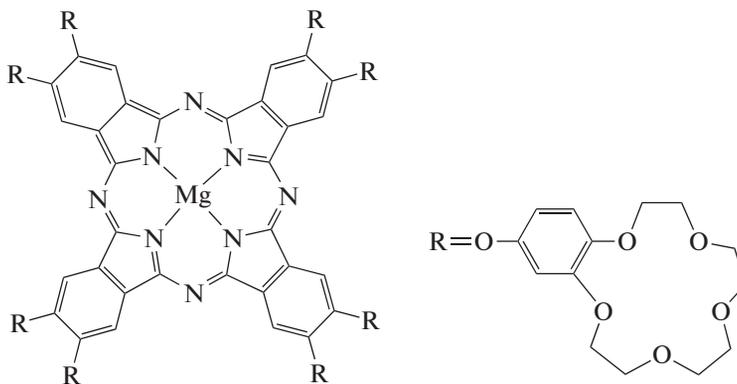


Рис. 1. Структурная формула молекулы I.

и, чтобы отличать, например, димеры I от мономеров, требуются разные характерные длины волн. Для нас особый интерес представляют мономерные, но идеальный растворитель, в котором обнаруживались бы только мономерные, пока не найден. Однако есть растворители, где фталоцианины находятся преимущественно в мономерной форме. В [1] и последующих работах в качестве такого растворителя для I использовался дихлорметан.

Среди известных растворителей имеется также диметилсульфоксид [23, 24], который хорошо растворяет соединение I, а электронные спектры поглощения указывают на преимущественное содержание мономеров. На рис. 2 приведены фрагменты электронных спектров поглощения для I в насыщенном водном растворе (кривая 1) и при некоторой концентрации в диметилсульфоксиде (кривая 2). Видно, что водный раствор практически не содержит мономеров фталоцианина, тогда как в диметилсульфоксиде представлено значительное количество мономеров и лишь немного вещества I в другой форме. Мономерам I отвечает узкий интенсивный пик на длине волны 682 нм в видимой части спектра. Сопутствующий небольшой максимум при длине волны 616 нм было бы отнести к димерам соблазнительно, но опрометчиво, ибо по положению он не совпадает с максимумом для водного раствора. В конце концов выяснилось, что характерная длина волны 634 нм, четко позиционирующая себя на рис. 2, как раз и соответствует димерам I [6, 23].

Известно также, что хорошими растворителями для фталоцианинов в мономерной форме являются водные растворы коллоидных ПАВ (эффект достигается с помощью солюбилизации, именно это и является предметом нашего исследования). В связи с этим необходимо взглянуть и на электронные спектры поглощения таких систем. В качестве примера на рис. 3 приведены спектры I в водном растворе II при разных значениях концентрации I (здесь и в дальнейшем усло-

вима обозначать концентрацию солюбилизатора как c_1 , а концентрацию солюбилизата как c_2). Видно, что при всех значениях c_2 мономерам I соответствует хорошо выраженный пик при $\lambda = 682$ нм. На рис. 3 просматривается и небольшой пик при $\lambda = 616$ нм, его следует толковать как спутник пика мономеров. Мы теперь можем с уверенностью сказать, что характерные длины волн для мономеров (682 нм) и димеров (634 нм) I установлены.

Связь оптической плотности (экстинкции) A с концентрацией поглощающего свет вещества c дается законом Ламберта–Бера

$$A = \epsilon cl, \tag{6}$$

где ϵ – коэффициент экстинкции и l – длина пути светового луча. Из (6) следует, что для определения концентрации по оптической плотности необходимо знать коэффициент экстинкции. Эта

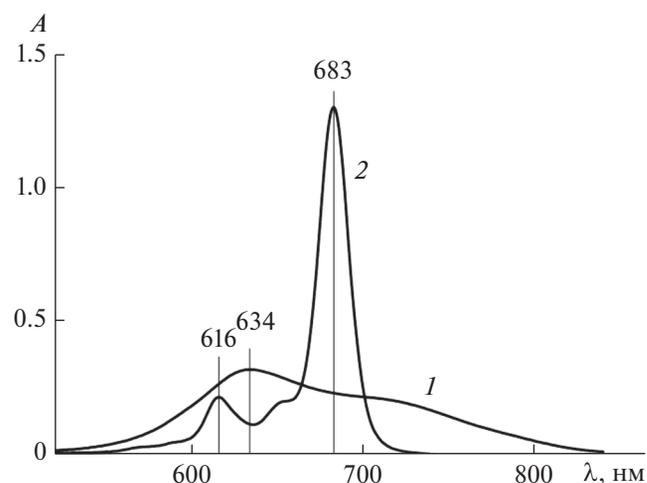


Рис. 2. Электронные спектры поглощения I в насыщенном водном растворе (1) и в диметилсульфоксиде при концентрации 3.7 мкМ (2) в диапазоне длин волн $\lambda = 520\text{--}850$ нм (длина оптического пути $l = 1$ см).

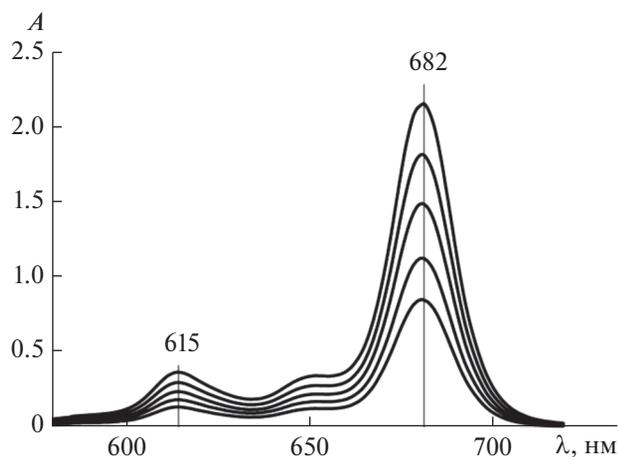


Рис. 3. Электронные спектры поглощения I в водных растворах при концентрации ПАВ $c_1 = 0.03$ М и концентрации солюбилизата c_2 , равной (снизу вверх) 3.2, 4.2, 5.4, 6.7 и 8.1 мкМ, в диапазоне длин волн 580–720 нм (длина оптического пути $l = 1$ см).

важная характеристика вещества должна быть найдена из независимого эксперимента, что составляло вторую методическую проблему данной работы. Дело в том, что нам нужен коэффициент экстинкции для мономеров фталоцианина, но, как уже отмечалось выше, пока не обнаружено растворителей, содержащих исключительно только мономеры. Мы проводили калибровку оптической плотности по концентрации I на примере диметилсульфоксида в качестве растворителя (рис. 4). Экспериментальная зависимость $A(c)$ хорошо отображается прямой линией и приводит к значению молярного коэффициента экстинкции $\epsilon = 2.90 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Нужно отметить, что в литературе уже имеются значения коэффициента экстинкции для I, полученные в дихлорметане с диэлектрической постоянной 8.9 [3] против 48.9 [23] для диметилсульфоксида. Такое отличие в полярности может сказаться и на значениях коэффициента экстинкции, хотя и между литературными значениями, полученными только с использованием дихлорметана, имеется разноразность: в единицах $10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ это 1.64 [1] и 2.09 [2] (на длине волны $\lambda = 690$ нм). Мы же, проведя калибровку в дихлорметане по всем правилам, получили 4.43 для I, что не меньше, а уже значительно больше указанного значения 2.90. В такой ситуации использование органических растворителей для калибровки вряд ли целесообразно.

Если коэффициент экстинкции вещества зависит от природы среды, возникает естественное желание найти его при использовании такой среды, в которой и будут проводиться эксперименты. Для I это водный раствор коллоидного ПАВ заданной концентрации. Растворив в нем какое-

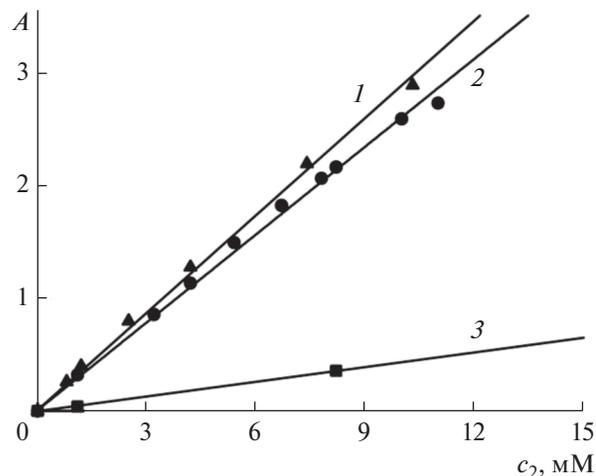


Рис. 4. Калибровочные зависимости оптической плотности растворов I в диметилсульфоксиде (1), в растворе II при $c_1 = 0.03$ М (2) и при концентрациях $c_1 = 0.12$ –1.7 мМ, включающих димерную часть домицеллярного интервала (3).

то количество солюбилизата и задав таким путем концентрацию c в формуле (6), а затем, измерив оптическую плотность, мы тут же находим коэффициент экстинкции по формуле (6). Этот простой прием весьма популярен (см., например, [25, 26]). С его помощью были определены значения коэффициента экстинкции I в мицеллярных растворах II и додецилбензолсульфоната натрия как 1.7 [1] и 1.89 [2] (при $\lambda = 686$ нм) соответственно (в единицах $10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Такой подход, однако, располагает к комментариям.

Во-первых, указанным способом определяется только “точечное” значение коэффициента экстинкции для заданной ситуации, но нахождение истинного коэффициента экстинкции как константы закона Ламберта–Бера требует построения калибровочной кривой, показывающей (своей прямолинейностью), что этот закон действительно выполняется. Во-вторых, в данном случае задание концентрации ПАВ определяет среду. Изменение концентрации ПАВ означает изменение среды. С учетом обсуждавшегося выше влияния среды на значение коэффициента экстинкции закономерно спросить: не требует ли это отдельной калибровки для каждой новой концентрации ПАВ? Можно ответить, что для коллоидных ПАВ здесь имеется одно важное смягчающее обстоятельство – мицеллообразование. Как уже отмечалось во введении, после прохождения ККМ свойства мицеллярной системы изменяются незначительно. В соответствии с требованиями термодинамики химический потенциал ПАВ продолжает возрастать с концентрацией, но настолько медленно, что ситуация напоминает фазовый переход, когда химический потенциал не

Таблица 1. Значения молярного коэффициента экстинкции ϵ для I в разных средах

Среда	λ , нм	ϵ , $10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Диметилсульфоксид	683	2.90
Водный раствор II при $c_1 = 0.03 \text{ M}$	682	2.62
Водный раствор II при $c_1 = 0.0012 \text{ M}$	634	0.435

изменяется совсем (отсюда и образ “псевдофазы”). Очень слабо изменяется и средняя активность ионного ПАВ, а потому можно надеяться, что калибровка, проведенная при некоторой концентрации ПАВ выше ККМ, будет работать в довольно широком интервале концентраций мицеллярного раствора. Что касается домицеллярного раствора ПАВ, то для него, действительно, калибровку в отношении солюбилизата нужно проводить для каждой концентрации ПАВ отдельно. Результатом такой кропотливой работы должна быть функция $\epsilon(c_1)$, описывающая зависимость коэффициента экстинкции от концентрации ПАВ в диапазоне от чистой воды до ККМ. Выше же ККМ коэффициент экстинкции принимает практически постоянное значение.

В соответствии со сказанным выше, калибровку оптической плотности I в растворе II проводили при постоянной концентрации II, значение которой (естественно, выше ККМ) выбирали из условия полного растворения взятого количества солюбилизата. На рис. 4 показана калибровочная кривая 2 для I в растворах II при $c_1 = 0.03 \text{ M}$. Видно, что экспериментальная зависимость $A(c_2)$ при $\lambda = 682 \text{ нм}$ в интервале c_2 1–12 мкМ хорошо (с квадратом смешанной корреляции около $R^2 = 0.997$) отображается прямой линией, наклон которой определяет значение молярного коэффициента экстинкции как $\epsilon = 2.62 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Это значение и использовалось для определения концентрации мономеров I во всех наших опытах при $\lambda = 682 \text{ нм}$. Заметим, что такое значение коэффициента экстинкции для мономеров I не сильно отличается от величины $\epsilon = 2.90 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, полученной с привлечением диметилсульфоксида в качестве растворителя.

Отыскание коэффициента экстинкции для димеров I при $\lambda = 634 \text{ нм}$ представляет более сложную задачу. Теперь нам требуется среда, где бы, наоборот, были практически только димеры, а мономеры отсутствовали или их концентрация была бы пренебрежимо малой. Такая среда известна — это вода. Но ведь нам нужно, чтобы среда сохраняла свои свойства при прибавлении ПАВ, а последнее, как известно, как раз вызывает образование мономеров. И все же оказалось, что мономеры возникают не сразу. Существует малый концентрационный зазор, внутри которого

молекулы II уже появились, а мономеров I еще нет. В этом-то зазоре и нужно работать.

Возникшая ситуация хорошо иллюстрируется электронными спектрами поглощения I на рис. 5. Данные на рис. 5а свидетельствуют о том, что при добавлении II к чистой воде до концентрации 1.7 мМ в ней удастся растворить без остатка вещество I до концентрации 8.2 мкМ (кривая 2) и что данная концентрация выше растворимости I в чистой воде (кривая 1). В то же время в спектре еще отсутствует характерный пик мономеров I. Это означает, что сначала присутствие ПАВ в воде повышает растворимость I в виде димеров, т.е. первичная стадии солюбилизации происходит на уровне димеров. Из рис. 5б следует, что при повышении содержания ПАВ ситуация меняется: при той же концентрации I $c_2 = 8.2 \text{ мкМ}$ уже при $c_1 = 4.3 \text{ мМ}$ димеры почти не видны, но заметен небольшой пик мономеров I (кривая 1), интенсивность которого при $c_1 = 5.7 \text{ мМ}$ резко возрастает (кривая 2). И все это, заметим, происходит ниже ККМ II (составляющей около 8 мМ).

Обратимся теперь к малому концентрационному зазору, изображенному на рис. 5а. Внутри него и на его верхней границе у нас имеются лишь две экспериментальных точки: $A = 0.039$ при $c_2 = 1.1 \text{ мкМ}$ ($c_1 = 0.12 \text{ мМ}$) и $A = 0.3578$ при $c_2 = 8.2 \text{ мкМ}$ ($c_1 = 1.7 \text{ мМ}$). Но для построения полноценной калибровочной кривой к ним можно прибавить и третью точку — начало координат. Если поставить условие, что калибровочная кривая должна проходить через начало координат, то указанные три точки прекрасно (с квадратом смешанной корреляции 0.999) ложатся на одну прямую (рис. 4, кривая 3), наклон которой и определяет коэффициент экстинкции димеров I как $\epsilon = 4.35 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Зная коэффициент экстинкции димеров и величину $A = 0.321$ для точки максимума на кривой 1 рис. 5а, мы теперь можем рассчитать величину растворимости I в воде (часто считается, что в воде I не растворим).

Это дает $c_2^* = 7.38 \text{ мкМ}$ (звездочка означает растворимость, т.е. равновесную концентрацию раствора в контакте с твердым I). Результаты калибровки суммированы в табл. 1.

После проведения калибровки можно было начать эксперимент по исследованию солюбилизации. Он проводился следующим образом. Сна-

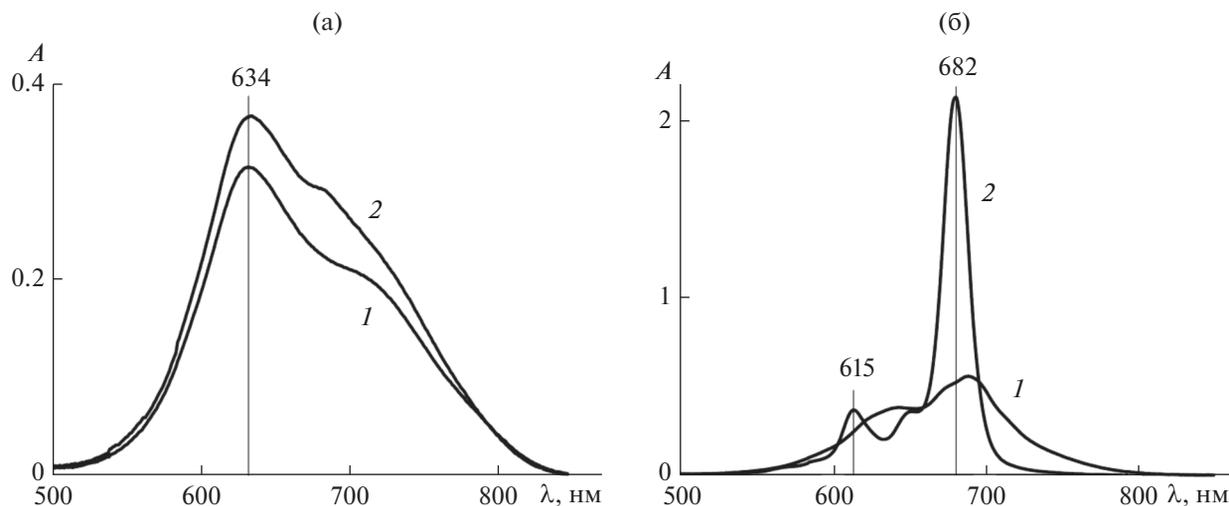


Рис. 5. Электронные спектры поглощения I в домицелярных водных растворах II: (а) в области преобладания димеров I при $c_1 = 0$ (кривая 1 – насыщенный раствор I в отсутствие ПАВ) и $c_1 = 1.7$ мМ, $c_2 = 8.2$ мкМ (кривая 2); (б) в области преобладания мономеров I при $c_2 = 8.2$ мкМ и $c_1 = 4.3$ мМ (кривая 1) или $c_1 = 5.7$ мМ (кривая 2). Длина оптического пути $l = 1$ см.

чала в воду помещался твердый солибулизат (I), и система выдерживалась в закрытой емкости при комнатной температуре в защищенном от света месте в течение длительного времени (около месяца) вплоть до установления равновесия. Периодически отбирали пробу раствора над осадком и регистрировали спектр поглощения, после чего пробу возвращали в исходную систему. Далее, в насыщенный водный раствор I добавляли навеску сухого ПАВ II и снова ждали равновесия (теперь уже в течение двух–трех суток), после чего измеряли оптическую плотность раствора и с помощью коэффициента экстинкции рассчитывали концентрацию солибулизата. Процедура повторялась несколько раз, в результате чего строилась изотерма солибулизации. Интервал задаваемых концентраций ПАВ составлял 0.2–10 ККМ (при указанном во введении определении ККМ через константу закона действия масс сама ККМ становится единицей концентрации [14–16]).

Измерения проводились с помощью однолучевого сканирующего спектрофотометра UNICO UV-2800 (США) в диапазоне длин волн 190–900 нм с использованием стандартных кварцевых кювет с длиной l оптического пути 1 мм и 1 см. Нужно подчеркнуть, что все измерения относились к насыщенным растворам, в условиях, когда раствор все время находился в равновесии с твердой фазой I на дне сосуда. Это значит, что все наши исследования проводились в условиях постоянства химического потенциала I. Из данных по оптической плотности с использованием значений коэффициента экстинкции из табл. 1 вычислялась концентрация I в растворах II. Полученные данные приведены в табл. 2. Ее первые четы-

ре строки отвечают концентрациям II ниже ККМ. Из них первые три строки были обчислены со значением коэффициента экстинкции $4.35 \times 10^4 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1}$ для димеров. Такое значение с гарантией действует в первой и второй строках табл. 2, но полученное в третьей строке явно завышенное значение $c_2 = 8.51$ мкМ свидетельствует о том, что при $c_1 = 1.7$ мМ в растворе уже появляются мономеров. Действительно, если приглядеться к рис. 5а, можно увидеть искажение кривой 2 (в сравнении с кривой 1) как раз на длине волны, характерной для мономеров. Поскольку коэффициент экстинкции для мономеров в шесть раз больше, чем для димеров, то даже незначительное присутствие мономеров при $c_1 = 1.7$ мМ может при расчете снизить концентрацию $c_2 = 8.51$ мкМ до разумных значений. Фактически при $c_1 = 1.7$ мМ и выше в растворе имеется смесь димеров и мономеров, и коэффициент экстинкции должен иметь эффективное значение между двумя значениями, указанными в нижней части табл. 1. Это значение нам неизвестно, а потому в четвертой строке табл. 2 расчет c_2 не проводился. Начиная же с пятой строки табл. 2, расчет относится к концентрациям ПАВ выше ККМ, где с гарантией работает значение $\epsilon = 2.62 \times 10^5 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1}$ для мономеров, которые присутствуют в системе с большим преобладанием.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анионное ПАВ II наиболее популярно и наиболее хорошо исследовано, включая даже использование его водного раствора для солибули-

зации I [1], что является и нашим предметом изучения. Разница состоит в следующем. В [1] определяли зависимость оптической плотности водного раствора от концентрации II при заданной брутто-концентрации I. При этом, очевидно, в процессе прибавления ПАВ идет мицеллизация II и мономеризация I до тех пор, пока весь I не перейдет в мономерную форму. Как только это происходит, возрастание оптической плотности прекращается, и при дальнейшем прибавлении ПАВ она остается практически постоянной, как это видно на графике рис. 3 в [1]. Мы же всегда работали с насыщенными (по отношению к I) растворами, находящимися (в промежутке между измерениями) в постоянном контакте с равновесной твердой фазой I. Иными словами, мы работали в условиях постоянства химического потенциала солюбилизата, а осадок на дне сосуда играл роль резервуара вещества. По мере поступления ПАВ и солюбилизации свободного I в растворе химический потенциал I уменьшался, что вызывало поток новой порции I из осадка в раствор для восстановления прежнего значения химического потенциала. Таким образом, у нас поступление ПАВ в раствор всегда сопровождалось поступлением в жидкую фазу новой порции I. Это создавало стационарные условия для продолжения такого процесса как угодно долго, а зависимость A или c_2 от c_1 была всегда возрастающей (напомним, что номером 1 мы обозначили солюбилизатор, а номером 2 – солюбилизат, в данном случае это, соответственно, II и I).

Поскольку расчет разных участков солюбилизационной кривой $c_2(c_1)$ требует разных и порой неизвестных нам значений коэффициента экстинкции I, мы не можем изобразить эту кривую сплошной линией. Но ее сплошность подтверждается сплошностью зависимости оптической плотности от концентрации ПАВ на рис. 6. Солюбилизационная же кривая $c_2(c_1)$ частично изображена точками на рис. 7. Их расположение отличается от классической солюбилизационной кривой, прежде всего, тем, что берет начало от нулевой точки системы координат, а не от значения ККМ (для II примерно 8 мМ) на оси абсцисс. Это означает, что для солюбилизации и мономеризации I совсем не обязательно наличие мицелл II, достаточно присутствия в растворе свободных ионов этого ПАВ. Правда, мы знаем, что мицеллы ПАВ присутствуют в растворе и ниже ККМ. Однако их количество настолько мало, что, если бы именно от них зависели мономеризация I и рост оптической плотности, то последний вряд ли был бы заметен.

На рис. 7 также видно, что при малых концентрациях солюбилизационная кривая, по крайней мере, имеет другой наклон, чем при больших. Для них пять последних точек хорошо (с квадратом

Таблица 2. Оптическая плотность (A) и концентрация солюбилизата I (c_2) как функции концентрации ПАВ II (c_1) в водном растворе при заданном коэффициенте экстинкции (ϵ)

c_1 , мМ	A	ϵ , $10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	c_2 , мкМ
0	0.321	0.435	7.38
0.12	0.324		7.46
1.7	0.37		8.51
4.6	0.56		
9	2.14	2.62	8.17
20	10.9		41.6
30	20.9		79.8
40	28.4		108.5
40	27.9		106.5

смешанной корреляции 0.997) ложатся на прямую линию, для которой компьютер дает уравнение (обе концентрации в мМ)

$$c_2 = 0.00323728c_1 - 0.0210824. \quad (7)$$

Из уравнения (7) следует, что пересечение прямой с осью абсцисс происходит при $c_1 \approx 6.5$ мМ, и это была бы ККМ II, определенная классическим методом солюбилизации (причем весьма правдоподобная: немного меньше известного значения 8 мМ, а ведь установлено, что солюбилизат всегда понижает значение ККМ ПАВ [17, 18, 22]).

Следуя дальше классическим канонам коллоидной науки, мы должны положить наклон солюбилизационной прямой (т.е. коэффициент при c_1 в уравнении (7)) равным солюбилизационной ем-

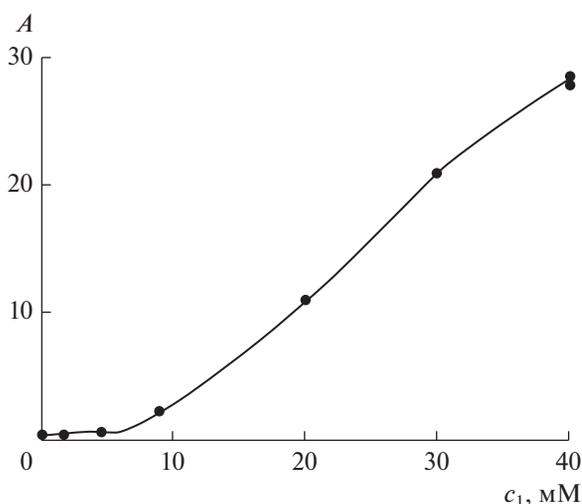


Рис. 6. Зависимость оптической плотности (A) насыщенных водных растворов I от концентрации II (c_1).

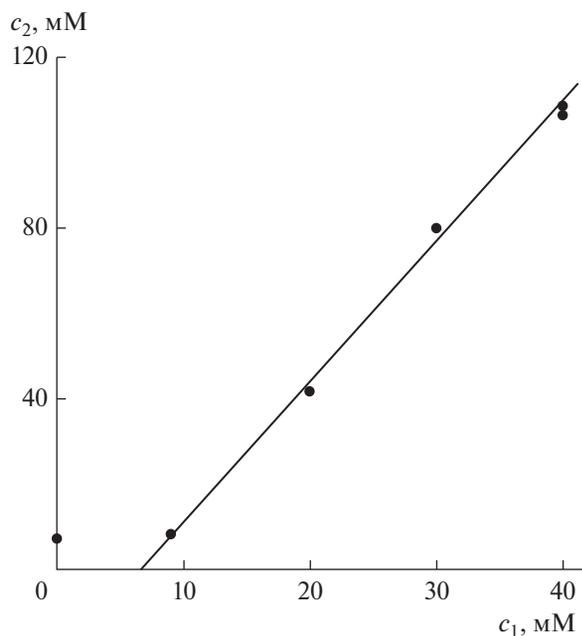


Рис. 7. Расположение экспериментальных точек для зависимости c_2 от c_1 в системе I–II–вода.

кости s мицелл II, что является отношением чисел агрегации солюбилизатора z и солюбилизатора n (см. формулу (5)):

$$s \equiv \frac{z}{n} \approx 0.003237. \quad (8)$$

Отношение двух величин еще не определяет их по отдельности. Но в данном случае мы заранее знали, что в каждую мицеллу II входит лишь одна молекула I (в этом суть явления мономеризации). Положив $z = 1$, из (8) находим $n \approx 309$, что более чем в четыре раза, превышает обычное число агрегации II ($n \approx 65$). Из теории мицеллообразования [11–13] известно, что в процессе солюбилизации число агрегации ПАВ несколько возрастает. Но такой скачок от 65 к 309! Реально ли это?

Чтобы ответить на этот вопрос, прикинем, сколько поверхностно-активных ионов II может частоклом поместиться на поверхности одной молекулы I. По данным [3] диаметр плоской структуры I (рис. 1) составляет около 3 нм, и остается оценить ее толщину. Макроцикл металлофталоцианинов имеет плоско-квадратную координацию центрального иона металла [27] с радиусом внутренней полости макроцикла 0.135 нм [28]. В ней может свободно разместиться ион магния с радиусом 0.066 нм, не выходя за пределы макроцикла. Радиусы атомов углерода и азота, входящие в состав макроцикла соединения I, не превышают радиуса иона магния. Можно предположить, что толщина его макроцикла равна примерно 0.066 нм. Но в соединении I за счет

кислородного мостика между бензо-краун-группой и периферией фталоцианина существует конформационная лабильность краун-групп и их подвижность относительно макроциклического лиганда. Поэтому атомы краун-эфирных колец в большей степени выходят из плоскости, проходящей через атомы азота пиррольных колец, чем остальные атомы фталоцианинового остова [27]. Согласно [27, 29], диаметр полости 15-краун-5 составляет 0.17–0.22 нм. При возможности поворота краун-фрагментов молекулы I перпендикулярно плоскости ее макроцикла в разные стороны максимальная толщина структуры может составлять $0.22 \times 2 + 0.066 = 0.506$ нм, а минимальная (при одностороннем повороте краун-фрагментов) – 0.286 нм.

Таким образом, если аппроксимировать форму молекулы I диском с диаметром 3 нм и максимальной толщиной 0.506 нм, то суммарная площадь его торцевой и боковой поверхности составит 23.06 нм². Согласно расчету по методике Тэнфорда [30], объем углеводородного хвоста иона II (т.е. додецильного радикала) составляет 0.35 нм³, а его длина – 1.67 нм [11, с. 129]. Делением первого на второе получаем площадь поперечного сечения радикала около 0.21 нм². Если теперь поделить на эту величину найденную выше площадь диска 23.06 нм², то получим, что при самом плотном заполнении поверхности диска углеводородными хвостами II на ней уместится не более 110 ионов II. И это без учета двух важнейших факторов. Первый состоит в том, что на плоских участках поверхности диска реальная посадочная площадь иона II определяется размером полярной группы и потому больше, чем поперечная площадь углеводородного радикала (это неоспоримо следует из того факта, что II образует сферические мицеллы). Как следствие, и максимальное число ионов II на поверхности диска будет меньше. Второй фактор состоит в том, что если моделировать молекулу I диском, то не всю поверхность диска, а только ее гидрофобную часть (где работает гидрофобный эффект) следует считать доступной для углеводородных хвостов. Этот фактор также приводит к снижению числа агрегации II на диске. Справедливости ради нужно сказать, что имеется и третий фактор, работающий в противоположном направлении по отношению к первым двум. Это сам факт, что мы заменяем гладким диском сложную извилистую структуру с гораздо большей реальной поверхностью. Вопрос о правдоподобности числа агрегации 309 будет решен лишь после кропотливой работы по расчету истинной поверхности молекулы I и, самое главное, ее гидрофобной части.

Из сказанного видно, что обоснование большого числа агрегации II в процессе солюбилизации I не достигнуто, а выдвинутые контрдоводы

выглядят весомо. Если бы все-таки число агрегации 309 оказалось артефактом, то можно ли было объяснить это? Легко. Как уже указывалось выше, образование смешанных мицелл I и II происходит независимо от классических мицелл II. Наш метод рассмотрения подразумевает наличие только одного вида мицелл. Фактически же распределение агрегатов по размерам имеет два максимума, т.е. является бимодальным. Наступает равновесие, и обычные “пустые” мицеллы II сосуществуют с “заполненными”. Как же так, скажет читатель, ведь у нас есть большой резервуар молекул I, и если прибавляются пустые мицеллы, они должны заполняться этими молекулами? Дело в том, что при заданных температуре и давлении состояние системы полностью определяется химическими потенциалами. Химический потенциал I, мы знаем, был закреплен с самого начала. Химический потенциал II менялся до ККМ, но выше ККМ меняется настолько слабо, что этим часто пренебрегают. А в трехкомпонентной системе (у нас I—II—вода) при постоянстве двух химических потенциалов третий будет также постоянным в силу термодинамического уравнения Гиббса—Дюгема. Иными словами, выше ККМ состояние системы становится практически постоянным. Любые пропорции (мы это хорошо видели на примере солюбилизационной емкости), в том числе и соотношение пустых и заполненных мицелл, меняться уже почти не могут. Наконец, если вернуться к одномодальному рассмотрению мицелл, то при одновременном наличии пустых и заполненных мицелл среднее число молекул I в одной мицелле будет меньше единицы. А при подстановке в (8) значений $z < 1$ мы можем получить любые разумные средние значения числа агрегации II. Число же 309 приобретает другой смысл — это среднее соотношение чисел молекул II и I в системе.

Приведенные соображения — лишь один из вариантов объяснения результатов, и пока существование мицеллы II, содержащей молекулу I, с числом агрегации 309 нельзя считать опровергнутой. В поддержку такой точки зрения говорят, например, результаты работы [31], где исследовалась солюбилизация мономеров замещенного фталоцианината цинка (структура II с заменой Mg на Zn при R = SO₃H на рис. 1). При использовании в качестве солюбилизатора бромида додецилтриметиламмония (с такой же длиной углеводородной цепи как у II) методом динамического рассеяния света было установлено, что при солюбилизации диаметр мицелл возрастает от 3.12 до 21.04 нм, т.е. примерно в 7 раз!

Числа агрегации и детали кривой распределения мицелл не касаются общих термодинамических характеристик мицеллярной системы с солюбилизатором — коэффициента распределения солюбилизата и стандартного сродства солюби-

лизации (формулы (1) и (2)). Полученные нами экспериментальные данные позволяют рассчитать эти величины. Начнем с оценки мольных долей и сначала — средней мольной доли I в мицеллах x_2^α . Наша система состоит из трех компонентов, но если считать, что вода входит в мицеллы только в виде гидратных оболочек ионов II, то число компонентов мицелл сокращается до двух (I и II). Ввиду того, что мольная доля I в мицеллах очень мала, она практически равна солюбилизационной емкости (8), и мы можем оценить x_2^α примерно как 0.003237. Что касается мольной доли I в растворе (за вычетом мицелл) x_2^β , опять же очень малой, то здесь нужно учесть, что концентрация II, хоть и не настолько, но все же достаточно мала, чтобы ее вкладом в x_2^β можно было пренебречь. Тогда мольную долю можно оценить по растворимости I в воде, которую мы определили как 7.38 мкМ. Делением этого числа на 55.56 М находим $x_2^\beta \approx 0.13284 \times 10^{-6}$. По формуле (1) определяем коэффициент распределения как

$$K_x = \frac{x_i^\alpha}{x_i^\beta} \approx 24367.66,$$

а по формуле (2) рассчитываем стандартное сродство солюбилизации

$$A_{2s} = kT \ln K_x \approx 10kT.$$

Здесь оно представлено в единицах kT , что создает определенные удобства с физической точки зрения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Можно условно представить, что процесс солюбилизации состоит в том, что мицелла ПАВ при столкновении с молекулой солюбилизата в растворе поглощает ее подобно тому, как хищная рыба заглатывает встречную живность. Но это лишь конечная схема процесса. В действительности мицелла ПАВ — весьма короткоживущая (1–3 с) и сугубо динамическая (с пребыванием в ней одной молекулы ПАВ до 10^{-7} с) структура. В сравнении с концентрацией свободных молекул или ионов ПАВ концентрация мицелл вблизи ККМ ничтожно мала, и пока произойдет столкновение солюбилизата с мицеллой случатся мириады его столкновений со свободными частицами ПАВ. Поэтому существующие в растворе структуры типично не трансформируются друг в друга, а формируются заново. На основе проведенного в настоящей работе исследования мы можем представить процесс солюбилизации I в растворе ПАВ следующим образом.

Растворимость I в воде очень мала (по нашим данным 7.38 мкМ при комнатной температуре) по

той простой причине, что в молекуле I много органических фрагментов: действует гидрофобный эффект. Он же в растворе “припечатывает” одну плоскую молекулу I к другой, чтобы уменьшить площадь гидрофобного контакта. Поэтому основная форма растворенного в чистой воде I — димеры. Но у каждого димера остается еще много свободной гидрофобной поверхности, а потому, как только появляются ионы ПАВ, они начинают ее заполнять (функцию якорей выполняют прижимаемые водой углеводородные хвосты ионов). Если это происходит в насыщенном растворе I (например, при наличии осадка, как в наших опытах), то химический потенциал I закреплен. В [22] мы обсуждали выражение для химического потенциала солюбилизата. С его номером 2 в наших обозначениях и для малых концентраций I оно имеет вид

$$\mu_2 = \mu_2^0 + w_2 + kT \ln(c_2 \Lambda_2^3), \quad (9)$$

где μ_2^0 — химический потенциал молекулы I в вакууме, w_2 — работа ее переноса в растворитель и Λ_2 — ее средняя длина волны де-Бройля. При заданной температуре величины μ_2^0 , kT и Λ_2 играют роль постоянных, и для регулирования химического потенциала можно использовать только w_2 и c_2 . После добавления ПАВ к воде уже не чистая вода, а раствор ПАВ играет роль растворителя для I. При этом работа w_2 существенно уменьшается благодаря гидрофобному эффекту. Тогда, согласно (9), для сохранения значения химического потенциала I, которое было в чистой воде, необходимо, чтобы растворимость I c_2 увеличилась. Это и есть солюбилизация, и роль солюбилизатора выполняет ПАВ, но не в мицеллярной, а молекулярной или ионной форме.

По мере роста концентрации ПАВ, его молекулы все чаще сталкиваются с поверхностью димера I и задерживаются на ее гидрофобной части, которую, в конце концов, полностью покрывают. При взгляде на такую структуру логично спросить: а чем это не мицелла ПАВ с солюбилизированным димером I? Утвердительный ответ очевиден. Однако судьба таких мицелл недолговечна. Мы знаем, что все они заменятся мицеллами с мономерным солюбилизатом. Такие предварительные и недолговечные формы мицелл можно назвать протомицеллами. Что же происходит при дальнейшем увеличении концентрации ПАВ в растворе? Если ККМ не достигнута, то уменьшение числа гидрофобных контактов углеводородных хвостов путем массового образования обычных мицелл еще невозможно. Но есть и другой путь: развалить димеры I на мономеры, увеличив при этом свободную площадь молекул I и предоставив углеводородным хвостам дополнительную “парковку”. Но как развалить димеры? Здесь нет

проблем. Как и все вокруг, димеры представляют собой динамические структуры и имеют среднюю продолжительность жизни. Как только димер разрушается тепловым движением и мономеры какое-то время существуют в растворе индивидуально, молекулы или ионы ПАВ спешат с ними связаться. Однако успех этого дела зависит от их концентрации. С ее ростом успех становится гарантированным, и все мицеллы переходят в состояние с солюбилизатом в мономерной форме, причем это может случиться еще до ККМ.

В описанной картине эволюции системы I—II—вода на каждом этапе особую роль играет концентрация ПАВ. Эта роль очевидна и в процессе мономеризации I, а потому вполне естественно ввести (подобно ККМ) такую физико-химическую характеристику как концентрация мономеризации солюбилизата. В наших опытах это примерно или условно была концентрация II 1.7 мМ. Это значение концентрации мономеризации может быть уточнено в последующих исследованиях.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят В.Е. Баулина, любезно предоставившего фталоцианинат магния.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования РФ (Регистрационный номер темы НИОКТР АААА-А19-119031490082-6) и при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00641).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гольдшлегер Н.Ф., Черняк А.В., Калашикова И.П., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. // Журн. общей химии. 2012. Т. 82. С. 856.
2. Гольдшлегер Н.Ф., Лобач А.С., Гак В.Ю., Калашикова И.П., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. С. 496.
3. Гольдшлегер Н.Ф., Черняк А.В., Лобач А.С., Калашикова И.П., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. С. 160.
4. Гольдшлегер Н.Ф., Гак В.Ю., Калашикова И.П., Баулин В.Е., Иванчихина А.В., Смирнов В.А., Ширяев А.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 4. Приложение. С. S3.
5. Гольдшлегер Н.Ф., Калашикова И.П., Горбунова Ю.Г., Мартынов А.Г., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. // Физи-

- кохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. С. 38.
6. Гольдшлегер Н.Ф., Гак В.Ю., Лапина М.А., Баулин В.Е., Ширяев А.А., Цивадзе А.Ю. // Изв. АН. Сер. хим. 2018. С. 2205.
 7. Мовчан Т.Г., Аверин А.А., Баулин Д.В., Плотникова Е.В., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 528.
 8. Мовчан Т.Г., Чернядьев А.Ю., Плотникова Е.В., Аверин А.А., Цивадзе А.Ю., Баулин В.Е. // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 694.
 9. Мовчан Т.Г., Чернядьев А.Ю., Плотникова Е.В., Цивадзе А.Ю., Баулин В.Е. // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 750.
 10. Мовчан Т.Г., Чернядьев А.Ю., Плотникова Е.В., Цивадзе А.Ю., Баулин В.Е. // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. С. 26.
 11. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб.: Химия, 1992.
 12. Rusanov A.I. Micellization in Surfactant Solutions. Chemistry Reviews. Vol'pin, M.E., Ed. V. 22, Part 1. Reading: Harwood Academic Publ., 1996. ISBN 90-5702-297-4.
 13. Русанов А.И., Щёкин А.К. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ, 2-е изд., доп. СПб.: Лань, 2016.
 14. Rusanov A.I. // Langmuir. 2014. V. 30. P. 14443.
 15. Русанов А.И. // Коллоид. журн. 2016. Т. 78. С. 358.
 16. Русанов А.И. // Коллоид. журн. 2016. Т. 78. С. 613.
 17. Русанов А.И. // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. С. 463.
 18. Русанов А.И. // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. С. 604.
 19. Shinoda K., Hutchinson E. // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. P. 577.
 20. Задымова Н.М., Иванова Н.И. // Коллоид. журн. 2013. Т. 75. С. 179.
 21. Наумова К.А., Дементьева О.В., Зайцева А.В., Рудой В.М. // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 478.
 22. Русанов А.И. // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. С. 98.
 23. Овсянникова Е.В., Ширяев А.А., Калашникова И.П., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю., Андреев В.Н., Алпатова Н.М. // Макрогетероциклы. 2013. Т. 6. С. 274.
 24. Viyikhoğlu Z., Çakır V., Çakır D., Kantekin H. // J. Organomet. Chem. 2014. V. 749. P. 18.
 25. Кушназарова Р.А., Бекмухаметова А.М., Гайнанова Г.А., Миргородская А.Б., Захарова Л.Я. // Структура и динамика молекулярных систем. М.: ИФХЭ РАН. 2016. Вып. 23. С. 307.
 26. Миргородская А.Б., Кушназарова Р.А., Бекмухаметова А.М., Гайнанова Г.А., Захарова Л.Я. // Вестн. технол. ун-та. 2016. Т. 19. С. 8.
 27. Цивадзе А.Ю. // Успехи химии. 2004. Т. 73. С. 6.
 28. Венкатараман К. // Химия синтетических красителей. Т. II. Л.: Госхимиздат, 1957. С. 1279.
 29. Овсянникова Е.В., Гольдшлегер Н.Ф., Курочкина Н.М., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю., Алпатова Н.М. // Макрогетероциклы. 2010. Т. 3. С. 125.
 30. Tanford Ch. The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes. N.Y.: Wiley, 1973.
 31. Jadhao M., Mukherjee S., Joshi R., Kumar H., Ghosh S.K. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 77161.

УДК 538.95+541.18

НЕЛИНЕЙНЫЙ МАГНИТНЫЙ ОТКЛИК ВЯЗКОУПРУГОГО ФЕРРОКОЛЛОИДА: ПРИБЛИЖЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОГО ПОЛЯ

© 2021 г. В. В. Русаков^{1, 2, *}, Ю. Л. Райхер¹

¹Институт механики сплошных сред Уральского отделения РАН,
ул. Академика Королева, 1, Пермь, 614068 Россия

²Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
Комсомольский просп., 29А, Пермь, 614000 Россия

*e-mail: vvr@icmm.ru

Поступила в редакцию 24.08.2020 г.

После доработки 01.09.2020 г.

Принята к публикации 03.09.2020 г.

Рассмотрено зондирование вязкоупругого ферроколлоида слабым переменным магнитным полем, вызывающим вращательные качания наночастиц. Для описания реологии дисперсионной среды использована феноменологическая схема Джеффриса; коллоидные частицы предполагаются магнитожесткими. На основе уравнений Ланжевена, описывающих броуновское вращательное движение, выведена система уравнений, определяющих динамическую намагниченность и кинетику ориентации коллоидного ансамбля. Решение задачи получено методом эффективного поля, найдены: линейная и кубическая динамические магнитные восприимчивости, а также ориентационный отклик системы. Показано, что в спектрах откликов всех порядков – от линейного до кубического – эффекты механического запаздывания (релаксация напряжений) приводят к появлению специфических особенностей: с ростом упругости среды изменяется и положение и высота главного максимума. Предложены соотношения, устанавливающие связь реологических параметров используемой модели Джеффриса со структурными характеристиками полимерного раствора: числом мономеров в макромолекуле, размером блока, концентрацией узлов физической сетки.

DOI: 10.31857/S0023291221010110

1. ВВЕДЕНИЕ

Использование малых магнитных частиц, возбуждаемых внешним переменным полем, является высокочувствительным методом как микро- или нанореологического анализа [1–4], так и дистанционного мониторинга перемещения/распределения этих частиц при лекарственной терапии [5–7] или проведении магнитно-резонансной томографии. Отметим, что в обоих указанных выше случаях внешнее воздействие (амплитуда поля) поддерживается на невысоком уровне, чтобы возникающая диссипация не сказывалась ни на свойствах частиц, ни на свойствах окружающей их среды. В этом отношении рассматриваемые ситуации отличаются от случая магнитной гипертермии, где определяющим фактором является генерация избыточного тепла.

Простейший способ наблюдения отклика частиц на приложенное поле – это измерение линейной магнитной восприимчивости, однако с точки зрения точности он не является ни единственным, ни оптимальным. Так, использование нелинейного магнитного отклика, пусть и относительно слабого, имеет ряд важных преимуществ

и не создает больших технических трудностей. Например, по измерениям нелинейной восприимчивости удается находить и визуализировать распределение наночастиц в живой ткани [8–10]. В тех многочисленных случаях, когда среда с измеряемой микрореологией имеет достаточную степень прозрачности, способом определения этих ее свойств может стать регистрация динамического двулучепреломления, индуцированного вынужденным вращением анизотричных частиц-зондов. Успешность этого способа для жидкостей с простой (ньютоновской) реологией была убедительно доказана некоторое время назад [11–13].

Магнитный отклик ансамбля идентичных однодоменных частиц, взвешенных в жидкой среде, формируется при совместном влиянии двух факторов: 1) приложенного поля \mathbf{H} , выстраивающего магнитные моменты вдоль своего направления, и 2) броуновской вращательной диффузии частиц, препятствующей такой ориентации. В этих условиях, если допустимо пренебречь межчастичным взаимодействием, равновесная кривая намагничивания системы $\mathbf{M}(\mathbf{H})$ описывается законом

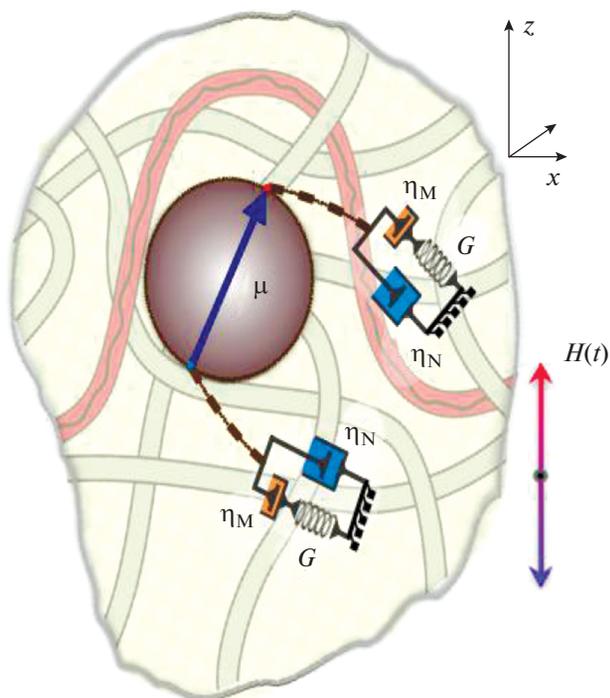


Рис. 1. Схема механического взаимодействия частицы с вязкоупругой матрицей, описываемой моделью Джеффриса.

Ланжевена независимо от того, какова реология среды. Вязкоупругость среды проявляется, однако, при динамическом зондировании, когда угол поворота частицы под действием переменного поля определяется совместным действием эффектов мгновенной упругости и вязкого запаздывания. Именно такая ситуация рассмотрена в настоящей работе.

2. МОДЕЛЬ

Теоретическое описание ориентационного движения наночастицы, погруженной в вязкоупругую среду, строится на основе модели Джеффриса [14, 15]. Этот выбор обусловлен простотой и надежностью указанной реологической схемы: она позволяет корректным образом, не сталкиваясь с артефактами, присущими вязкоупругой модели Максвелла, произвести переход от макроскопической к стохастической (броуновской) динамике частицы [16, 17]. В модели Джеффриса (см. рис. 1) вязкоупругая среда представляется как “гибрид” двух жидкостей: ньютоновской и максвелловской; поэтому три феноменологических параметра, характеризующие ее, имеют ясный качественный смысл.

Коэффициент вязкости η_N принято относить к низкомолекулярной (ньютоновской) компоненте жидкости Джеффриса, а коэффициент η_M —

к ее высокомолекулярной (максвелловской) компоненте. Из естественного условия $\eta_N \ll \eta_M$ следует, что реакция частицы на внешнее воздействие является комбинацией быстрой и медленной составляющих с сильно различающимися временами реакции. Модуль упругости G (см. рис. 1) характеризует упругость полимерной сетки зацеплений, за необратимую деформацию которой отвечает коэффициент “максвелловской” вязкости η_M .

3. УРАВНЕНИЯ ЛАНЖЕВЕНА И ФОККЕРА–ПЛАНКА

Система уравнений, описывающих ориентационное движение броуновской частицы в жидкости Джеффриса без учета инерции, имеет вид [17, 18]:

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{e}} &= (\boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{e}), \\ \boldsymbol{\Omega} &= \frac{1}{\zeta_N} [-\hat{\mathbf{L}}E + \mathbf{Q} + \mathbf{y}_N(t)], \quad \hat{\mathbf{L}} = \left(\mathbf{e} \times \frac{\partial}{\partial \mathbf{e}} \right), \\ \left(1 + \tau_M \frac{\partial}{\partial t} \right) \mathbf{Q} &= -\zeta_M \boldsymbol{\Omega} + \mathbf{y}_N(t), \quad \tau_M = \zeta_M / K. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь \mathbf{e} — единичный вектор ориентации частицы, $\boldsymbol{\Omega}$ — угловая скорость, E — энергия взаимодействия частицы с полем, а $\hat{\mathbf{L}}$ — оператор бесконечного малого поворота, и использовано стандартное обозначение для векторного произведения. Коэффициенты реакции среды задаются стандартными для микрореологии выражениями [19]:

$$\zeta_\alpha = 6\eta_\alpha V, \quad K = 6GV, \quad \alpha = N, M,$$

где G — динамический модуль упругости, η_α — ньютоновская ($\alpha = N$) или максвелловская ($\alpha = M$) вязкость, V — гидродинамический объем частицы. Случайные силы, моделирующие тепловой шум системы, в соответствии с флуктуационно-диссипативной теоремой определяются следующими корреляционными соотношениями [17, 18]:

$$\langle y_{i\alpha}(t) y_{j\beta}(t + \tau) \rangle = 2T \zeta_\alpha \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} \delta(\tau), \quad (2)$$

здесь и далее температура T измеряется в энергетических единицах ($k_B = 1$).

В системе уравнений (1) величина \mathbf{Q} имеет смысл момента сил, действующих на частицу со стороны динамической квазисетки, среднее время жизни узла (зацепления) в которой составляет τ_M . Таким образом, фазовая переменная \mathbf{Q} моделирует запаздывающую реакцию среды.

В рассматриваемой модели, схематически показанной на рис. 1, механизмы запаздывающего и обычного вязкого трения, обусловленного диссипативным взаимодействием частицы с низкомолекулярной компонентой среды, работают параллельно. Поэтому гель (равновесную сетку в хо-

рошем растворителе) можно рассматривать как предельный случай модели Джеффриса при $\tau_M \rightarrow \infty$. В указанном пределе уравнение для запздывающего момента сил трения редуцируется до $\dot{\mathbf{Q}} = -K\mathbf{Q}$, т.е. реакция высокомолекулярной компоненты среды становится чисто упругой. Для такой редуцированной системы в случае плоского вращения частицы уравнения (1) упрощаются и дают одномерную модель Кельвина; броуновское движение частицы в такой ситуации рассмотрено в работе [20].

Системе стохастических уравнений (1) соответствует кинетическое уравнение типа Фоккера–Планка (УФП) для ориентационной функции распределения $W(\mathbf{e}, \mathbf{Q}, t)$, получаемое стандартным способом (см., например, [18, 21]):

$$\frac{\partial}{\partial t} W = \left[\frac{1}{\zeta_N} \left(\hat{\mathbf{L}} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{Q}} \right) W \left(\hat{\mathbf{L}} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{Q}} \right) + \frac{1}{\zeta_M} \frac{\partial}{\partial \mathbf{Q}} W \frac{\partial}{\partial \mathbf{Q}} \right] \times \left[E(\mathbf{e}) + \frac{1}{2} K Q^2 + T \ln W \right].$$

Здесь и далее мы используем фазовую переменную \mathbf{Q} в безразмерной форме, т.е. производим в исходной системе уравнений (1) замену $\mathbf{Q} \rightarrow K\mathbf{Q}$. Из структуры УФП следует, что его стационарным (равновесным) решением является обобщенное распределение Больцмана

$$W_0(\mathbf{e}, \mathbf{Q}) \sim \exp \left[-\frac{1}{T} \left(E(\mathbf{e}) + \frac{1}{2} K Q^2 \right) \right]. \quad (3)$$

Из формулы (3) видно, что равновесное состояние системы в отсутствие поля ($E = 0$) изотропно, а в постоянном внешнем поле ($E \neq 0$) фазовые переменные \mathbf{e} и \mathbf{Q} статистически независимы.

Мы предполагаем, что модельная наночастица ферромагнетика обладает достаточной магнитной жесткостью, так что ее магнитный дипольный момент $\boldsymbol{\mu}$ закреплен (вморожен) в теле частицы, и поэтому энергия его взаимодействия с полем имеет стандартный вид ориентационного потенциала Зеемана:

$$E(\mathbf{e}, \mathbf{h}) = -\boldsymbol{\mu} \mathbf{H} = -\mu H(\mathbf{e} \mathbf{h}), \quad \mathbf{h} = (0, 0, 1). \quad (4)$$

Для расчета отклика системы на зондирующее поле $H(t)$ усредним стохастические уравнения (1) по статистическому ансамблю. После подстановки явного вида потенциала взаимодействия частиц с полем система (1) принимает форму

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{e}} &= \gamma_H (\mathbf{e} \times (\mathbf{h} \times \mathbf{e})) + \gamma_N (\mathbf{Q} \times \mathbf{e}) + (\mathbf{u} \times \mathbf{e}), \\ \mathbf{u} &= \mathbf{y}_N(t)/\zeta_N, \quad \dot{\mathbf{Q}} + \tilde{\gamma} \mathbf{Q} = -\gamma_H (\mathbf{e} \times \mathbf{h}) + \tilde{\mathbf{u}}, \\ \tilde{\mathbf{u}} &= \mathbf{y}_M(t)/\zeta_M - \mathbf{u}, \quad \gamma_H = \mu H/\zeta_N, \\ \gamma_\alpha &= K/\zeta_\alpha, \quad \tilde{\gamma} = \gamma_N + \gamma_M = \gamma_N (1 + 1/q), \\ q &= \eta_M/\eta_N. \end{aligned} \quad (5)$$

Корреляционные функции случайных сил, входящих в эту систему, определяются соотношением (2).

4. РАВНОВЕСНОЕ СОСТОЯНИЕ

Равновесная функция распределения (3) после подстановки потенциала Зеемана принимает вид

$$\begin{aligned} W_0(\mathbf{e}, \mathbf{Q}) &= \frac{1}{Z} \left[\xi(\mathbf{e} \mathbf{h}) - \frac{Q^2}{2\tilde{T}} \right], \quad Z = Z_\xi Z_Q, \\ Z_\xi &= 2\pi \int_{-1}^1 dx \exp(\xi x) = 4\pi \text{sh} \xi, \\ Z_Q &= \int d\mathbf{Q} \exp(-Q^2/2\tilde{T}) = (2\pi\tilde{T})^{3/2}, \end{aligned} \quad (6)$$

где последний интеграл берется по всем значениям модуля и направлениям вектора \mathbf{Q} . В (6) использованы обозначения для безразмерной величины поля $\xi = \mu H/T$ и безразмерной температуры $\tilde{T} = T/K$. В слабом поле ($\xi \ll 1$) равновесные статистические моменты ориентационной функции выражаются соотношениями

$$\begin{aligned} \langle (\mathbf{e} \mathbf{h})^{(n)} \rangle_0 &\equiv \langle e_z^{(n)} \rangle_0 \equiv \\ &\equiv \begin{cases} \frac{\xi}{2k+3} \left[1 - \frac{\xi^2}{3(2k+5)} \right], & n = 2k+1 \\ \frac{1}{2k+1} \left[1 + \frac{2\xi^2}{3(2k+3)} \right], & n = 2k. \end{cases} \end{aligned} \quad (7)$$

Из вида функций (3) и (6) следует, что распределение фазовой переменной \mathbf{Q} остается изотропным даже при наличии постоянного поля, в силу чего все нечетные равновесные статистические моменты этой величины обращаются в нуль, а четные моменты можно представить в виде

$$\begin{aligned} \langle Q^{2n} \rangle_0 &= Z_Q^{-1} \int d^3 \mathbf{Q} Q^{2n} \exp(-Q^2/2\tilde{T}) = \\ &= (\tilde{T})^n (2n+1)!!, \quad \langle Q_x^{2n} \rangle_0 = \langle Q_y^{2n} \rangle_0 = \\ &= \langle Q_z^{2n} \rangle_0 = (\tilde{T})^n (2n-1)!!. \end{aligned}$$

В ансамбле идентичных и не взаимодействующих друг с другом наночастиц намагниченность определяется их числовой концентрацией ν и величиной проекции совокупного магнитного момента единицы объема на направление приложенного поля. В настоящей работе мы рассматриваем отклик системы на слабое зондирующее поле ($\xi \ll 1$) и учитываем только главный нелинейный вклад:

$$M = \nu \langle \boldsymbol{\mu} \mathbf{h} \rangle = \nu \mu \langle e_z \rangle = \chi^{(1)} H + \chi^{(3)} H^3, \quad (8)$$

здесь $\chi^{(1)}$ и $\chi^{(3)}$ – линейная и кубическая восприимчивости ферроколлоида соответственно. Их

статические значения находятся с помощью распределения (6):

$$\chi_0^{(1)} = \frac{V\mu^2}{3T}, \quad \chi_0^{(3)} = -\frac{V\mu^4}{45T^3}. \quad (9)$$

В том случае, когда наночастицы обладают анизотрией формы, их ориентация полем придает коллоиду оптическую анизотропию. Причиной эффекта является разница между диэлектрическими проницаемостями материалов частиц и среды [22]. Оптическая анизотропия системы наблюдается в виде двойного лучепреломления (ДЛП) и характеризуется разностью $\Delta n = n_e - n_o$ показателей преломления необыкновенного и обыкновенного лучей, то есть световых волн, поляризованных соответственно параллельно и перпендикулярно направлению \mathbf{h} приложенного поля. В приближении малых возмущений величина Δn рассматриваемой системы пропорциональна квадрупольному параметру ориентационного порядка частиц. Для статического случая из (3) имеем

$$\Delta n \propto \langle e_z^2 \rangle_0 - \frac{1}{3} = \frac{2}{45} \xi^2 = \frac{2}{45} \frac{\mu^2}{T^2} H^2. \quad (10)$$

5. НЕРАВНОВЕСНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В ПРИБЛИЖЕНИИ СРЕДНЕГО ПОЛЯ

Уравнения динамики наблюдаемых величин находятся по стандартной процедуре [21] усреднением системы уравнений Ланжевена (1) с неравновесной функцией распределения $W(\mathbf{e}, \mathbf{Q}, t)$. Нетрудно видеть, что при этом получается бесконечная цепочка уравнений, которая связывает между собой статистические моменты нарастающего порядка. В работах [23, 24] был найден полный функциональный базис для функции распределения W , что позволило построить удобный алгоритм точного расчета получающихся статистических моментов. Тем самым была решена бесконечная цепочка уравнений и полностью определена линейная динамическая восприимчивость $\chi^{(1)}(\omega)$.

К сожалению, функциональный базис [23, 24] пригоден только для расчета ориентационных средних первого порядка по амплитуде приложенного поля, выполнить аналитический расчет функций $\langle e_z^2 \rangle(t)$ и $\langle e_z^3 \rangle(t)$ не удастся. В настоящей работе для определения указанных величин мы используем упрощенный подход — так называемое приближение эффективного поля [25, 26], которое позволяет достаточно легко замкнуть систему уравнений для моментов неравновесной функции распределения $W(\mathbf{e}, \mathbf{Q}, t)$. Основываясь на нашем опыте сопоставления точного и приближенного расчетов линейной динамической восприимчивости [23, 24], мы предполагаем, что

полученные методом эффективного поля аппроксимации нелинейных восприимчивостей будут не слишком сильно отличаться от точных характеристик изучаемой системы.

Процедура метода эффективного поля предполагает разложение неравновесной функции распределения по минимально достаточному числу базисных функций, которые мы представим в системе координат, где ось Oz параллельна направлению приложенного поля, см. (4). Из анализа уравнений (1) следует, что для учета вязкоупругости в такой функциональный базис, наряду с фазовыми переменными e_z и e_z^2 , нужно включить функции первого порядка по величине момента сил запаздывающего трения $P_z = (\mathbf{Q} \times \mathbf{e})_z$ и $e_z P_z$.

С помощью указанного набора функций приближенное решение УФП (5) представим в виде

$$W(\mathbf{e}, \mathbf{Q}, t) = W_0(\mathbf{e}, \mathbf{Q}) \times \left[1 + a(t)e_z + b(t)P_z + c(t)\left(e_z^2 - \frac{1}{3}\right) + f(t)e_z P_z \right]. \quad (11)$$

Используемые здесь базисные функции удовлетворяют условию нормировки $\langle 1 \rangle = \langle 1 \rangle_0$ и при этом

взаимно ортогональны: $\langle e_z \left(e_z^2 - \frac{1}{3} \right) \rangle = \langle e_z P_z \rangle = 0$.

Связь между зависящими от времени коэффициентами a, b, c, f и неравновесными средними значениями базисных функций находим, усредняя последние с распределением (11). Это приводит к соотношениям

$$\begin{aligned} \langle e_z \rangle &= a \langle e_z^2 \rangle_0 = \frac{1}{3} a, \quad \langle P_z \rangle = b \langle P_z^2 \rangle_0 = \frac{2}{3} b \tilde{T}, \\ \left\langle e_z^2 - \frac{1}{3} \right\rangle &= c \left\langle \left(e_z^2 - \frac{1}{3} \right)^2 \right\rangle_0 = \frac{4}{45} c, \\ \langle e_z P_z \rangle &= f \langle (e_z P_z)^2 \rangle_0 = \frac{2}{15} f \tilde{T}. \end{aligned} \quad (12)$$

6. СИСТЕМА МОМЕНТНЫХ УРАВНЕНИЙ

Рассмотрим, в первую очередь, уравнение для среднего (наблюдаемого) вектора магнитного момента. Формальное усреднение первого уравнения системы (5) дает

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \mathbf{e} \rangle = \gamma_n \langle (\mathbf{e} \times (\mathbf{h} \times \mathbf{e})) \rangle + \gamma_n \langle (\mathbf{Q} \times \mathbf{e}) \rangle + \langle (\mathbf{u} \times \mathbf{e}) \rangle.$$

Для вычисления последнего слагаемого в правой части, определяющего вклад вращательной диффузии, воспользуемся следующим способом [17, 21, 27]. Так как в искомое выражение входит случайная функция, результат определяется только сингулярной, т.е. пропорциональной случайной силе частью решения уравнения (5):

$$\delta \mathbf{e}(t) = \hat{I}(\mathbf{u}' \times \mathbf{e}') \equiv \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{t-\varepsilon}^t dt' (\mathbf{u}(t') \times \mathbf{e}(t')). \quad (13)$$

Эта формула выражает принцип причинности, согласно которому состояние физической системы в данный момент времени зависит только от предшествующих воздействий. После усреднения слагаемого со случайной силой с помощью определения (13) и использования корреляционных соотношений (2) уравнение движения для проекции вектора $\langle \mathbf{e} \rangle$ принимает вид

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \gamma_D \right) \langle e_z \rangle = \gamma_H \left[\frac{2}{3} - \left\langle e_z^2 - \frac{1}{3} \right\rangle \right] + \gamma_N \langle P_z \rangle, \quad (14)$$

$$\gamma_D = \frac{1}{\tau_D},$$

где в правой части возникла вторая базисная функция – параметр ориентационного порядка. Здесь $\tau_D = \zeta_N / 2T$ – известное дебаевское время броуновской вращательной диффузии сферической частицы в ньютоновой жидкости с вязкостью η_N .

Уравнение для статистического момента $\langle P_z \rangle$ следующее из системы (5), принимает вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle P_z \rangle &= \langle (\dot{\mathbf{Q}} \times \mathbf{e})_z + (\mathbf{Q} \times \dot{\mathbf{e}})_z \rangle = \\ &= \gamma_H \left[\langle (\mathbf{Q} \times (\mathbf{e} \times (\mathbf{h} \times \mathbf{e})))_z \rangle - \langle (\mathbf{e} \times (\mathbf{h} \times \mathbf{e}))_z \rangle \right] + \\ &+ \gamma_N \left[\langle (\mathbf{Q} \times (\mathbf{Q} \times \mathbf{e}))_z \rangle + \langle (\tilde{\mathbf{u}} \times \mathbf{e})_z \rangle + \langle (\mathbf{Q} \times (\mathbf{u} \times \mathbf{e}))_z \rangle \right]. \end{aligned} \quad (15)$$

Найдем сначала его диффузионную часть, определяемую действием случайных сил:

$$\begin{aligned} \langle (\tilde{\mathbf{u}} \times \mathbf{e})_z + (\mathbf{Q} \times (\mathbf{u} \times \mathbf{e}))_z \rangle &= \\ &= \hat{I} \left\langle 2[\mathbf{u}'(\tilde{\mathbf{u}}\mathbf{e}') - \mathbf{e}'(\tilde{\mathbf{u}}\mathbf{u}')]_z + \right. \\ &\left. + (\mathbf{Q} \times [\mathbf{u}'(\mathbf{u}\mathbf{e}') - \mathbf{e}'(\mathbf{u}\mathbf{u}')]_z \right\rangle = \gamma_D [2 \langle e_z \rangle - \langle P_z \rangle]. \end{aligned}$$

Здесь использована процедура (12) вычисления сингулярной части величин, усредняемых вместе со случайной силой, и учтено соотношение

$$\hat{\delta} \mathbf{Q}(t) = \hat{I}(\tilde{\mathbf{u}}') = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{t-\varepsilon}^t dt' \tilde{\mathbf{u}}(t').$$

Вычисление квадратичного по \mathbf{Q} момента с распределением (11) дает

$$\begin{aligned} \langle (\mathbf{Q} \times (\mathbf{Q} \times \mathbf{e}))_z \rangle &= a \langle e_z [Q_z(\mathbf{e}\mathbf{Q}) - e_z Q^2]_0 \rangle = \\ &= a \langle e_z^2 (Q_z^2 - Q^2) \rangle_0 = -\frac{2}{3} a \tilde{T} = -2\tilde{T} \langle e_z \rangle, \end{aligned} \quad (16)$$

и это позволяет замкнуть систему моментных уравнений по переменной \mathbf{Q} . Действительно, с учетом соотношения (16) уравнение (14) преобразуется к форме, содержащей только средние от базисных функций приближения эффективного поля (11):

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} + \gamma_D + \tilde{\gamma} \right) \langle P_z \rangle &= \\ &= \gamma_H \left(-\frac{2}{3} + \left\langle e_z^2 - \frac{1}{3} \right\rangle - \langle e_z P_z \rangle \right) + \gamma_D \langle e_z \rangle. \end{aligned} \quad (17)$$

Аналогичным способом получают динамические уравнения и для моментов $\langle e_z^2 - \frac{1}{3} \rangle$ и $\langle e_z P_z \rangle$.

В итоге полная замкнутая система моментных уравнений имеет вид

$$\begin{aligned} \left(1 + \frac{\partial}{\partial t} \right) \langle e_z \rangle &= \frac{1}{3} \xi(t) \left[1 - \frac{3}{2} \left\langle e_z^2 - \frac{1}{3} \right\rangle \right] + \beta \langle P_z \rangle, \\ \left(1 + \tilde{\beta} + \frac{\partial}{\partial t} \right) \langle P_z \rangle &= -\frac{1}{3} \xi(t) \times \\ &\times \left[1 - \frac{3}{2} \left\langle e_z^2 - \frac{1}{3} \right\rangle + \frac{3}{2} \langle e_z P_z \rangle \right] + \langle e_z \rangle, \quad \left(3 + \frac{\partial}{\partial t} \right) \langle e_z^2 - \\ &- \frac{1}{3} \rangle = \frac{2}{5} \xi(t) \langle e_z \rangle + 2\beta \langle e_z P_z \rangle, \quad \left(3 + \tilde{\beta} + \frac{\partial}{\partial t} \right) \langle e_z P_z \rangle = \\ &= \frac{1}{5} \xi(t) \left[-\langle e_z \rangle + \frac{3}{2} \langle P_z \rangle \right] + \frac{3}{2} \left\langle e_z^2 - \frac{1}{3} \right\rangle, \\ \beta &= K/2T, \quad \tilde{\beta} = \beta(1 + 1/q). \end{aligned} \quad (18)$$

Здесь введено безразмерное время, измеряемое в единицах дебаевского времени τ_D . Решение системы (18) в статическом пределе ($\partial/\partial t = 0$) дается формулами (9) и (10).

7. ДИНАМИЧЕСКИЕ ВОСПРИИМЧИВОСТИ

Найдем первые три гармоники отклика системы на зондирующее поле

$$\xi(t) = \xi_0 \cos \omega t = \frac{1}{2} \xi_0 [\exp(-i\omega t) + \text{к.с.}].$$

Искомые функции будем искать в виде разложения по малому параметру, которым здесь является амплитуда ξ_0 переменного поля. Так, например, усредненную проекцию магнитного момента представим в виде

$$\begin{aligned} \langle e_z \rangle &= \frac{1}{2} \xi_0 \left[A_{\omega}^{(1)} \exp(-i\omega t) + \text{к.с.} \right] + \\ &+ \frac{1}{8} \xi_0^3 \left[A_{3\omega}^{(3)} \exp(-3i\omega t) + \text{к.с.} \right], \end{aligned} \quad (19)$$

аналогичную форму будет иметь и момент $\langle P_z \rangle$. Из системы (18) следует, что параметр ориентации $\langle e_z^2 - \frac{1}{3} \rangle$ и момент $\langle e_z P_z \rangle$ появляются во втором порядке по ξ . Таким образом, эти величины будут содержать постоянную составляющую и гармонику 2ω . Подстановка таких выражений в систему дифференциальных уравнений (18) сводит ее к алгебраической задаче, решение которой в первом порядке малости по параметру разложе-

ния приводит к известному из работы [24] результату

$$\tilde{\chi}_{\omega}^{(1)}(\omega) = \frac{\chi_{\omega}^{(1)}}{\chi_0^{(1)}} = \frac{1}{1 - ix \left(1 + \frac{\beta}{1 + \beta/q - ix} \right)}, \quad (20)$$

$x \equiv \omega\tau_D,$

здесь статическая восприимчивость определена формулой (9) и восстановлена размерность времени.

Используя выражение (19) и аналогичное ему первое приближение для момента $\langle P_z \rangle$, из системы (18) получим алгебраическую систему для определения комплексных амплитуд вторых гармоник параметра ориентационного порядка и момента $\langle e_z P_z \rangle$. Решение этой задачи имеет вид

$$\tilde{\chi}_{2\omega}^{(2)} \equiv \frac{\left\langle e_z^2 - \frac{1}{3} \right\rangle_{2\omega}^{(2)}}{\left\langle e_z^2 - \frac{1}{3} \right\rangle_0^{(2)}} = \frac{1 + \frac{i\beta x}{2 \left(1 + \frac{\beta}{q} - ix \right) \left(1 + \frac{\beta}{3q} - 2ix/3 \right)}}{1 - \frac{2ix}{3} \left(1 + \frac{\beta/3}{1 + \frac{\beta}{3q} - 2ix/3} \right)}, \quad (21)$$

$$\tilde{s}_{2\omega}^{(2)} \equiv \frac{\left\langle P_z^2 \right\rangle_{2\omega}^{(2)}}{\left\langle e_z^2 - \frac{1}{3} \right\rangle_0^{(2)}} = ix \tilde{\chi}_{\omega}^{(1)} \frac{1}{1 + \frac{\beta}{3q} - \frac{2ix}{3} \left(1 + \frac{\beta/3}{1 - 2ix/3} \right)} + \frac{3/4}{3 - 2ix} \frac{1}{1 + \beta/q - ix}.$$

Отметим, что динамическая магнитная восприимчивость во втором порядке обращается в нуль по соображениям симметрии, см. (19).

Используя формулы (21), из уравнений (18) получаем алгебраическую систему для определения амплитуды динамической магнитной восприимчивости на частоте 3ω . Решая ее, находим после стандартных вычислений:

$$\tilde{\chi}_{3\omega}^{(3)} \equiv \frac{\left\langle e_z \right\rangle_{3\omega}^{(3)}}{\left\langle e_z \right\rangle_0^{(3)}} = \frac{\tilde{\chi}_{2\omega}^{(2)} + \frac{\beta \tilde{s}_{2\omega}^{(2)}}{1 + \beta/q - 3ix}}{1 - 3ix \left(1 + \frac{\beta}{1 + \beta/q - 3ix} \right)}. \quad (22)$$

Соотношения (20)–(22) позволяют проанализировать частотную зависимость магнитной восприимчивости на исходной частоте сигнала и на утроенной частоте, а также зависимость сигнала ДЛП на удвоенной частоте. Как и следовало ожидать, в предельном случае простой вязкой жидко-

сти ($\beta \rightarrow 0$), т.е. в отсутствие вязкоупругости, эти формулы сводятся к соответствующим выражениям, полученным ранее, см., например, [26].

Характерной особенностью изучаемой модели является появление в спектрах коллоидов с развитой упругостью ($q \gg \beta \gg 1$) низкочастотной моды релаксации. В этом случае линейную динамическую восприимчивость (20) можно представить в виде суммы двух основных релаксационных мод, “медленной” (slow) и “быстрой” (fast),

$$\tilde{\chi}_{\omega}^{(1)} \cong \frac{1}{1 - i\beta\omega\tau_D} + \frac{1}{\beta} \frac{1}{1 - i\omega\tau_D/\beta} = \frac{1}{1 - i\omega\tau_s} + \frac{1}{\beta} \frac{1}{1 - i\omega\tau_f}, \quad (23)$$

и ввести, тем самым, два характерных времени:

$$\tau_s = \beta\tau_D = \frac{\zeta_N K}{4T^2} = \left(\frac{3V}{T} \right)^2 \eta_N G, \quad \tau_f = \frac{\tau_D}{\beta} = \frac{\eta_N}{G}. \quad (24)$$

Видно, что в рассматриваемом пределе максвелловская вязкость вовсе не входит в выражения для времен релаксации. Отметим также, что при любых значениях параметров модели Джеффриса среднеквадратичное значение времен (24) всегда равно дебаевскому времени: $\sqrt{\tau_s \tau_f} = \tau_D$.

Формула (23) описывает линейную восприимчивость в области значений параметра упругости $q \gg \beta \gg 1$, где происходит переход от режима быстрой диффузии наночастицы, определяемой вязкостью η_N низкомолекулярного растворителя, к режиму медленной диффузии, обусловленной вязкоупругостью высокомолекулярной компоненты. В размерной форме условие $q \gg \beta$ принимает вид $\tau_M \gg \tau_D$, что всегда выполняется для субмикронных частиц в вязкоупругих системах. В работе [23] было показано, что, несмотря на малость амплитуды высокочастотной компоненты восприимчивости, именно она дает наибольший вклад в мощность электромагнитного излучения, поглощаемую системой. На наш взгляд, экспериментальное подтверждение этого эффекта может служить достоверной проверкой применимости изучаемой модели. С теоретической точки зрения аргумент, подтверждающий наличие высокочастотной компоненты восприимчивости, вполне очевиден, поскольку в атермическом пределе ($T \rightarrow 0$) в спектре упругой системы с трением всегда имеется такая мода.

Интересно отметить зависимость характерных времен релаксации от размера зонда. Так, согласно (24) время медленной релаксации τ_s пропорционально квадрату объема частицы-зонда, тогда как быстрое время τ_f целиком определяется только реологическими параметрами среды.

В режиме развитой упругости ($q \gg \beta \gg 1$) выражение для комплексной амплитуды второй гармоники отклика приводится к виду

$$\tilde{\chi}_{2\omega}^{(2)} \cong \frac{1 + i\omega\tau_s/2}{(1 - i\omega\tau_s)(1 - 2i\omega\tau_s/9)} + \frac{3}{\beta^2} \frac{1 + 3/i\omega\tau_f}{(1 - i\omega\tau_f)(1 - 2i\omega\tau_f)}. \quad (25)$$

Это асимптотическое выражение ясно указывает на смещение частотного спектра ДЛП в область низких частот по мере увеличения упругости системы. Следует отметить и тот факт, что высокочастотная компонента этого отклика убывает с ростом параметра упругости по квадратичному закону.

Отмеченные выше особенности имеют место и в спектре кубической восприимчивости, аппроксимационная формула для которой в пределе $q \gg \beta \gg 1$ есть

$$\tilde{\chi}_{3\omega}^{(3)} \cong \frac{1 + (19/12)i\omega\tau_s}{(1 - i\omega\tau_s)(1 - 3i\omega\tau_s)(1 - 2i\omega\tau_s/9)} + \frac{3}{\beta^3} \frac{1 + 7/6 i\omega\tau_f}{(1 - i\omega\tau_f)(1 - 3i\omega\tau_f)(1 - 2i\omega\tau_f)}. \quad (26)$$

На рис. 2а–2в показаны графики действительных (штриховые линии) и мнимых (сплошные линии) частей восприимчивостей: линейной, квадратичной и кубической; все они нормированы на соответствующие статические значения. Расчет проводился по формулам (20)–(22), а числовые значения параметров вычислялись по схеме

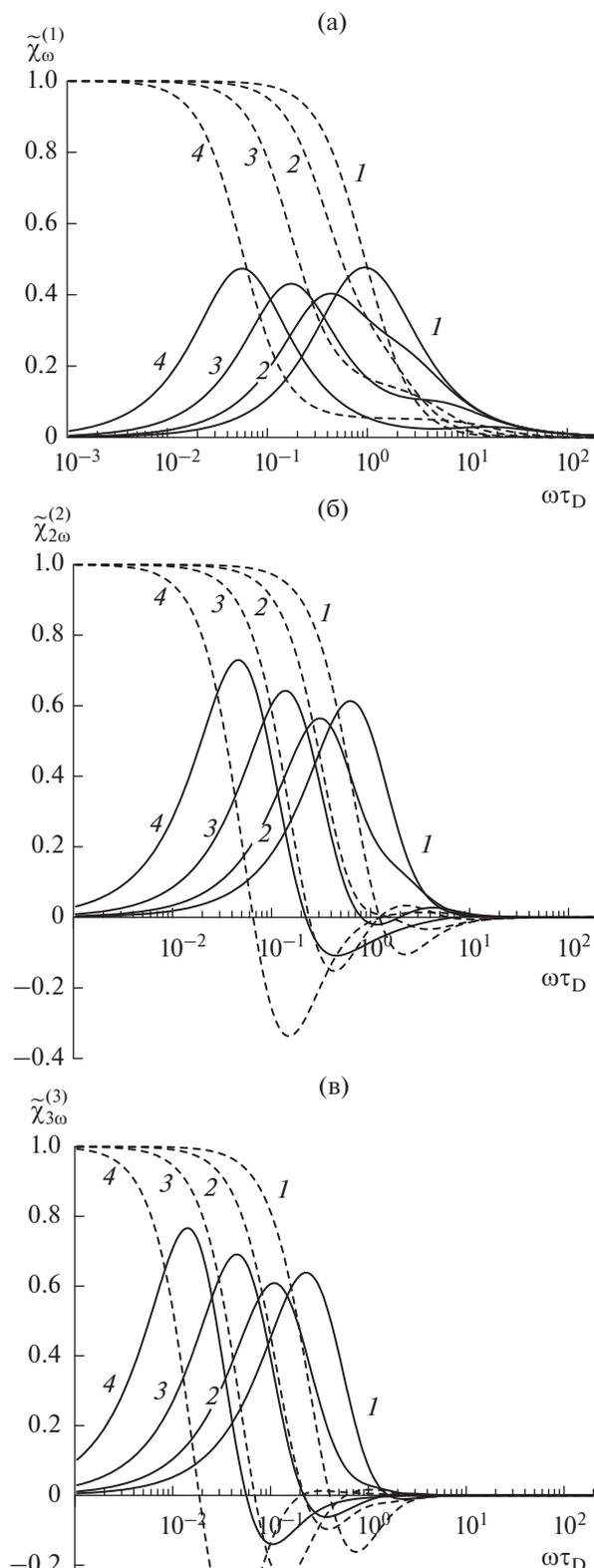
$$\beta = \beta_0 w, \quad \beta_0 = 1, \quad q = q_0 w^{5/4}, \quad q_0 = 1000, \quad (27) \\ w = (\phi/\phi_0) = 0.1, 1, 4, 16,$$

здесь ϕ – объемная доля полимера в растворе, а ϕ_0 – некоторое нормирующее ее значение; указанные зависимости параметров β и q от ϕ пояснены ниже в формулах (33).

8. ДИНАМИЧЕСКОЕ ДВУЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ

Динамический ориентационный эффект (квадратичная восприимчивость $\chi_{2\omega}^{(2)}$) в ферроколлоиде хотя и обусловлен откликом наночастиц на приложенное поле, не может быть зафиксирован в магнитных измерениях, поскольку имеет квадрату-

Рис. 2. Частотные зависимости мнимой (сплошные линии) и действительной (штрихи) компонент динамических магнитных восприимчивостей ферроколлоида Джефриса: линейной (а), квадратичной (б), кубической (в); параметр упругости β равен 0.1 (1), 1 (2), 4 (3) и 16 (4) при $q_0 = 10^3$, см. формулу (27).



польный, а не дипольный характер. Однако этот эффект можно прямо наблюдать в поляризационно-оптических измерениях, если только в ферроколлоиде присутствуют анизотричные частицы. Действительно, в указанной ситуации $\chi_{2\omega}^{(2)}$ является единственным источником оптической анизотропии, так как в отсутствие внешнего поля ферроколлоид оптически изотропен.

Рассмотрим появление оптической анизотропии в таком ферроколлоиде, принимая, что взвешенные в среде Джефриса наночастицы обладают некоторой степенью анизотрии, например, напоминают по форме вытянутые эллипсоиды вращения (сфероиды). Это предположение очень часто оправдывается на практике и обычно приписывается наличию в дисперсиях магнитных наночастиц их ассоциатов в виде коротких (2–3 частицы) цепочек. Тогда – ввиду того что диэлектрические проницаемости материала частиц и жидкой среды различны – ориентация частиц полем приводит к индуцированному ДЛП. Динамической переменной, ответственной за этот эффект, является тензор ориентации ансамбля частиц. Поскольку в настоящей модели магнитные моменты μ считаются “вмороженными”, положим, что в каждой анизотричной частице вектор μ направлен вдоль главной оси сфероида, к этому должна приводить магнитостатическая анизотропия формы. В этом случае степень ориентационного упорядочения ансамбля частиц удобно характеризовать параметром

$$S_{ik} = \frac{3}{2} \left(\langle e_i e_k \rangle - \frac{1}{3} \delta_{ik} \right). \quad (28)$$

В изотропной системе все диагональные компоненты этого бесследового тензора обращаются в нуль, а в случае полной ориентации частиц его диагональная компонента в направлении поля равна единице.

Индукцированная оптическая анизотропия – разность показателей преломления необыкновенного и обыкновенного лучей – в ансамбле частиц при условии, что объемная концентрация последних не слишком велика, а характерный размер частиц меньше, чем длина волны λ падающего света, выражается соотношением

$$\Delta n = n_e - n_o = n_0 A \phi_p S_{ik} h_i h_k, \quad (29)$$

где n_0 – коэффициент преломления среды в изотропном (при $H = 0$) состоянии, A – коэффициент, зависящий от формы и относительной диэлектрической проницаемости частицы на частоте падающего света, ϕ_p – объемное содержание частиц в коллоиде (оно предполагается малым), $\mathbf{h} = (0, 0, 1)$ – единичный вектор приложенного магнитного поля.

Используя решение второго порядка системы уравнений (18) в поле $\xi(t) = \xi \cos \omega t$ для определения главной компоненты ориентационного тензора (28), имеем

$$S_{ik} h_i h_k = S_{zz}(t) = \frac{1}{30} \xi^2 \times \\ \times \left[P(\omega) + \operatorname{Re}(\tilde{\chi}_{2\omega}^{(2)}) \cos 2\omega t + \operatorname{Im}(\tilde{\chi}_{2\omega}^{(2)}) \sin 2\omega t \right] = (30) \\ = \frac{1}{30} \xi^2 \left[P(\omega) + |\tilde{\chi}_{2\omega}^{(2)}| \cos(2\omega t - \delta) \right],$$

где

$$|\tilde{\chi}_{2\omega}^{(2)}| = \sqrt{\left[\operatorname{Re}(\tilde{\chi}_{2\omega}^{(2)}) \right]^2 + \left[\operatorname{Im}(\tilde{\chi}_{2\omega}^{(2)}) \right]^2}, \\ \delta = \arctg \left[\operatorname{Im}(\tilde{\chi}_{2\omega}^{(2)}) / \operatorname{Re}(\tilde{\chi}_{2\omega}^{(2)}) \right].$$

В статическом случае ($\omega = 0$) величина S_{zz} дается формулой (10).

Как и должно быть, ориентационный отклик содержит два вклада: не зависящую от времени функцию $P(\omega)$ и вторую гармонику основной частоты. Постоянная составляющая параметра ориентационного порядка – она находится из той же системы уравнений, что и зависимости (21), – имеет вид

$$P(x) = \frac{(1 + \beta/q)^2 + x^2 \left[1 - \frac{\beta^2(1 + 1/3q)}{2(1 + \beta/3q)} \right]}{(1 + \beta/q - x^2)^2 + x^2(2 + \beta)^2}, \quad (31) \\ x \equiv \omega \tau_D.$$

Подстановка (30) в (29) приводит к соотношению, которое описывает оптическую анизотропию вязкоупругого ферроколлоида в использованном приближении:

$$\Delta n = \frac{1}{30} n_0 A \phi_p \xi^2 \times \\ \times \left[P(\omega \tau_D) + |\tilde{\chi}_{2\omega}^{(2)}(\omega \tau_D)| \cos(2\omega t - \delta) \right], \quad (32)$$

где зависящие от частоты коэффициенты задаются формулами (21) и (31).

Рисунок 3 показывает частотные зависимости этих функций для тех же наборов параметров вязкоупругости β и q , что и на рис. 2.

9. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из проведенного анализа следует, что в изучаемой модели частотные спектры всех динамических откликов определяются в основном величиной безразмерного параметра упругости $\beta = K/2T$. Системы со слабо выраженной упругостью подобны обычным ньютоновским жидкостям. Рост упругости существенно изменяет спектры откликов: их основная компонента смещается в низко-

частотную область, а высокочастотное “крыло” сдвигается по частоте вправо и при этом быстро уменьшается.

Связь параметров модели Джеффриса со свойствами полимера

Рассмотрим, для примера, в качестве среды-носителя полуразбавленный раствор линейного полимера в хорошем растворителе. Скейлинговая теория растворов полимеров [28] позволяет связать реологические параметры изучаемой модели с основными физическими характеристиками такой среды – объемной долей полимера ϕ и числом звеньев макромолекулы N . Согласно этой теории, каждая макромолекула в растворе представляет собой цепочку блоков – участков, состоящих из g звеньев (мономеров размера a), взаимодействующих только между собой. Размер блока $\rho \sim ag^{3/5} \sim a\phi^{-3/4}$ определяет по порядку величины среднее расстояние между фрагментами макромолекул в растворе.

В полуразбавленном растворе конформация макромолекул слабо зависит от концентрации растворителя. В этих условиях число звеньев между зацеплениями $N_a \sim gN_e$ не должно зависеть от объемной концентрации полимера [28]. Поскольку упругость такому раствору придает сетка мгновенных зацеплений составляющих ее гауссовых цепочек, содержащих N_e блоков, то энтропийный модуль упругости системы по порядку величины составляет

$$G \sim \frac{T}{\rho^3 N_e} \sim \frac{gT}{\rho^3 N_a} \sim \frac{\phi}{a^3 N_a} T.$$

Тепловое движение макромолекулы в полуразбавленном растворе описывается как одномерная диффузия цепочки блоков в трубке зацеплений, имеющей диаметр $d \sim \rho N_e^{1/2}$ и длину $L \sim (N/gN_e)d$. Коэффициент диффузии оценивается по формуле Эйнштейна, в которой коэффициент трения пропорционален числу блоков, составляющих цепочку, и вязкости растворителя η_s , что дает

$$D_t \sim \frac{T}{\rho \eta_s (N/g)} \sim \frac{T}{a \eta_s N} \phi^{-1/2}.$$

Время выполнения макромолекулы из трубки зацеплений или, иначе, время жизни узлов квазисетки определяется соотношением

$$\tau \sim \frac{L^2}{D_t} \sim \frac{\eta_s}{TN_e} \left(\frac{\rho N}{g} \right)^3 \sim \left(\frac{a^3 \eta_s}{T} \right) \frac{N^3}{N_a} \phi^{1/4},$$

а обусловленная таким механизмом запаздывания вязкость есть

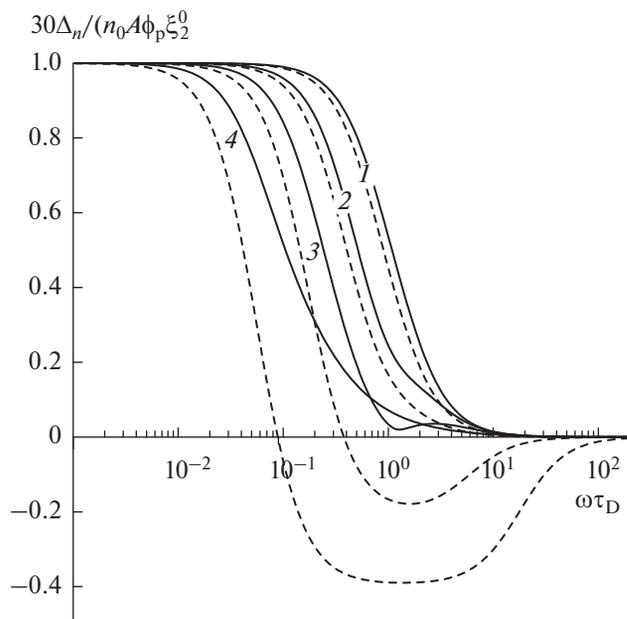


Рис. 3. Частотные зависимости статической (штрихи) и динамической (сплошные линии) компонент оптической анизотропии (32) ферроколлоида Джеффриса; параметр упругости β равен 0.1 (1), 1 (2), 4 (3) и 16 (4) при $q_0 = 10^3$, см. формулу (27). Каждая штриховая линия всегда лежит левее сплошной, соответствующей тому же значению β .

$$\eta_M \sim \tau G \sim \eta_s \frac{N^3}{g^3 N_e^2} \sim \eta_s \frac{N^3}{N_a^2} \phi^{5/4}.$$

Используя приведенные выше соотношения, безразмерные реологические параметры среды Джеффриса, моделирующей полуразбавленный раствор полимера, можно представить в виде

$$\beta = \frac{K}{2T} = \frac{3GV}{T} \sim \left(\frac{V}{a^3 N_a} \right) \phi, \quad q = \frac{\eta_M}{\eta_N} \sim \frac{N^3}{N_a^2} \phi^{5/4}, \quad (33)$$

$$\frac{\beta}{q} = \frac{\tau_D}{\tau_M} \sim \frac{V}{a^3} \left(\frac{N_a}{N^3} \right) \phi^{-1/4} \ll 1,$$

здесь V – объем магнитной наночастицы.

Эти формулы устанавливают, что по мере роста объемной доли полимера параметры модели Джеффриса β и q увеличиваются, но при этом всегда выполняется соотношение $\beta/q \ll 1$. Отметим также, что в то время как максвелловская вязкость η_M быстро растет с длиной макромолекул, параметр упругости практически не чувствителен к этой характеристике.

Подставляя β из формул (33) в выражения (24) для “медленного” и “быстрого” времен релаксации, имеем

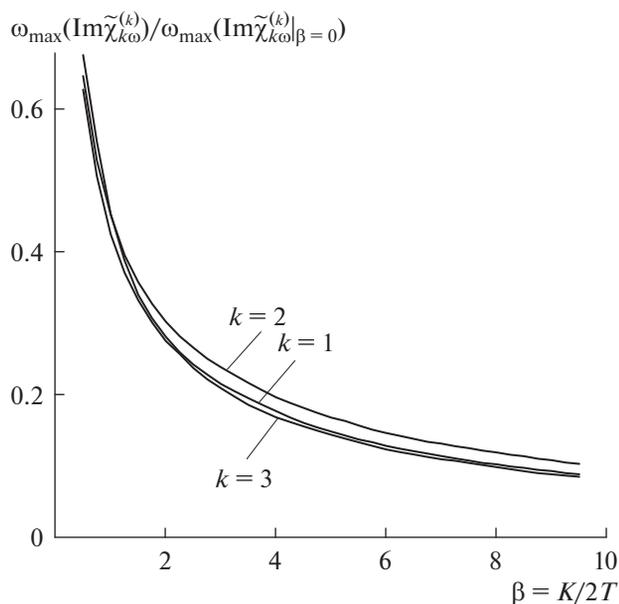


Рис. 4. Зависимости частот главных максимумов мнимых частей динамических восприимчивостей (показаны на рис. 2) от параметра упругости.

$$\begin{aligned} \tau_s \sim \frac{V}{a^3 N_a} \phi \tau_D \sim \frac{3\eta_N V^2}{a^3 N_a T} \phi, \quad \tau_r \sim \frac{a^3 N_a}{\phi V} \tau_D \sim \\ \sim \frac{3\eta_N a^3 N_a}{\phi T}, \end{aligned} \quad (34)$$

Оценки (34) показывают, что оба эффективных времени имеют диффузионное происхождение и сильно зависят от концентрации полимера в растворе. Медленное время τ_s увеличивается с ϕ и квадратично возрастает с увеличением размера частицы-зонда. Очевидно, что чем крупнее частица, тем больше затруднений она встречает при вращательной диффузии, связанной с преодолением сопротивления квазисетки.

Уменьшение быстрого времени τ_r с ростом концентрации полимера обусловлено, скорее всего, тем, что с увеличением плотности системы амплитуда вращательных движений частицы, не деформирующих квазисетку, уменьшается. В самом деле, с ростом ϕ угловые перемещения, при которых частица взаимодействует только с растворителем — ньютоновской жидкостью с вязкостью η_N , — становятся все более ограниченными.

Иллюстрацией этих выводов может служить рис. 2а, где приведены частотные спектры действительной и мнимой частей линейной восприимчивости $\tilde{\chi}_\omega^{(1)}$ для нескольких значений объемной доли полимера, которую мы характеризуем параметром w , см. формулы (27). Видно, что с увеличением плотности системы (с ростом параметра упругости β) возрастает роль частотной

дисперсии, связанной с медленным эффективным временем τ_s . Обусловленный ею (главный) пик спектра поглощения $\text{Im}\tilde{\chi}_\omega^{(1)}$ смещается в низкочастотную область, как показано на рис. 4. Там же приведены зависимости от β частот главных максимумов высших гармоник восприимчивости, см. кривые на рис. 2б и 2в. Видно что, в нормированном виде все кривые оказываются весьма близкими. Вопрос о том, сохранится ли это сходство в точном решении задачи, однако, открыт; напомним, что здесь мы используем упрощенную модель — метод эффективного поля. Тем не менее, можно с уверенностью говорить о том, что в качественном отношении снижение частоты максимального поглощения — установленный факт.

В ферроколлоидах с развитой упругостью ($\beta \gg 1$) на правом крыле линии поглощения $\text{Im}\tilde{\chi}_\omega^{(1)}$ проявляется локальный максимум, обусловленный быстрой релаксацией с временем τ_r . Однако его высота с увеличением упругости системы убывает (последовательность кривых 1–4 на рис. 2а); как показывает второе слагаемое в правой части формулы (20), это происходит по закону $\propto 1/\beta$. Влияние высокочастотной моды релаксации уменьшается также и с ростом порядка рассматриваемой гармоники. Действительно, согласно асимптотическим формулам (22) и (23), высокочастотные вклады в восприимчивости высших порядков убывают как $\propto 1/\beta^2$ и $\propto 1/\beta^3$ для $\text{Im}\tilde{\chi}_{2\omega}^{(2)}$ и $\text{Im}\tilde{\chi}_{3\omega}^{(3)}$ соответственно.

Сопоставление с экспериментом

Выявление эффектов вязкоупругости требует весьма точных измерений, что чрезвычайно трудно. Однако анализ опубликованных данных позволяет обнаружить в них доводы в пользу некоторых из представленных выше предсказаний. Так, в экспериментальных работах [3, 4] с помощью магнито жестких нанозондов изучались реологические свойства водных растворов полиэтиленгликоля и желатина. Были получены спектры линейной восприимчивости в широком интервале частот: от единиц Гц до нескольких сотен кГц. В этих работах было обнаружено быстрое смещение спектров в низкочастотную область по мере увеличения концентрации и длины макромолекул [3], а также плотности сшивок [4].

Рассмотрение графиков рис. 2 указывает на еще одну общую тенденцию: высота главного максимума мнимых частей всех восприимчивостей — $\text{Im}\chi_\omega$, $\text{Im}\chi_{2\omega}$, $\text{Im}\chi_{3\omega}$ — с ростом β ведет себя немонотонно: сначала уменьшается, а затем растет. Аналогичное поведение характерно и для вещественных компонент восприимчивостей —

$Re\chi_{2\omega}$ и $Re\chi_{3\omega}$ (см. рис. 2б и 2в); у этих функций немонотонная зависимость от β присуща глубине минимума, локализованного в отрицательной области. Указанное свойство отсутствует только у $Re\chi_{\omega}$, поскольку эта функция неотрицательна.

В работе [29] найдено именно такое поведение мнимой части линейной динамической магнитной восприимчивости (вещественная часть не приведена). Функция $Im\chi_{\omega}(\omega)$ измерялась для наносупензий $CoFe_2O_4$ (магнитожестький феррит), частицы которых были покрыты полиэтиленгликолем. Вязкоупругую среду, окружающую частицы, создавали, добавляя в раствор бычий сывороточный альбумин (БСА). Полиэтиленгликоль связывает молекулы БСА и, тем самым, формирует на частице биополимерную “корону”. Таким образом, частица феррита кобальта, поворотные осцилляции которой возбуждаются зондирующим магнитным полем, совершает движение внутри вязкоупругой короны, размер и плотность которой растут с увеличением концентрации БСА.

ВЫВОДЫ

Рассмотрен отклик вязкоупругого ферроколлоида на слабое переменное (зондирующее) магнитное поле. Ферроколлоид моделируется как ансамбль невзаимодействующих магнитожестьких наночастиц, взвешенных в неньютоновской жидкости, имеющей реологию среды Джеффриса. На основе уравнений Ланжевена, описывающих вращательное броуновское движение наночастицы, получена система моментных уравнений, определяющих средние (наблюдаемые) характеристики системы: динамическую намагниченность и кинетику ориентации. Система моментных уравнений решена в приближении эффективного поля. Частотные спектры всех изученных откликов — от линейного до кубического — представлены в аналитическом виде. Показано, что эффекты механического запаздывания (релаксация напряжений), обусловленные вязкоупругостью среды-носителя коллоидных частиц, приводят к появлению специфических особенностей в спектрах всех порядков. В частности, рост упругости среды приводит к смещению главного максимума в низкочастотную область и к немонотонному изменению высоты этого пика. В предположении, что жидкость Джеффриса представляет собой полуразбавленный раствор гибкоцепного полимера, найдена связь реологических параметров этой феноменологической модели со структурными характеристиками раствора: числом мономеров в макромолекуле, размером блока, числом зацеплений физической сетки.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках темы АААА-А20-120020690030-5.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wilhelm C., Browaeys J., Ponton A., Bacri J.-C. // Phys. Rev. E. 2003. V. 67. Art. no. 011504.
2. Chevy L., Sampathkumar N.K., Cebers A., Berret J.-F. // Phys. Rev. E. 2013. V. 88. Art. no. 062306.
3. Reoben E., Roeder L., Teusch S., Effertz M., Dieters U.K., Schmidt A.M. // Colloid Polymer Sci. 2014. V. 292. P. 2013.
4. Hess M., Roeben E., Rochels P., Zylla M., Webers S., Wende H., Schmidt A.M. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. P. 26525.
5. Nikitin P.I., Vetoshko P.M., Ksenevich T.I. // J. Magn. Mater. 2007. V. 311. P. 455.
6. Nikitin M.P., Torno M., Chen H., Rosengart A. // J. Appl. Phys. 2008. V. 103. Art. no. 07A304.
7. Nikitin M.P., Orlov A.V., Sokolov I.L., Minakov A.A., Nikitin P.I., Ding J., Bader S.D., Rozhkova E.A., Novosad V. // 2018. Nanoscale. V. 10. P. 11642.
8. Gleich B., Weizenecker J. // Nature. 2005. V. 435. P. 1214.
9. Weizenecker J., Gleich B., Rahmer J., Dahnke H., Borgert J. // Phys. Med. Biol. 2009. V. 54. P. L1.
10. Panagiotopoulos N., Duschka R., Ahlborg M., Dringout G., Debbeler C., Graeser M., Keathner C., Lüdtker-Buzug K., Medimagh H., Steizner J., Buzug T., Barkhausen J., Vogt F.M., Haegele J. // Int. J. Nanomedicine. 2015. V. 10. P. 3097.
11. Dumas J., Bacri J.-C. // J. Phys. Lett. — Paris. 1980. V. 41. P. 279.
12. Bacri J.-C., Dumas J., Gorse D., Perzynski R., Salin D. // J. Phys. Lett. — Paris. 1985. V. 46. P. 1199.
13. Wilhelm C., Gazeau F., Roger J., Pons J.N., Salis M.F., Perzynski R., Bacri J.-C. // Phys. Rev. E. 2002. V. 65. Art. no. 031404.
14. Malkin A.Ya., Isayev A.I. Rheology: Concepts, Methods, Applications. Toronto: ChemTech Publ., 2005.
15. Oswald P. Rheophysics: The Deformation and Flow of Matter. Cambridge: Cambridge University Press, 2009.
16. Райхер Ю.Л., Русаков В.В. // Журн. эксперим. теор. физики. 2010. Т. 138. С. 998.
17. Rusakov V.V., Raikher Yu.L., Perzynski R. // Math. Model. Nat. Phenom. 2015. V. 10. № 4. P. 1.
18. Rusakov V.V., Raikher Yu.L., Perzynski R. // Soft Matter. 2013. V. 9. P. 10857.
19. Gardel M.L., Valentine M.T., Weitz D.A. // Microscale Diagnostic Techniques. Ed. by Breuer K. Heidelberg: Springer-Verlag, 2005. P. 1.
20. Raikher Yu.L., Rusakov V.V., Coffey W.T., Kalmykov Yu.P. // Phys. Rev. E. 2001. V. 63. Art. no. 031402.
21. Coffey W.T., Kalmykov Yu.P. The Langevin Equation. 3rd ed. Singapore: World Scientific, 2012.

22. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. 2 изд. М.: Наука, 1973.
23. Русаков В.В., Райхер Ю.Л. // Коллоид. журн. 2017. Т. 79. С. 212.
24. Русаков В.В., Райхер Ю.Л. // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. С. 204.
25. Raikher Yu.L., Shliomis M.I. // Relaxation Phenomena in Condensed Matter. Ed. by Coffey W. Adv. Chem. Phys. Ser. N.Y.: Wiley, 1994. V. 87. P. 595.
26. Raikher Yu.L., Stepanov V.I. // Adv. Chem. Phys. Ser. N.Y.: Wiley, 2004. V. 129. P. 419.
27. Климонтович Ю.Л. Статистическая теория открытых систем. М.: Янус-К, 1999.
28. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Полимеры и биополимеры с точки зрения физики. Долгопрудный: Издательский дом "Интеллект", 2010.
29. Bohórquez A.C., Yang C., Bejleri D., Rinaldi C. // J. Colloid Interface Sci. 2017. V. 506. P. 393.

УДК 54-14/-16+661.185

К ТЕРМОДИНАМИКЕ СОЛЮБИЛИЗАЦИИ

© 2021 г. А. И. Русанов*

Менделеевский центр, Санкт-Петербургский государственный университет,
 Университетская наб., 7, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: rusanov32@list.ru

Поступила в редакцию 27.06.2020 г.

После доработки 05.07.2020 г.

Принята к публикации 06.07.2020 г.

Сформулирована термодинамическая теория солюбилизации с введением понятия стандартного сродства солюбилизации. Его важной составляющей является капиллярное давление Лапласа в фазовой трактовке углеводородного ядра прямой мицеллы. В этом плане дана и интерпретация коэффициента распределения солюбилизата в терминах как мольной доли в формализме химической термодинамики, так и концентрации в формализме статистической механики. В отличие от распространенного подхода с использованием фиктивной мицеллярной “псевдофазы”, данная интерпретация основывается на реальной физической картине распределения солюбилизата между мицеллами и окружающим раствором. Также представлено строгое решение задачи о влиянии солюбилизации на величину критической концентрации мицеллообразования (ККМ). В основе рассмотрения лежат закон действия масс и новые методы определения ККМ через константу закона, число агрегации и концентрацию солюбилизата. Проанализированы случаи солюбилизации из насыщенного (при исследовании растворимости) и ненасыщенного (произвольной концентрации) раствора. Однако в любых вариантах получен один и тот же результат: солюбилизация приводит к понижению ККМ.

DOI: 10.31857/S0023291220060117

ВВЕДЕНИЕ

Явление солюбилизации – один из важнейших аспектов прикладной коллоидной химии, и именно по этой причине число исследований и публикаций на эту тему очень велико. Одни только книги и обзоры образуют солидный список (ссылки до 1990 г. приведены в [1–3], среди обзоров 21 века отметим [4]). Что касается научного объяснения солюбилизации, то оно связано, в первую очередь, с термодинамическим обоснованием всей теории мицеллообразования (см., например, [1–3]). В современных обзорах [4] пишут, что для этого используются две модели: псевдофазная (модель разделения фаз) и модель действия масс. Первая берет начало от работы [5] и состоит в том, что совокупность мицелл моделируется некоторой макроскопической “псевдофазой”. Иными словами, мицеллообразование трактуется как фазовый переход первого рода (в действительности, если уж встать на позицию фазового толкования, то к описанию мицеллообразования лучше подходит фазовый переход второго рода). Вторая “модель” (здесь нельзя обойтись без кавычек) исходит из условия равновесия Гиббса для химических реакций, которое, как было строго показано [1–3], применимо и к про-

цессам агрегации. В частности, для мицеллообразования

$$\mu_M = \sum_i n_i \mu_{i1}, \quad (1)$$

где μ – химический потенциал и n – число агрегации; индексы относятся: M – к мицелле и i – к ее компонентам; дополнительный индекс 1 указывает, что речь идет о мономерной форме вещества. Чтобы перейти от такой же формулы Гиббса для химических реакций к формуле (1), нужно еще показать, что понятие химического потенциала применимо не только к молекулам или ионам, но и к их агрегатам и дисперсным частицам вообще. Строгое обоснование этому в рамках статистической механики было дано в работе [6]. Из (1) непосредственно следует закон действия масс, и все это, в отличие от “псевдофазы”, никакая не модель, а последовательная термодинамическая теория, основанная на реальной физической картине.

Уже давно преимущество подхода, связанного с законом действия масс, стало широко признанным [7], и к настоящему времени он хорошо развит [8–10]. Казалось бы, “псевдофазу” “проехали” и можно уже забыть. Но, если судить по работам о солюбилизации, то как бы не так! Когда-то

считалось, что выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ) химический потенциал ПАВ становится постоянным (в действительности он слабо возрастает и не может не возрастать согласно термодинамическим условиям устойчивости). Если бы это было действительно так, то ситуация напоминала бы фазовый переход первого рода. Замена кривой со слабым наклоном на горизонтальную прямую – всего лишь приближение, вносящее определенную погрешность. И если модель “псевдофазы” сводится к такой погрешности, то почему бы такую модель не попробовать в подходящих расчетах? Но если с “псевдофазой” начинают обращаться как с реальной фазой и применяют к ней химическую термодинамику, то возникают вопросы, а главное, глубокое сомнение в правомочности подобных действий.

При рассмотрении равновесия мицелл с материнским раствором как равновесия объемных фаз α (псевдофаза) и β (дисперсионная среда мицеллярного раствора) вводится коэффициент распределения K солюбилизиата между объемными фазами

$$K_x = \frac{x^\alpha}{x^\beta} \quad (2)$$

и используется соотношение термодинамики растворов

$$\Delta G_s = -RT \ln K_x. \quad (3)$$

Здесь K_x – величина K в терминах мольной доли солюбилизиата x , ΔG_s – стандартная энергия Гиббса солюбилизации (в данном случае – перехода из фазы β в фазу α) и RT имеет обычный смысл. При рассмотрении солюбилизации формулы (2) и (3) превратились в дежурные соотношения, которые, по крайней мере, уже полвека переходят из одной статьи в другую [4, 11–14]. Спускаясь по ссылкам, приходим к работе [15], которую, видимо, и следует считать первоисточником формул (2) и (3). Единственное отличие состоит в том, что вместо ΔG_s там пишется ΔF_0 , т.е. вместо энергии Гиббса используется свободная энергия.

Публикация [15] интересна еще и тем, что в ней делается попытка термодинамически вывести соотношение, описывающее влияние солюбилизации на ККМ. Вывод начинается следующим образом. Сначала записывается выражение для химического потенциала мономера ПАВ (имеется в виду додецилсульфат натрия) в растворе

$$\mu_s = \mu_s^0 + 2kT \ln c_s, \quad (4)$$

где c_s – концентрация, k – постоянная Больцмана, T – температура (замена RT на kT указывает, что химический потенциал берется в расчете не на моль, а на одну молекулу) и ноликом отмечена стандартная часть химического потенциала. За-

тем приводится аналогичное выражение для химического потенциала ПАВ в мицелле

$$\mu_m = \mu_m^0 + kT \ln x_s f_s + e\phi_0, \quad (5)$$

где x_s и f_s – мольная доля и коэффициент активности ПАВ в мицелле, e – электрический заряд и ϕ_0 – электрический потенциал мицеллы. Следующий и главный шаг вывода состоит в том, что выражения (4) и (5) приравниваются друг другу. Но давайте посмотрим на них внимательно. Наличие двойки в (4) указывает, что выражение относится к нейтральной молекуле 1–1-электролита. Присутствие же заряда в выражении (5) свидетельствует, что оно относится к иону. Химические потенциалы даже родственных молекул и ионов не равны, в том числе и при равновесии, и приравнивать их бессмысленно. Это нонсенс, и дальнейшие выкладки авторов работы [15] можно не смотреть.

В данном сообщении мы покажем, как данную задачу можно решить строго. Одновременно обсудим и другие затронутые выше проблемы с позиций современной термодинамики мицеллообразования, основанной на законе действия масс. Так случилось, что в ряде недавних публикаций [16–18] нам пришлось исправлять застарелые термодинамические неточности, и данное сообщение как бы продолжает эту линию в отношении термодинамики солюбилизации. На вопрос, имеют ли смысл такие поздние корректировки, ответ уже дан: лучше поздно, чем никогда.

Термодинамические основы теории солюбилизации были сформулированы в [1–3] без рассмотрения коэффициента распределения, и мы начнем с того, что заполним этот пробел.

КОЭФФИЦИЕНТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Очевидно, коэффициент распределения вещества между двумя фазами может быть записан с использованием любого способа выражения количественного содержания вещества в каждой из фаз. Из них наиболее известны мольная доля и концентрация (количество вещества в единице объема), и каждая из этих величин отвечает вкусу многочисленных приверженцев [4] и образует свой формализм построения теории. Чтобы не разочаровывать кого-то, мы обсудим коэффициент распределения с использованием обоих формализмов.

Формализм мольной доли

В соотношении (2) стоит мольная доля, и происходит она, несомненно, из химической термодинамики. Ее создатель Гиббс, хоть и ратовал за максимальную простоту в научных подходах, не перешел от масс компонентов системы к каким-

то относительным единицам. Но, уже начиная с Ван-дер-Ваальса [19] и в дальнейшем своем мощном развитии [20], термодинамика многофазных систем опиралась на мольную долю как на один из основных параметров состояния (наряду с температурой T и давлением p). Мотивировка очень проста: число мольных долей на единицу меньше числа компонентов, и термодинамические соотношения для многокомпонентных систем упрощаются при использовании мольных долей.

Для химического потенциала компонента i макроскопической фазы термодинамика растворов дает выражение

$$d\mu_i = -s_i dT + v_i dp + \sum_{k=1}^{m-1} \frac{\partial \mu_i}{\partial x_k} dx_k, \quad (6)$$

где s_i – парциальная молекулярная (условимся рассчитывать химический потенциал на молекулу) энтропия и v_i – парциальный молекулярный объем компонента i , m – число компонентов. Если помимо растворителя в фазе присутствует только один компонент i , а раствор идеальный или бесконечно разбавленный, то в изотермических условиях выражение (6) принимает вид

$$d\mu_i = v_i dp + kT d \ln x_i. \quad (7)$$

При заданной температуре химический потенциал дополнительно определяется двумя параметрами состояния: давлением и мольной долей. Их заданием (p_s и x_{is}) можно определить некоторый стандартный химический потенциал μ_{is} , от которого можно вести отсчет реального химического потенциала

$$\mu_i = \mu_{is} + \int_{p_s}^p v_i dp + kT \ln \frac{x_i}{x_{is}}. \quad (8)$$

Для газов интеграл вычисляется с помощью уравнения состояния, а для жидкостей вдали от критической точки можно ввести приближение несжимаемости и считать величину v_i постоянной (тогда это уже не парциальный, а просто молекулярный объем). В соответствии с этим для жидкого раствора выражение (8) обретает форму

$$\mu_i = \mu_{is} + v_i(p - p_s) + kT \ln \frac{x_i}{x_{is}}. \quad (9)$$

Каждая фаза имеет свое уравнение состояния, а потому, если мы зададим одни и те же параметры T_s , p_s и x_{is} для фаз α и β , то стандартные химические потенциалы μ_{is} для них будут разными:

$$\mu_i^\alpha = \mu_{is}^\alpha + v_i(p^\alpha - p_s) + kT \ln \frac{x_i^\alpha}{x_{is}}, \quad (10)$$

$$\mu_i^\beta = \mu_{is}^\beta + v_i(p^\beta - p_s) + kT \ln \frac{x_i^\beta}{x_{is}}. \quad (11)$$

Представим теперь, что компонент i равновесно распределяется между соприкасающимися фазами α и β с коэффициентом распределения (2).

При равновесии химические потенциалы μ_i^α и μ_i^β одинаковы. Приравнивая правые части равенств (10) и (11), находим

$$kT \ln K_x = -(\mu_{is}^\alpha - \mu_{is}^\beta) - v_i(p^\alpha - p^\beta), \quad (12)$$

где $K_x \equiv x_i^\alpha / x_i^\beta$. Если обе фазы макроскопические, то кривизной их межфазной поверхности можно пренебречь и считать, что давления p^α и p^β одинаковы. Тогда последний член в (12) исчезает, а само это выражение переходит в формулу

$$kT \ln K_x^\infty = \mu_{is}^\beta - \mu_{is}^\alpha \equiv A_s, \quad (13)$$

где A_s – стандартное сродство распределения (т.е. стандартное сродство перехода одной молекулы компонента i из фазы β в фазу α), а индекс ∞ при K_x показывает, что коэффициент распределения относится к макроскопическим фазам. В качестве стандартного здесь удобно взять реальное давление в системе, общее для обеих фаз.

Взятое с противоположным знаком, стандартное сродство представляет собой стандартное изменение энергии Гиббса для того же процесса

$$G = \sum_k \mu_k N_k, \quad (14)$$

где N_k – число молекул компонента k во всей двухфазной системе. Тогда формулу (13) можно записать как

$$kT \ln K_x^\infty = -\Delta G_s, \quad (15)$$

что соответствует (3).

Если же межфазная поверхность искривлена (условимся располагать фазу α с внутренней стороны поверхности), то давления в них различны, и мы возвращаемся к формуле (12). Теперь разность давлений в (12) есть не что иное, как капиллярное давление Лапласа Δp :

$$\Delta p = p^\alpha - p^\beta = \frac{2\gamma}{R}, \quad (16)$$

где γ – поверхностное натяжение и $1/R$ – средняя кривизна поверхности (R – радиус кривизны). Применимость формулы (16) к малым каплям или пузырькам хорошо известна. Но приложима ли она к мицеллам, и вообще возможно ли трактовать внутренность мицеллы как фазу (здесь речь идет не о “псевдофазе” всей совокупности мицелл, а о реальной фазе внутри одной мицеллы)? Ответ: да, возможно при условии, что мицелла в целом неподвижна (неподвижен ее центр масс или закреплены ее границы [1–3]). Действительно, пока все мицеллы в движении, любой точечный наблюдатель зафиксирует одинаковые

средние (во времени) свойства в любом месте системы. Это значит, что система гомогенна (однофазна). Если же одну из мицелл остановить, система тут же становится гетерогенной: из мицеллы возникает фаза α , а в качестве фазы β выступает весь остальной мицеллярный раствор. Образ покоящейся мицеллы чрезвычайно важен в теории мицеллообразования [1–3]. Не будь его, не было бы объяснения полиморфизма мицелл (чтобы увидеть форму мицеллы, нужно ее остановить). Ниже мы еще столкнемся с этим образом, а пока отметим, что рассматриваемые нами крупные мицеллы с солюбилизатором еще ближе к каплям и формуле (16), чем обычные мицеллы. К мицеллам с солюбилизатором еще лучше приложимо понятие поверхностного натяжения, хотя оно уже определялось и для обычных мицелл [1–3]. Особенно благоприятен для фазового подхода случай, когда солюбилизатор локализуется в ядре мицеллы. Распределение солюбилизатора между мицеллами и окружающим раствором можно охарактеризовать тем же коэффициентом распределения (2). Но это будет распределение между фазами с разными давлениями.

Докажем теперь, что правая часть формулы (12) представляет собой стандартное сродство солюбилизации. Как мы условились, величины μ_{is}^α и μ_{is}^β относятся к одному и тому же стандартному давлению, и в случае макроскопических фаз мы выбрали в качестве него реальное давление в системе. Теперь, для начала, положим $p_s = p^\beta$, так что $\mu_{is}^\alpha = \mu_{is}^\alpha(p^\beta)$ и $\mu_{is}^\beta = \mu_{is}^\beta(p^\beta)$, а затем перенормируем (в соответствии с (7)) величину μ_{is}^α на стандартное давление p^α :

$$\mu_{is}^\alpha(p^\alpha) = \mu_{is}^\alpha(p^\beta) + v_i(p^\alpha - p^\beta). \quad (17)$$

С учетом (17) формулу (12) можно переписать теперь как

$$kT \ln K_x = \mu_{is}^\beta(p^\beta) - \mu_{is}^\alpha(p^\alpha) \equiv A_s, \quad (18)$$

где стоящая в правой части разность стандартных химических потенциалов и есть стандартное сродство солюбилизации. Действительно, любое перемещение вещества происходит под действием разности его химического потенциала, а более сложный процесс (например, мицеллообразование) – под действием некоторой комбинации химических потенциалов, которое и называется сродством. Если вместо химических потенциалов стоят их стандартные значения, то и сродство называется стандартным. Из формулы (12) видно, что при солюбилизации в ядре мицеллы важной составной частью стандартного сродства солюбилизации является капиллярное давление Лапласа Δp . Оно, в свою очередь (см. (16)), связано

с поверхностным натяжением мицеллы, которое также является ее важной характеристикой.

Читатель вправе спросить: если соотношение (2) применимо и к мицеллам, то как насчет формулы (3)? Здесь дело обстоит сложнее. Когда мы используем в формулах термодинамические потенциалы, всегда подразумевается какая-то оценка работы. Энергия Гиббса – всегда термодинамическая функция, но термодинамическим потенциалом является только при постоянстве давления. В нашем же случае в процессе солюбилизации молекулы вещества переходят из области с давлением p^β в область с давлением p^α . Применение энергии Гиббса для оценки работы такого процесса может оспариваться. С другой стороны, если вернуться к образу “псевдофазы”, использование формулы (3) означает, что давление в “псевдофазе” считается тем же, что и в фазе раствора. Это лишний раз показывает, насколько образ “псевдофазы” далек от реальности.

Формализм концентрации

В обзоре [4] отмечается, что использование мольной доли вместо концентрации рационально, ибо не требует знания молярного объема. Но мы только что показали, что и в формализме мольной доли, как это видно из формулы (12), как раз требуется знание молекулярного объема v_i . Из высших же соображений можно сказать, что всегда более рационален тот формализм, который помогает глубже понять физическую сущность предмета. Если формализм мольной доли характерен для аппарата химической термодинамики, то формализм концентрации (в виде числа молекул в единице объема) является естественным для статистической механики, которая как раз и объясняет всю химическую термодинамику. Для ее основной величины – химического потенциала (в расчете на одну молекулу) компонента i в многокомпонентной жидкой среде статистическая механика дает выражение

$$\mu_i = \mu_i^0 + w_i + kT \ln(c_i f_i \Lambda_i^3), \quad (19)$$

где μ_i^0 – химический потенциал молекулы с покоящимся (индекс 0) центром масс в вакууме, w_i – работа переноса молекулы из фиксированного положения в вакууме в фиксированное положение в чистом растворителе, c_i – концентрация, f_i – коэффициент активности и Λ_i – средняя длина волны де-Бройля отдельной молекулы (зависит только от температуры) [21]. Коэффициент активности и работа переноса тесно связаны друг с другом. Работу w_i можно записать в виде

$$w_i \equiv kT \ln \gamma_i \quad (20)$$

и тем самым определить так называемый “нулевой” коэффициент активности γ_i , ответственный за взаимодействие растворенного вещества с растворителем. Обычный же (“льюисовский”) коэффициент активности f_i отвечает за взаимодействие растворенных частиц друг с другом, а величина $kT \ln f_i$ представляет собой работу переноса одной молекулы из чистого растворителя в раствор. Произведением $\gamma_i f_i$ мы могли бы определить единый коэффициент активности, но это вряд ли целесообразно, так как γ_i и f_i ведут себя по-разному: γ_i не зависит, а f_i , наоборот, сильно зависит от концентрации раствора. При малых концентрациях $f_i \approx 1$, и коэффициент активности f_i можно исключить из выражения (19). Поскольку мицеллообразование типично происходит при малых концентрациях, мы будем прибегать к этому приближению довольно часто.

Первые два члена в правой части (19) можно трактовать как парциальную энергию Гиббса для находящейся в чистом растворителе молекулы с покоящимся центром масс g_i^0 и записать

$$\mu_i = g_i^0 + kT \ln(c_i f_i \Lambda_i^3). \quad (21)$$

Аналогичное выражение для химического потенциала мицеллы имеет вид [1–3]

$$\mu_M = G_M^0 + kT \ln(c_M f_M \Lambda_M^3), \quad (22)$$

где индекс M показывает принадлежность величины к мицелле. В частности, G_M^0 есть энергия Гиббса мицеллы с покоящимся центром, и именно эта величина содержит всю термодинамику отдельно взятой мицеллы в фазовой трактовке.

Заметим, что формулы (21) и (22) легко можно выразить и через стандартный химический потенциал. Для формулы (21) он задается выбором некоторой стандартной концентрации c_{is} , которой соответствует коэффициент активности f_{is} :

$$\mu_{is} \equiv g_i^0 + kT \ln(c_{is} f_{is} \Lambda_i^3). \quad (23)$$

Подстановка (23) в (21) дает

$$\mu_i = \mu_{is} + kT \ln(c_i f_i / c_{is} f_{is}). \quad (24)$$

Запись (24) упрощается заданием стандартной концентрации. Если, например, концентрация выражается числом молекул в литре, а стандартная концентрация выбирается как одна молекула в литре (при этом, очевидно, $f_{is} = 1$), то выражение (24) принимает форму

$$\mu_i = \mu_{is} + kT \ln(c_i f_i), \quad (25)$$

надо полагать, хорошо известную читателю. Аналогично, формула (22) записывается как

$$\mu_M = \mu_{Ms} + kT \ln(c_M f_M). \quad (26)$$

В терминах концентрации коэффициент распределения компонента i между фазами α и β имеет вид

$$K_c = \frac{c_i^\alpha}{c_i^\beta}. \quad (27)$$

Возвращаясь теперь к формуле (19) и применяя ее к фазе α в приближении малых концентраций ($f_i \approx 1$), получаем

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^0 + w_i^\alpha + kT \ln(c_i^\alpha \Lambda_i^3). \quad (28)$$

Аналогично для прилегающей фазы β имеем

$$\mu_i^\beta = \mu_i^0 + w_i^\beta + kT \ln(c_i^\beta \Lambda_i^3). \quad (29)$$

При равновесии химические потенциалы μ_i^α и μ_i^β должны быть равны друг другу. Приравнивая правые части выражений (28) и (29) и используя (27), находим

$$kT \ln K_c = w_i^\beta - w_i^\alpha = -w_i^{\beta\alpha}, \quad (30)$$

где $w_i^{\beta\alpha}$ — работа переноса молекулы компонента i из фазы β в фазу α (порядок индексов указывает направление переноса). Действительно, разность $w_i^\beta - w_i^\alpha$ очевидно есть работа переноса молекулы из фазы α в фазу β , а работа переноса в противоположном направлении отличается только знаком.

Применительно к молекуле ПАВ, формула (30) послужила основой теории гидрофильно-липофильного баланса ПАВ [1–3, формула (2.6)]. Применительно же к молекуле солюбилизата величину $w_i^{\beta\alpha}$ можно назвать работой солюбилизации, и формула (30) становится аналогом формулы (12). Первая из них максимально проста для понимания, но работа в ней не раскрыта термодинамически как в формуле (12). Теперь-то мы знаем, что работа солюбилизации $w_i^{\beta\alpha}$ включает в себя и работу преодоления капиллярного давления Лапласа. Для прямой мицеллы с углеводородным ядром и солюбилизата в виде чистого углеводорода работа преодоления капиллярного давления Лапласа становится единственной составляющей работы солюбилизации. Тогда после нахождения коэффициента распределения K_c формула (30) позволяет рассчитать капиллярное давление Лапласа и поверхностное натяжение мицеллы с солюбилизатом. Подробное описание такого расчета дано в [1–3]. Там же показано, что в процессе солюбилизации возрастает число агрегации мицеллы, и приведен соответствующий расчет. Однако влияние солюбилизации на ККМ рассмотрено не было, и мы переходим к обсуждению этого вопроса.

ВЛИЯНИЕ СОЛЮБИЛИЗАЦИИ НА ККМ

В решении этой задачи будем опираться не только на закон действия масс, но и на определение ККМ через его константу и другие сопутствующие постоянные. Идея такого определения [22, 23] была усовершенствована и развита в разных направлениях [24–29]. В общем виде ее можно сформулировать следующим образом.

Для простейшей мицеллярной системы, состоящей из ПАВ (компонент 1), солюбилизата (компонент 2) и растворителя, при малых концентрациях закон действия масс записывается в виде

$$c_M = Kc_{11}^n c_{21}^z, \tag{31}$$

где K – константа закона действия масс, c_{i1} – концентрация мономеров компонента i , n – число агрегации ПАВ и z – число молекул солюбилизата в мицелле (отношение z/n называется солюбилизационной емкостью мицеллы и непосредственно определяется из эксперимента). Строго говоря, солюбилизат является таким же компонентом мицеллы, как ПАВ, и к нему применимо понятие числа агрегации. Особенно, если солюбилизат встраивается в искривленный монослой как второе ПАВ, так что по существу речь идет о смешанной мицелле. Если же солюбилизат локализуется в ядре мицеллы, то его число агрегации имеет особый смысл и свое обозначение z [24, 29]. Термодинамика требует, чтобы число агрегации ПАВ возрастало с концентрацией, но на практике это возрастание очень слабое, особенно для сферических мицелл. Фактически на протяжении одного-двух порядков концентрации выше ККМ число агрегации n почти не изменяется и может считаться постоянным (в теории это называется квазихимическим приближением, поскольку число агрегации рассматривается наподобие стехиометрического коэффициента химической реакции [1–3]).

Важной характеристикой мицеллярной системы является также степень мицеллизации ПАВ α_1 (доля ПАВ в мицеллярном состоянии):

$$\alpha_1 \equiv \frac{nc_M}{c_1}, \quad 1 - \alpha_1 = \frac{c_{11}}{c_1}, \tag{32}$$

где c_1 – брутто-концентрация ПАВ в системе. В терминах этой величины формулу (31) можно переписать в виде

$$\frac{\alpha_1}{(1 - \alpha_1)^n} = nKc_1^{n-1} c_{21}^z. \tag{33}$$

Формирование мицеллы происходит путем последовательно присоединения молекул. При

числе агрегации n таких актов присоединения будет всего $n - 1$, и, таким образом, “химическая реакция” (1) разбивается на $n - 1$ стадий, каждая из которых характеризуется своей константой K_i . Так как константа закона действия масс обладает свойством мультипликативности, можем написать

$$K = \prod_{i=1}^{n-1} K_i = \bar{K}^{n-1}, \tag{34}$$

где \bar{K} – среднее геометрическое величин K_i . Подстановка (34) в (33) дает

$$\frac{\alpha_1}{(1 - \alpha_1)^n} = n(\bar{K}c_1)^{n-1} c_{21}^z. \tag{35}$$

Поскольку концентрация меняется от нуля, то произведение $\bar{K}c_1$ будет сначала меньше единицы, а величина $(\bar{K}c_1)^{n-1}$ ничтожна, если n – довольно большое число. Но при переходе $\bar{K}c_1$ через единицу величина $(\bar{K}c_1)^{n-1}$ резко возрастает, что и означает мицеллообразование. Тогда ККМ (обозначаем ее как c_{1m}) можно определить из условия $\bar{K}c_m = 1$ или

$$c_{1m} = \frac{1}{\bar{K}} = \left(\frac{1}{K}\right)^{\frac{1}{n-1}}. \tag{36}$$

В квазихимическом приближении в правой части (35) есть еще одна константа – число агрегации n . С учетом этого (35) можно записать в виде

$$\frac{\alpha_1}{(1 - \alpha_1)^n} = \left(\frac{1}{n^{n-1} \bar{K}c_1}\right)^{n-1} c_{21}^z. \tag{37}$$

Константа \bar{K} заменяется теперь произведением $\frac{1}{n^{n-1} \bar{K}}$, при котором, повторяя все приведенные выше рассуждения для \bar{K} , приходим к новому определению ККМ:

$$c_{1m} = \left(\frac{1}{nK}\right)^{\frac{1}{n-1}}. \tag{38}$$

При увеличении n величина $n^{1/(n-1)}$ стремится к единице ($n^{1/(n-1)} \approx 1.08$ уже при $n = 50$). Поэтому для достаточно больших чисел агрегации определения (36) и (38) практически совпадают. Однако при сравнительно небольших числах агрегации и, в частности, для обратных мицелл определение (38) предпочтительно [28]. Наконец, если и концентрация c_{21} близка к постоянству в правой части (35), то и она может участвовать в определении ККМ. Это обстоятельство использовалось в работах [24,

29] при анализе влияния воды на ККМ обратных мицелл, и ниже мы воспользуемся таким же приемом. Рассмотрим два основных случая солюбилизации: из насыщенного и ненасыщенного мицеллярного раствора.

*Солюбилизация из насыщенного раствора
(растворимость)*

Этот случай можно назвать классическим, ибо исторически солюбилизация интерпретировалась именно как способ повышения растворимости малорастворимого в данной среде вещества путем образования в ней мицелл. Растворимостью называется концентрация насыщенного раствора. Мы можем представить, что рассматриваемый мицеллярный раствор находится в равновесии с фазой (твердой или жидкой) чистого солюбилизата и, следовательно, является насыщенным в отношении солюбилизата. Если мы добавляем ПАВ к такому раствору, начиная с концентрации ниже ККМ, и проходим ККМ, то во всем этом процессе химический потенциал солюбилизата остается постоянным. Известно, что в мицеллярной системе химический потенциал вещества задается концентрацией мономеров. Применяя это к солюбилизату, заключаем, что, если его концентрация мала (а иначе к чему солюбилизация), то постоянство химического потенциала солюбилизата (см. формулу (19) при $f = 1$) означает и постоянство его мономерной концентрации c_{21} . Именно эта величина стоит в правой части (35), и теперь она играет роль константы. Тогда, проводя рассуждения, однотипные с выводом формул (36) и (38), приходим к еще одному определению ККМ в виде

$$c_{1m} = \left(\frac{1}{nKc_2^z} \right)^{\frac{1}{n-1}} = \left(\frac{1}{nK} \right)^{\frac{1}{n-1}} \frac{1}{c_{21}^{\frac{z}{n-1}}}. \quad (39)$$

В отсутствие солюбилизата ($z = 0$) второй сомножитель в правой части (39) исчезает. Сам же он меньше единицы независимо от соотношения z и n (типично $z \ll n$). Мы можем теперь сказать, что ККМ всегда понижается при солюбилизации из насыщенного раствора. Поскольку $z/(n-1) \approx z/n$, можно также отметить, что указанный эффект тем значительнее, чем больше солюбилизационная емкость мицеллы.

Солюбилизация из ненасыщенного раствора

Если контакт мицеллярного раствора с фазой чистого солюбилизата отсутствует и величина концентрации солюбилизата является случайной, солюбилизация все равно происходит. При этом, очевидно, в процессе прибавления ПАВ

к раствору общее число молекул N_2 солюбилизата в системе остается постоянным. Ввиду малости всех концентраций и преобладания массы растворителя, объем раствора V при прибавлении ПАВ практически не изменяется, а тогда можно принять, что и брутто-концентрация солюбилизата $c_2 \equiv N_2/V$ постоянна. Именно это условие и будет основным в нашем выводе.

Для начала запишем баланс массы солюбилизата:

$$c_2 = c_{21} + zc_M. \quad (40)$$

Сравнивая (33) и (40), приходим к выражению

$$\frac{\alpha_1}{(1 - \alpha_1)^n} = nKc_1^{n-1}(c_2 - zc_M)^z. \quad (41)$$

Теперь, по аналогии со степенью мицеллизации ПАВ α_1 (см. (32)), введем степень мицеллизации солюбилизата α_2 как

$$\alpha_2 \equiv \frac{zc_M}{c_2}, \quad 1 - \alpha_2 = \frac{c_{21}}{c_2} \quad (42)$$

и преобразуем (41) к виду

$$\frac{\alpha_1}{(1 - \alpha_1)^n} = \left[(nKc_2^z)^{\frac{1}{n-1}} (1 - \alpha_2)^{n-1} c_1 \right]^{n-1}. \quad (43)$$

Из трех сомножителей в квадратных скобках выражения (43) первый является константой, а второй уменьшается при увеличении брутто-концентрации ПАВ c_1 (она является третьим сомножителем). Следуя работе [29], введем производный параметр от концентрации ПАВ

$$\lambda \equiv c_1(1 - \alpha_2)^{\frac{z}{n-1}}. \quad (44)$$

Как уже отмечалось выше, два сомножителя в правой части (44) противостоят друг другу. Но как это может быть, может спросить внимательный читатель, если любая концентрация — размерная величина, а второй сомножитель в (44) безразмерный? Проще всего избежать подобного недоразумения ссылкой на формулу (25), где концентрация c_i стоит под знаком логарифма и, значит, никак не может быть размерной (коэффициент активности безразмерный по определению). По ходу вывода формулы (25) становится ясным, что c_i — не концентрация, а безразмерная величина, численно равная концентрации. Именно так нужно понимать и величину c_1 в (44), хотя для краткости она по-прежнему зовется концентрацией.

Глядя на выражение (43), можем сказать, что теперь уже не c_1 , а λ играет роль индикатора ми-

целлообразования, причем параметр λ должен быть обязательно возрастающей функцией c_1 (значит, последняя побеждает в противоборстве в (44)), иначе мицеллообразования не было бы вообще. Соответствующее ККМ критическое значение параметра λ

$$\lambda_m \equiv c_{1m}(1 - \alpha_{2m})^{\frac{z}{n-1}} \quad (45)$$

будет определяться из (43) условием

$$(nKc_2^z)^{\frac{1}{n-1}}\lambda_m = 1, \quad \lambda_m = \left(\frac{1}{nKc_2^z}\right)^{\frac{1}{n-1}}. \quad (46)$$

Подставляя теперь (45) в (46), находим ККМ для этого случая в виде

$$c_{1m} = \frac{1}{(nK)^{\frac{1}{n-1}}[c_2(1 - \alpha_{2m})]^{\frac{z}{n-1}}} \quad (47)$$

или, с учетом (42),

$$c_{1m} = \frac{1}{(nKc_{21m}^z)^{\frac{1}{n-1}}}. \quad (48)$$

Теперь представим, что мы закрепляем количество ПАВ в системе, а массу солюбилизатора, наоборот, начинаем изменять. В соответствии с требованиями условий устойчивости Гиббса, при прибавлении к системе солюбилизатора его химический потенциал должен возрастать. Как уже отмечалось выше, концентрация мономеров солюбилизатора как раз отражает его химический потенциал. Поэтому с увеличением массы солюбилизатора в системе величина c_{21} , вместе с ее конкретным значением c_{21m} , должна возрастать. Из (48) тогда следует, что ККМ снижается. Таким образом, мы показали, что в любом случае влияние солюбилизатора на мицеллообразование сводится к понижению ККМ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе мы показали, что распределение солюбилизатора между мицеллами и окружающим раствором можно трактовать с реальных позиций в противовес так распространенному подходу с участием непонятной мицеллярной “псевдофазы”. При рассмотрении ядра мицеллы как фазы нужно учитывать капиллярную разность давлений и наличие поверхностного натяжения мицеллы. Строго говоря, фазовый подход требует, чтобы центр масс мицеллы покоился, но здесь работает то же приближение, что и в случае малой капли: если она содержит уже достаточно большое число молекул, то движением центра масс можно пренебречь. Мицелла сама по себе —

уже на порядок крупнее отдельной молекулы, а уж мицелла с солюбилизатором еще ближе по свойствам к малой капле. Таким образом, важным моментом термодинамической теории солюбилизации становится то, что стандартное сродство солюбилизации включает в себя капиллярную разность давлений. В процессе формулировки теории были учтены в равной степени термодинамические формализмы, основанные на использовании как мольной доли, так и концентрации веществ.

Кроме того, мы рассмотрели в общем виде задачу о влиянии солюбилизации на величину ККМ. Конкретный анализ коснулся случаев солюбилизации из насыщенных и ненасыщенных растворов, но окончательный вывод общий: солюбилизация всегда понижает ККМ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00641).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Русанов А.И.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб.: Химия, 1992.
2. *Rusanov A.I.* Micellization in Surfactant Solutions. Chemistry Reviews. ed. by Vol'pin M.E. Vol. 22. Part 1. Reading: Harwood Academic Publishers, 1996. ISBN 90-5702-297-4.
3. *Русанов А.И., Щёкин А.К.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ, 2-е изд., доп. СПб.: Лань, 2016.
4. *Høiland H., Blokhuis A.M.* // Handbook of Surface and Colloid Chemistry. 3rd ed. / Ed. by Birdi R.S. New York: Taylor & Francis, 2009. P. 379.
5. *Shinoda K., Hutchinson E.* // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. P. 577.
6. *Кунн Ф.М., Русанов А.И.* // Теор. мат. физ. 1970. Т. 2. С. 265.
7. *Ekwall P., Stenius P.* // Surface Chemistry and Colloids. Phys. Chem. Series Two / Ed. by Kerker M. Butterworths: London, 1975. V. 7. P. 215.
8. *Rusanov A.I.* // Langmuir. 2014. V. 30. P. 14443.
9. *Русанов А.И.* // Коллоид. журн. 2016. Т. 78. С. 358.
10. *Русанов А.И.* // Коллоид. журн. 2016. Т. 78. С. 613.
11. *Hayase K., Hayano S.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1977. V. 50. P. 83.
12. *Edwards D.A., Luthy R.G., Liu Z.* // Environ. Sci. Technol. 1991. V. 25. P. 127.
13. *Задьмова Н.М., Иванова Н.И.* // Коллоид. журн. 2013. Т. 75. С. 179.
14. *Наумова К.А., Дементьева О.В., Зайцева А.В., Рудой В.М.* // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 478.

15. *Shirahama K., Kashiwabara T.* // J. Colloid Interface Sci. 1971. V. 36. P. 65.
16. *Русанов А.И.* // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 767.
17. *Русанов А.И.* // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. С. 66.
18. *Русанов А.И.* // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. С. 75.
19. *Ван-дер-Ваальс И.Д., Констамм Ф.* Курс термостатики. М.: ОНТИ, 1936.
20. *Сторонкин А.В.* Термодинамика гетерогенных систем. Т. 1, 2. Л.: Изд. Ленингр. ун-та, 1967, 1969.
21. *Кунн Ф.М.* Статистическая физика и термодинамика. М.: Наука, 1981.
22. *Eicke H.-F.* // Micelles. Topics in Current Chemistry. Berlin: Springer, 1980. V. 87. P. 85.
23. *Lindman B., Wénnerström H.* // Micelles. Topics in Current Chemistry. Berlin: Springer, 1980. V. 87. P. 1.
24. *Eicke H.-F., Christen H.* // Helv. Chim. Acta. 1978. V. 61. P. 2258.
25. *Rusanov A.I.* // Langmuir. 2014. V. 30. P. 14443.
26. *Русанов А.И.* // Коллоид. журн. 2016. Т. 78. С. 358.
27. *Русанов А.И.* // Коллоид. журн. 2016. Т. 78. С. 613.
28. *Русанов А.И.* // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. С. 463.
29. *Русанов А.И.* // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. № 5. С. 604.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ИСПАРЕНИЯ ПОДВЕШЕННЫХ КАПЕЛЬ ВОДЫ

© 2021 г. В. И. Терехов¹, Н. Е. Шишкин¹, *

¹Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН,
просп. Академика Лаврентьева, 1, Новосибирск, 6300906, Россия

*e-mail: shishkin@itp.nsc.ru

Поступила в редакцию 07.05.2020 г.

После доработки 03.06.2020 г.

Принята к публикации 10.06.2020 г.

Представлены результаты экспериментального исследования скорости испарения подвешенных капель как чистой воды, так и содержащей ≈ 1.5 мас. % поверхностно-активного вещества – додецилсульфата натрия. Испарение происходило в конвективном потоке сухого воздуха при вариации его скорости в диапазоне $U_0 = 1–5$ м/с и температуры $T_0 = 20–80^\circ\text{C}$. Плотность потока массы с поверхности капель при наличии поверхностно-активного вещества была в 2–3 раза меньше по сравнению с чистой водой. Для капель, обтекаемых потоком сухого воздуха, изменение их диаметра можно описать комплексом критериев подобия и построить обобщенную линейную эмпирическую зависимость скорости испарения от термодинамических параметров.

DOI: 10.31857/S002329122006018X

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к процессам испарения жидких пленок и капель, содержащих поверхностно-активное вещество (ПАВ), вызван возможностью изменять с его помощью условия на межфазной границе и, таким образом, воздействовать на теплообмен.

К настоящему времени опубликовано большое число как экспериментальных, так и расчетных работ, посвященных изучению влияния ПАВ на процессы теплообмена в различных условиях. Так, в стекающих пленках жидкости эффекты воздействия ПАВ могут быть различными, начиная с сильной интенсификации теплообмена [1], до отсутствия влияния или даже подавления этого процесса [2]. Объясняется это взаимным влиянием большого числа факторов, таких как поверхностное натяжение и его зависимость от температуры, растворимость ПАВ в жидкости, его концентрация и др.

Еще более сложная картина наблюдается при кипении больших объемов жидкости, содержащей ПАВ [3–5]. Эффекты интенсификации теплообмена могут быть значительными и достигать порядка величины, однако обобщить экспериментальные данные не представляется возможным в силу многофакторности процесса и отсутствия полной и достоверной информации о механизмах обменных процессов. Тем не менее, в

последнее время получили развитие работы по активному управлению процессом кипения таких жидкостей путем электростатической адсорбции/десорбции ионогенных ПАВ на заряженной межфазной поверхности жидкость/твердое тело [4]. Имеются и иные возможности воздействия на теплообмен путем модификации поверхностей нагрева с учетом особенностей конкретных ПАВ.

Самостоятельный интерес представляет изучение процесса кипения одиночных капель, содержащих ПАВ, на нагретых поверхностях [6]. Эта задача имеет непосредственное отношение к проблеме интенсификации теплообмена при охлаждении поверхностей с помощью спреев, привлекающей в последнее время большое внимание [7, 8]. Кроме указанных факторов большое влияние в этом случае оказывает поведение угла смачивания, величина которого сильно зависит от свойств и концентрации ПАВ [9, 10] и поверхностного натяжения, знание которого принципиально важно при решении данной задачи. Экспериментальному и теоретическому определению величины поверхностного натяжения посвящено большое число исследований применительно как к коллоидным растворам [11], так и к каплям при наличии ПАВ [12, 13]. Снижение поверхностного натяжения приводит к существенной деформации капли и более раннему ее распа-

ду [14], а также к генерации вихревых структур внутри капли [15].

Существенное влияние добавки ПАВ могут оказывать на процессы адсорбции. Об этом свидетельствуют экспериментальные данные [16] по неизотермической адсорбции паров воды бромидом лития при наличии малых добавок ПАВ. В работе [17] численно изучался механизм интенсификации адсорбции водяного пара на бромиде лития с учетом большого спектра воздействующих факторов. По мнению авторов, одним из определяющих является эффект Марангони, хотя этот механизм до конца не выяснен.

Большое влияние на процесс тепломассопереноса на межфазной границе газ–жидкость при наличии ПАВ может оказывать также уровень внешней турбулентности газовой фазы, о чем свидетельствуют данные экспериментальной работы [18]. Кроме того, по данным [19, 20] материал поверхности и степень ее шероховатости могут внести заметные изменения в величину угла смачивания и соответственно в интенсивность обменных процессов между жидкостью и стенкой.

Определяющий вклад в энергообмен на межфазной границе дают процессы испарения жидкости. Поэтому их интенсификация играет ключевую роль в повышении эффективности большого числа энерготехнологических процессов и стимулирует тем самым более глубокие исследования.

Эффект снижения скорости испарения слоя воды, покрытого пленками различных ПАВ, обнаружен давно [21, 22]. Теория этого явления была впервые предложена в работе [21], где полагалось, что наличие монослоя ПАВ на поверхности воды создает дополнительное сопротивление испарению воды. В дальнейшем модель монослоя совершенствовалась с учетом двух стадий процесса испарения: преодоление слоя молекулами воды и ее последующего испарения [23, 24].

В то же время, в литературе имеются данные, свидетельствующие о противоположном эффекте воздействия ПАВ на интенсивность испарения. Так, по данным работы [11] для капель воды при добавлении поливинилпирролидона скорость испарения возрастает, что вызвано изменением поверхностного натяжения.

Величина поверхностного натяжения может играть определяющую роль в процессе испарения как лежащих на поверхности, так и подвешенных капель. Ее значение зависит от многих факторов, таких как материал ПАВ и его концентрация, температура жидкой фазы и ее состав и др. Такой широкий спектр факторов, влияющих на поверхностное натяжение, может привести к сильному изменению скорости испарения капель как в сторону ее увеличения, так и уменьшения. Об этом

свидетельствуют полученные к настоящему времени экспериментальные данные [10, 25–28].

Несмотря на обширные исследования скорости испарения капель жидкостей, содержащих различные ПАВ, физика процесса во многом остается неясной. Можно отметить также отсутствие строгих моделей и теоретических подходов, что соответственно сдерживает создание физически обоснованных методов обобщения экспериментальных данных по скорости парообразования жидкостей сложного состава. Поэтому проведение новых систематических экспериментальных исследований и попытки их обобщения являются важным этапом в решении этой сложной проблемы.

Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию скорости испарения подвешенных капель жидкости, представляющей собой раствор анионного ПАВ, додецилсульфата натрия, в воде, при вариации параметров окружающего воздуха.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И УСЛОВИЯ ОПЫТОВ

Экспериментальное исследование испарения капель воды с ПАВ было проведено на установке, схематически показанной на рис. 1. Поток практически сухого воздуха с относительной влажностью менее 2% подавался со скоростью 1–5 м/с, степень турбулентности потока составляла примерно 5.5%, его температура изменялась в диапазоне 20–100°C. Чтобы компенсировать силу тяжести подвешенной капли и избежать ее срыва с нити, поток воздуха направлялся вертикально снизу вверх.

Жидкости с помощью шприца наносились на кончик асбестовой нити, размер которой не превышал 250 мкм, что существенно минимизировало приток тепла к объекту исследования, и по данным работы [30] он не превышал 8%. Начальный диаметр капли был равен примерно 2 мм. В качестве ПАВ служил, как уже сказано выше, додецилсульфат натрия ($C_{12}H_{25}OSO_3Na$), который относится к анионным ПАВ [30]. Он нетоксичен, используется в зубных пастах, пищевой промышленности и в моющих растворах, хороший смачиватель и пенообразователь. В экспериментах использовали раствор ПАВ в дистиллированной воде концентрацией 5×10^{-3} моль/л, что соответствовало 0.15 мас. %.

Измерения температуры поверхности капель как чистой воды, так и содержащей ПАВ, проведены с помощью тепловизионной камеры Thermo Tracer TH7102MV с неопределенностью 0.1°C. С использованием микротермографической насадки производились измерения размера (диаметра) капель с точностью около 0.07 мм и его изменение во времени. Это позволяло определять

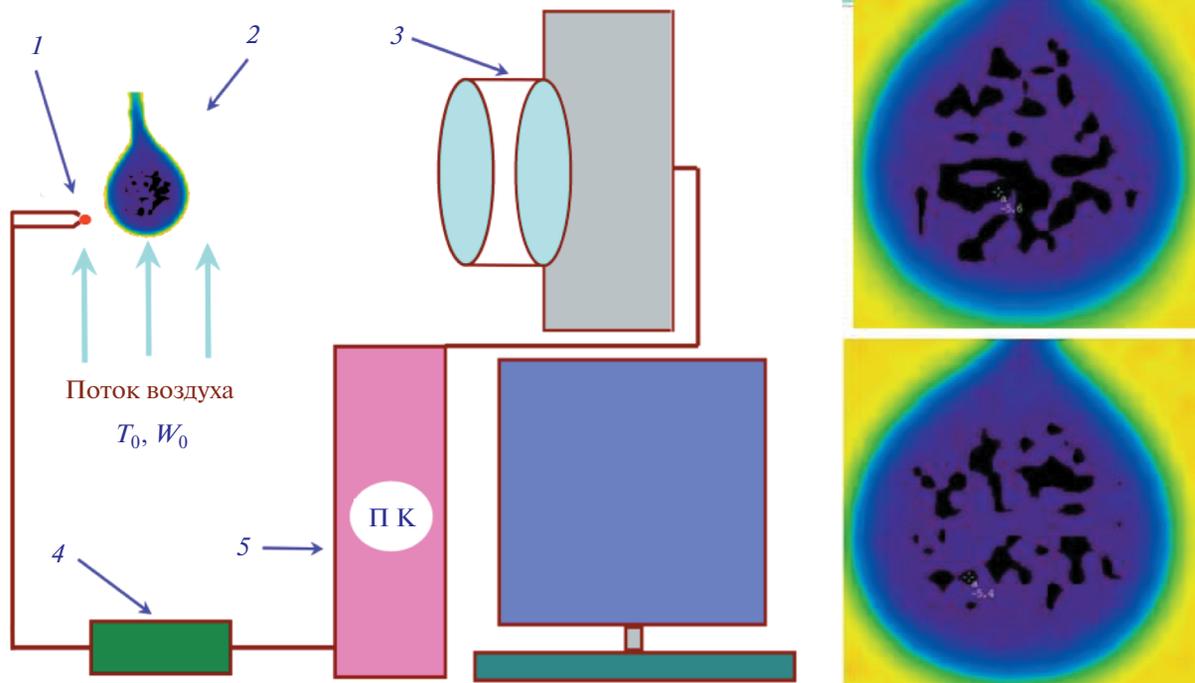


Рис. 1. Схема аэродинамической установки: 1 — термопара, 2 — подвешенная капля жидкости, 3 — тепловизор с микронасадкой, 4 — блок оцифровки и сбора сигналов термопары, 5 — персональный компьютер. Справа — вид капель.

изменение массы капли в ходе испарения, величины массовых и тепловых потоков, а также критериев конвективного теплообмена. Более подробное описание методики эксперимента и погрешностей измерения представлено в работах [31, 32].

2. ТЕМПЕРАТУРА ПОВЕРХНОСТИ ИСПАРЯЮЩИХСЯ КАПЕЛЬ

Измерения показали, что при испарении капель различных чистых жидкостей, а также при наличии в них ПАВ, температура на поверхности капель была неравномерной и не зависела от скорости обтекающей среды. Для каждого тепловизионного снимка строились гистограммы распределения температуры. Фиксировались значения минимальной, средней и максимальной температуры на поверхности капли. В работе анализировались минимальные значения температур поверхности капли.

Изменение во времени температуры поверхности испаряющихся капель чистой воды и содержащей ПАВ показано на рис. 2. При обтекании каплей воздухом комнатной температуры (рис. 2а) для каплей чистой воды температура поверхности быстро стабилизируется и сохраняется с течением времени вблизи значения, отвечающего режиму адиабатического испарения, когда подводимая конвекцией к капле теплота полно-

стью расходуется на фазовый переход. При наличии в капле додецилсульфата натрия ее температура в начальный период близка к температуре чистой жидкости, различие составляет порядка 1 градуса. По мере испарения капли с ПАВ температура ее поверхности монотонно возрастает и разница по сравнению с каплей чистой воды становится существенной. Можно предположить, что в процессе испарения капли концентрация ПАВ на поверхности возрастает, что приводит к замедлению испарения жидкости, и, как следствие, происходит подъем температуры.

Совершенно иначе ведет себя температура поверхности капли при обтекании ее воздухом повышенной температуры. Это видно на рис. 2б, где представлены результаты опытов при $T_0 \approx 76^\circ\text{C}$. В этом случае по истечении начального этапа охлаждения капли влияние ПАВ на распределение температуры поверхности практически исчезает, что может быть обусловлено разрушением адсорбционного слоя ПАВ по мере возрастания температуры жидкости.

3. ИНТЕНСИВНОСТЬ ИСПАРЕНИЯ КАПЕЛЬ ВОДЫ, СОДЕРЖАЩИХ ПАВ

Интенсивность испарения капли определялась по уменьшению с течением времени ее диаметра. На первом этапе изучалось испарение капель чистой воды. Результаты измерений, пред-

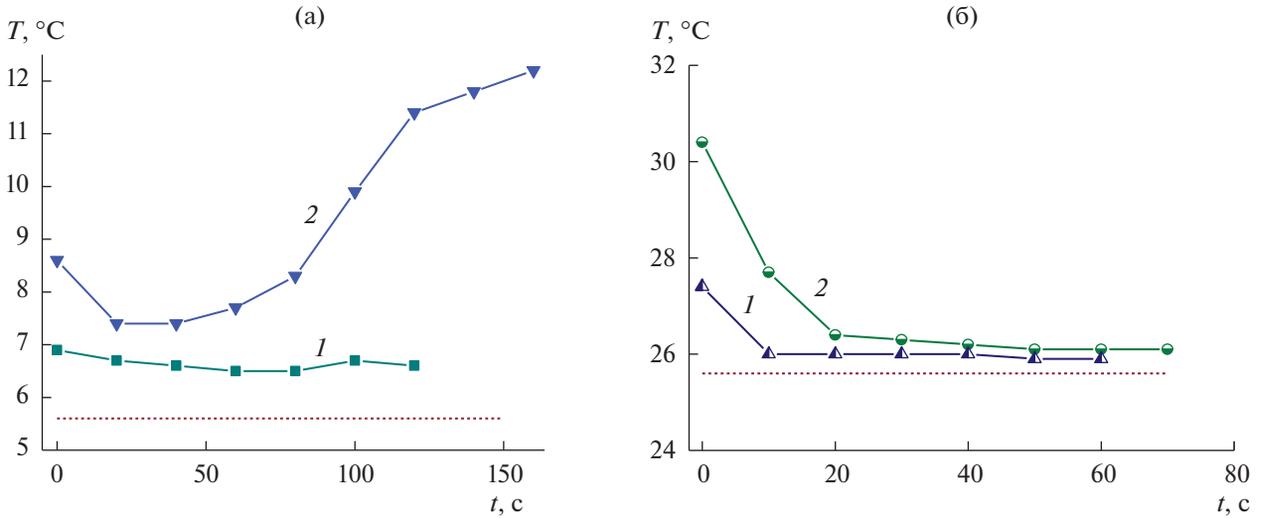


Рис. 2. Температура поверхности капли как функция времени ее испарения. (а) $T_0 = 19.8^\circ\text{C}$, $V_0 = 3.2$ м/с; (б) $T_0 = 76.4^\circ\text{C}$, $V_0 = 3.8$ м/с. 1 – Чистая вода, 2 – вода + 0.15 мас. % ПАВ. Пунктиром показана температура адиабатического испарения.

ставленные на рис. 3, можно условно разбить на две группы с сильно различающимися значениями температуры потока воздуха: низкой, $T_0 \approx 20^\circ\text{C}$, и высокой, $T_0 \approx 80^\circ\text{C}$. Видно, что различие в значениях начального диаметра и скорости потока (в исследованных диапазонах этих параметров) не так значительно сказывается, как температура обтекающего потока.

С увеличением температуры, как и следовало ожидать, скорость испарения возрастает. Аналогичная картина наблюдалась и для капель, содержащих ПАВ (рис. 4). В этом случае начальный

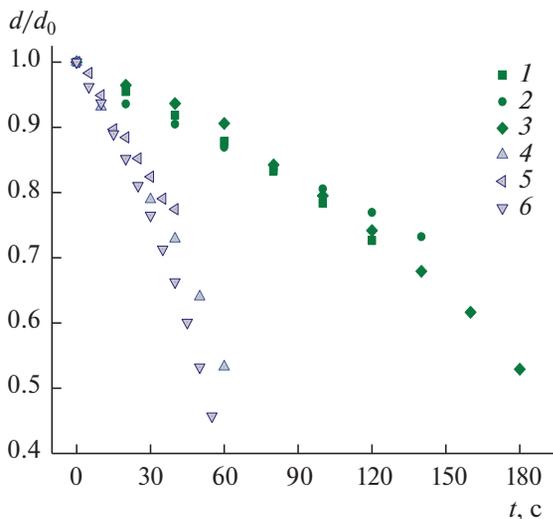


Рис. 3. Изменение во времени диаметра капель воды, испаряющихся при разной температуре воздуха. 1 – 3 – $T_0 = 19.8^\circ\text{C}$, $V_0 \approx 3.1, 3.2$ и 4.3 м/с; 4–6 – $T_0 \approx 80^\circ\text{C}$, $V_0 = 4.3$ м/с; $d_0 \sim 2.0$ – 2.3 мм.

размер капель и скорость обдувающего потока также вызвали незначительный по сравнению с температурой разброс экспериментальных данных.

Прямое сопоставление скорости испарения капель чистой воды и содержащей ПАВ дано на рис. 5 для практически идентичных условий проведения экспериментов. Можно отметить, что капли раствора ПАВ испаряются гораздо медленнее, и различие во времени испарения при данных условиях достигает двух раз.

Более наглядно о величине и характере скорости испарения капель можно судить по значению среднего по поверхности поперечного потока массы на межфазной границе. Эта величина

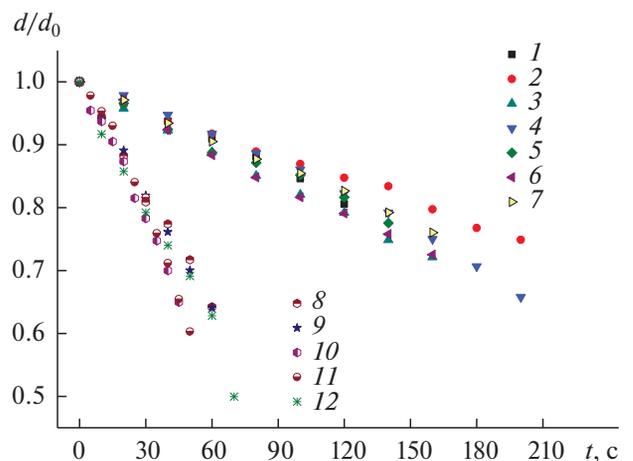


Рис. 4. Влияние начальных параметров на уменьшение во времени диаметра капель воды, содержащей ПАВ. 1–7 – $T_0 = 19.8^\circ\text{C}$, $d_0 \approx 2.0$ мм, $V_0 = 3.1$ – 4.2 м/с; 8–12 – $T_0 \approx 80^\circ\text{C}$, $d_0 \approx 1.9$ мм, $V_0 = 3.2$ – 4.5 м/с.

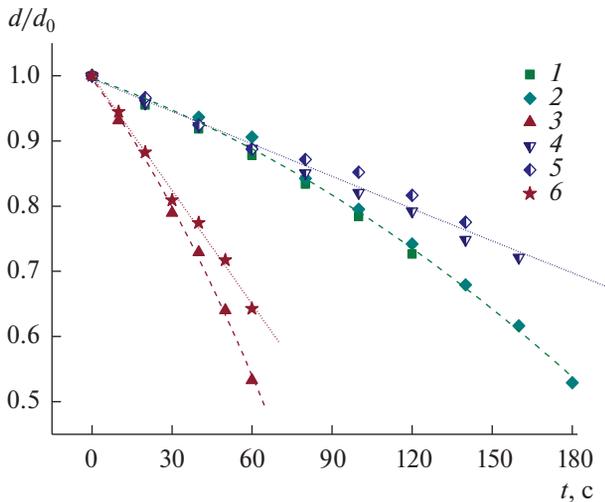


Рис. 5. Влияние ПАВ на уменьшение диаметра капель воды, испаряющихся при разной температуре воздуха: 1–3 – чистая вода, 4–6 – с добавлением ПАВ. $T_0 \approx 19.8^\circ\text{C}$ (1, 2, 4, 5) и $\approx 76^\circ\text{C}$ (3, 6); $d_0 \approx 2.0$ мм.

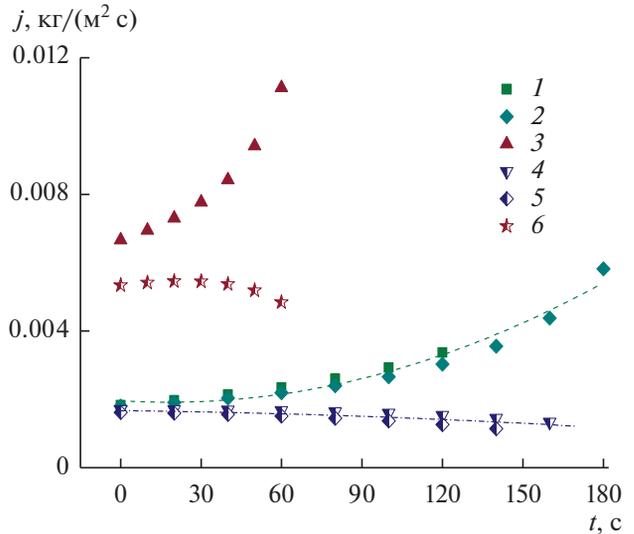


Рис. 6. Интенсивность испарения с поверхности капель чистой воды (1–3) и содержащей ПАВ (4–6). Обозначения соответствуют принятым на рис. 5.

определялась из измерений размера капли с последующим расчетом ее объема V и площади поверхности S . Плотность жидкости ρ рассчитывали исходя из измерений средней температуры капли. В итоге поперечный поток массы ($\text{кг}/(\text{м}^2 \text{ с})$) на межфазной границе определялся как

$$j = \frac{\rho dV}{S dt}.$$

По найденной величине j в дальнейшем рассчитывалась плотность теплового потока за счет испарения капли, а также известные критерии теории тепломассообмена.

Изменение интенсивности поперечного потока массы в процессе испарения капли демонстрирует рис. 6. Здесь сопоставлены экспериментальные данные для чистой воды, а также содержащей 0.15 мас. % ПАВ при двух заметно различающихся значениях температуры набегающего воздуха.

Отметим отличительные особенности поведения j при испарении капель воды в отсутствие и при наличии ПАВ.

Для капель чистой воды величина j значительно возрастает по мере испарения и уменьшения размера капли. Подобная картина поведения потока массы на испаряющейся поверхности отмечалась и ранее в работе [32]. Для капель с ПАВ величина j , наоборот, заметно снижается, что приводит к замедлению процесса испарения. Важно, что подобная тенденция наблюдается при различной температуре воздуха с той лишь разницей, что при высоких значениях температуры отличие в значениях j становится более ярко выраженным. Принципиальным является также и тот

факт, что поперечный поток вещества, несмотря на малое содержание в каплях ПАВ, значительно (в два и более раз) уменьшается по сравнению с испарением чистой воды. Это говорит о сильной блокировке испарения жидкости слоем ПАВ, концентрация которого быстро возрастает по мере уменьшения диаметра капли.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ИХ ОБОБЩЕНИЕ

Обобщение опытных данных по скорости испарения капель жидкости производилось с использованием методики, изложенной в работах [30, 32]. Если в процессе нагрева и испарении капли преобладает конвективный перенос теплоты, когда число Рейнольдса $Re \gg 0$, то из уравнения сохранения энергии на межфазной поверхности можно получить следующее соотношение:

$$\left(\frac{d}{d_0}\right)^{3/2} = 1 - A \frac{Re_0^{0.5} Fo}{Ku}, \quad (1)$$

где $Re_0 = U_0 d_0 / \nu$ – число Рейнольдса, $Fo = ta_0 / d_0^2$ – число Фурье, $Ku = r / [c_{pr}(T_0 - T_s)]$ – критерий фазового превращения Кутателадзе, r и c_{pr} – скрытая теплота парообразования и теплоемкость газа, а T_s и T_0 – температура парогазовой смеси на поверхности капли (линия насыщения) и в окружающем потоке воздуха соответственно. Для условий проведенных опытов число Рейнольдса изменялось в пределах $Re = 100-500$. Коэффициент A определяли путем аппроксимации результатов измерений в обобщенных координатах.

Результаты обобщения экспериментальных данных об испарении капель чистой воды в ука-

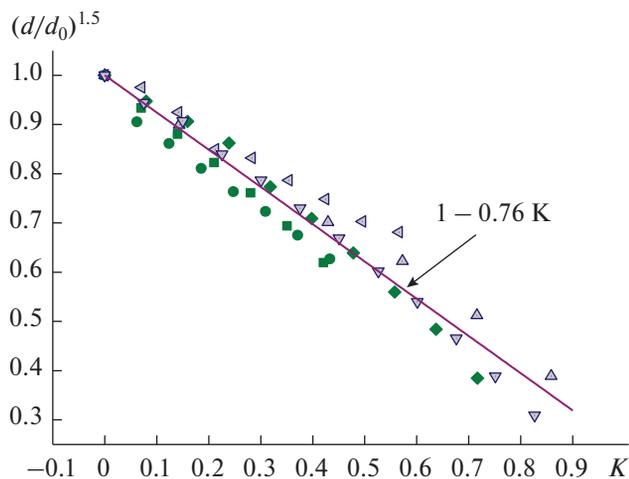


Рис. 7. Обобщение опытных данных по испарению капель воды. Условия экспериментов и их обозначения соответствуют данным рис. 3.

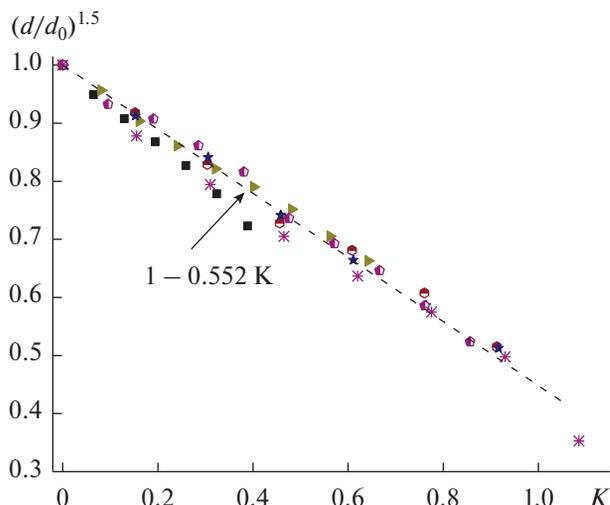


Рис. 8. Обобщение опытных данных по испарению капель воды, содержащей ПАВ. Обозначения соответствуют принятым на рис. 4.

занных координатах представлены на рис. 7. По оси абсцисс здесь отложен критериальный комплекс, следующий из правой части соотношения (1):

$$K = \frac{Re_0^{0.5} Fo}{Ku} \quad (2)$$

Видно, что данные, полученные при различном начальном размере капель, а также при вариациях скорости и температуры воздуха, могут быть обобщены и описаны линейным соотношением (1) с коэффициентом $A = 0.76$, близким к теоретическому значению.

Подобным образом ведут себя и капли, содержащие ПАВ. Этот вывод следует из данных рис. 8, где представлены результаты исследования испарения подвешенных капель, для которых первичные данные изображены на рис. 4. Все теплофизические свойства при расчете критериев, входящих в соотношение (2), принимались теми же, что и для чистой воды.

Можно отметить, что и в данном случае экспериментальные данные можно обобщить и описать линейной эмпирической зависимостью с той лишь разницей, что коэффициент пропорциональности в ней $A = 0.552$ заметно меньше, чем при испарении капель чистой воды. Это говорит о том, что небольшая добавка (0.15%) додецилсульфата натрия заметно снижает скорость испарения капель воды в потоке сухого воздуха.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное экспериментальное исследование показало, что при использовании в качестве ПАВ додецилсульфата натрия происходит значи-

тельное снижение интенсивности испарения подвешенных капель воды.

Температура поверхности капель, содержащих ПАВ, при обдуве воздухом комнатной температуры возрастает по сравнению с температурой капель чистой жидкости, что обусловлено ростом концентрации ПАВ по мере уменьшения объема капли в процессе испарения. По мере повышения температуры воздушного потока влияние ПАВ на температуру поверхности капли ослабляется.

Массообмен капель, находящихся в потоке сухого воздуха, можно описать критериальными зависимостями как в случае чистой воды, так и воды, содержащей ПАВ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИТ СО РАН по программе АААА-А17-117030310010-9.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shah B.H., Darby R.* // Int. J. Heat Mass Transfer. 1973. V. 16. P. 1889.
2. *He F., Li J., Wang J., Wang L., Wang L.* // Int. J. Heat Mass Transfer. 2015. V. 88. P. 406.
3. *Yang Y.M., Maa J.R.* // Chem. Eng. Res. Des. 2001. V. 79. P. 409.
4. *Cho H.J., Mizerak J.P., Wang E.N.* // Nat. Commun. 2015. V. 6. 8599.
5. *Elghanam R.I., El Fawal M.M., Aziz R.A., Skr M.H., Khalifa A.H.* // Ain Shams Eng. J. 2011. V. 2. P. 195.

6. *Qiao Y.M., Chandra S.* // Proc. R. Soc. London. A. 1997. V. 453. P. 673.
7. *Zhang W.-W., Li Y.-Y., Long W.-J., Cheng W.-L.* // Int. J. Heat Mass Transfer. 2018. V. 126B. P. 363.
8. *Liu N., Yu Z., Liang Y., Zhang H.* // Int. J. Heat Mass Transfer. 2019. V. 144. 118593.
9. *Gokhale S.J., Plawsky J.L., Wayner P.C.* // Langmuir. 2005. V. 21. P. 8188.
10. *Semenov S., Trybala A., Agogo H., Kovalchuk N., Ortega F., Rubio R.G., Starov V.M., Velarde M.G.* // Langmuir. 2013. V. 29. P. 10028.
11. *Chen R.-H., Phuoc T.X., Martello D.* // Int. J. Heat Mass Transfer. 2010. V. 53. P. 3677.
12. *Lunkenheimer K., Lind A., Jost M.* // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 7527.
13. *Aytouna M., Bartolo D., Wegdam G., Bonn D., Rafai S.* // Exp. Fluids. 2010. V. 48. P. 49.
14. *Stone H.A., Leal L.G.* // J. Fluid Mech. 1990. V. 220. P. 161.
15. *Saylor J.R., Grizzard N.K.* // Exp. Fluids. 2004. V. 36. P. 783.
16. *Накоряков В.Е., Буфетов Н.С., Дехтярь Р.А.* // ПМТФ. 2004. Т. 45. С. 156.
17. *Daiguji H., Hihara E., Saito T.* // Int. J. Heat Mass Transfer. 1997. V. 40. P. 1743.
18. *McKenna S.P., McGillis W.R.* // Int. J. Heat Mass Transfer. 2004. V. 47. P. 539.
19. *Svitova T., Hill R.M., Radke C.J.* // Colloids Surf. A. 2001. V. 183–185. P. 607.
20. *Doganci M.D., Sesli B., Uyar H., Erbil Y.* // J. Colloid Interface Sci. 2011. V. 362. P. 524.
21. *Langmuir I., Schaefer V.J.* // J. Franklin Inst. 1943. V. 235. P. 119.
22. *Bradley R.S.* // J. Colloid Sci. 1955. V. 10. Is. 6. P. 571.
23. *Дерягин Б.В., Баканов С.П., Кургин Ю.С.* // ДАН. 1960. Т. 135. С. 1417.
24. *Дерягин Б.В., Кургин Ю.С.* // ДАН. 1964. Т. 155. С. 644.
25. *Sadd P.A., Lamb J.A., Clift R.* // Chem. Eng. Sci. 1992. V. 47. P. 4415.
26. *Hashem M.A.* // Alexandria Eng. J. 2005. V. 44. P. 477.
27. *Mekasut L., Molinier J., Angelino H.* // Chem. Eng. Sci. 1978. V. 33. P. 821.
28. *Agogo H., Semenov S., Ortega F., Rubio R.G., Starov V.M., Velarde M.G.* // Prog. Colloid Polym. Sci. 2012. V. 139. P. 1.
29. *Бочкарева Е.М., Лей М.-К., Терехов В.В., Терехов В.И.* // Инж.-физ. журн. 2019. Т. 92. С. 2208.
30. Поверхностно-активные вещества и моющие средства. Справочник / Под ред. Абрамзона А.А. М.: Гиперокс, 1993.
31. *Терехов В.И., Терехов В.В., Шишкин Н.Е., Би К.Ч.* // Инж.-физ. журн. 2010. Т. 83. С. 829.
32. *Терехов В.И., Шишкин Н.Е.* // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. № 1. С. 51.

УДК 541.18

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ОЛИГОХИТОЗАНОВ

© 2021 г. О. Я. Урюпина^{1, *}, Е. К. Уродкова^{1, 2}, В. Е. Тихонов³,
Е. С. Жаворонок², И. Н. Сенчихин¹

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

²РТУ МИРЭА (ИТХТ им. М.В. Ломоносова),
просп. Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия

³Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, Москва, 119991 Россия

*e-mail: urupina635@mail.ru

Поступила в редакцию 19.06.2020 г.

После доработки 07.09.2020 г.

Принята к публикации 10.09.2020 г.

Изучен процесс формирования устойчивых дисперсий серебра с мономодальным распределением наночастиц по размеру в водных растворах олигохитозанов различной молекулярной массы. Выявлен характер взаимодействия олигохитозанов с ионами и наночастицами серебра. Спектральные исследования показали участие гидроксильных и аминогрупп олигохитозана в формировании и стабилизации водных дисперсий с наночастицами металла размером 45–90 нм, перспективных для биомедицинского применения.

DOI: 10.31857/S0023291221010146

ВВЕДЕНИЕ

Одним из активно развивающихся направлений современных исследований является синтез наночастиц (НЧ) благородных металлов в среде хитозана (ХТЗ) и его производных [1–6]. Хитозан – природный полиаминосахарид, обладающий уникальным комплексом физико-химических свойств, а также высокой антимикробной активностью и нетоксичностью по отношению к клеткам теплокровных.

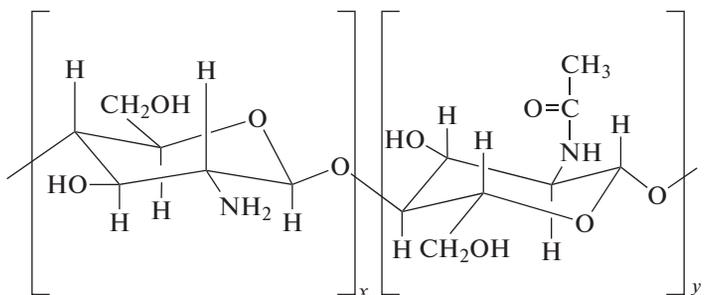
Ранее нами [7] была показана возможность синтеза в водных растворах высокомолекулярного ХТЗ ($M_w = 311 \pm 54$ кДа) относительно крупных (около 65 нм) серебряных НЧ с узким распределением по размеру. Частицы такого размера находят применение в медицине – в частности, в импульсной лазерной гипертермии [8–12]. Однако поскольку высокомолекулярный ХТЗ хорошо растворим лишь в кислых водных средах, в то время как восстановление ионов серебра происходит при $pH > 7$, формирование дисперсий серебра с достаточно узким распределением НЧ по размеру ограничивается диапазоном значений pH , соответствующим растворимости этого полимера.

Следует отметить, что в последние годы в исследованиях медицинского профиля значительное внимание уделяется олигохитозанам (ОХТ) – высшим олигомерам [13, 14] с M_w от 2 до 16 кДа. По сравнению с высокомолекулярными ХТЗ они

обладают рядом преимуществ, среди которых повышенная растворимость в воде, меньшая вязкость растворов, а также более высокая антимикробная активность [15]. Это может способствовать расширению оптимального диапазона условий получения нанодисперсий серебра. В связи с этим, в настоящей работе проведено исследование процесса формирования НЧ серебра с узким распределением по размеру в присутствии ОХТ. Для этого проведена серия экспериментов по определению таких оптимальных условий синтеза НЧ серебра в растворах ОХТ, при которых ионы Ag^+ уже начинают восстанавливаться, а ОХТ, выступающий в роли не только стабилизатора, но и восстановителя, еще не осаждается.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования были взяты олигохитозаны с разными значениями молекулярной массы и содержания остаточных ацетильных групп – степени ацетилирования (СА), приведенные в табл. 1: ОХТ-6/5, ОХТ-12/5 и ОХТ-12/24. В отличие от нативного хитозана ОХТ-12/24 остальные олигомеры представляли собой гидрохлориды. Все ОХТ синтезированы по методикам [16, 17] и соответствуют общей структурной формуле



где $x > y$.

$$K_v = \frac{\sigma}{\bar{X}} \times 100\%, \quad (1)$$

В качестве прекурсора был использован нитрат серебра (99.9%, Aldrich). Растворы для синтеза, за исключением растворов ОХТ, готовили в день синтеза при $22 \pm 2^\circ\text{C}$ в свежеперегнанном водном бидистилляте, деионизированном на установке Milli-Q Synthesis (Mullipore Corp., США) и имевшем удельное сопротивление 18.4 мОм/см. Растворы ОХТ готовили таким же образом за сутки до синтеза.

Синтез осуществляли следующим образом: в объем бидистиллята, указанный в табл. 2, при перемешивании вводили определенный объем раствора ОХТ. Реакционную смесь интенсивно перемешивали магнитной мешалкой, нагревали до 75°C в течение 10 мин и добавляли последовательно через определенные интервалы времени растворы азотнокислого серебра и углекислого натрия в количествах, также указанных в табл. 2. Время реакции варьировали от 50 мин для реакционной смеси с рН 6 до 15 мин для систем с рН 7.8–8.1. За это время первоначально бесцветный раствор приобретал желтую окраску, после чего постепенно становился красновато-коричневым.

Средний размер НЧ серебра в полученных дисперсиях определяли методом динамического рассеяния света (ДРС) на приборе Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания). Данные ДРС, полученные после предварительного термостатирования образцов при 25°C , усредняли по пяти последовательным циклам измерений, каждый из которых, в свою очередь, был результатом автоматической обработки 10–15 “прогонов”. Обработку результатов и расчет среднего диаметра НЧ проводили с помощью программного обеспечения прибора (Zetasizer Software 6.20). Коэффициент вариации K_v , характеризующий разброс НЧ по размерам, рассчитывали по формуле [18]

где σ – среднее квадратичное отклонение, \bar{X} – среднее арифметическое.

Показатель рН реакционных систем измеряли с помощью титратора МРТ-2, который является дополнительным модулем анализатора Zetasizer Nano ZS. Электрокинетический потенциал НЧ определяли с помощью того же прибора, используя метод МЗ-PALS. Обработку результатов проводили в программе Zetasizer Software 6.20.

ИК-спектры измеряли в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на спектрометре Nicolet 6700 (Thermo Fisher Scientific, США), используя кристалл ZnSe, в диапазоне волновых чисел $550\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} и усреднением 64 сканирований; эксперименты проводили на воздухе при 25°C . Для приготовления образцов в чашку Петри помещали необходимый объем нанодисперсии или раствора Na_2CO_3 и высушивали до постоянной массы (при анализе спектров учитывали возможное присутствие микропримесей воды, поглощающих на частотах 3500 и 1640 см^{-1}). Полученный осадок помещали на кристалл ZnSe, прижимали штатным прессом и проводили измерения. Спектры интерпретировали, используя литературные данные [19]; регистрируемый сигнал нормировали на интенсивность полос колебаний в области $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям С–Н (внутренний стандарт).

Спектры экстинкции нанодисперсий серебра в ультрафиолетовой и видимой областях спектра регистрировали с помощью спектрофотометра Evolution 300 (Thermo Electron Corp., США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез НЧ серебра в водных растворах ОХТ оказался более сложной задачей, чем в растворах высокомолекулярного ХТЗ [7]. На этапе обработки синтеза НЧ в растворах высокомолекулярного ХТЗ, при строгом контроле всех параметров воспроизводились все эксперименты, однако синтез в растворах гидрохлоридов ОХТ-6/5 и ОХТ-12/5 воспроизводился недостаточно хорошо. Так,

Таблица 1. Характеристики использованных олигохитозанов

Параметр	ОХТ- 6/5	ОХТ-12/5	ОХТ-12/24
M_w , кДа	6	12	12
СА, %	5	5	24

Таблица 2. Условия синтеза и зависимость среднего размера НЧ серебра, определенного методом ДРС, от соотношения компонентов в реакционной системе при использовании олигохитозана с разной молекулярной массой

Номер образца	Условия синтеза					Характеристики размера НЧ	
	объем раствора AgNO ₃ (0.17 мас. %), мл	объем раствора ОХТ (0.05 мас. %), мл	объем H ₂ O, мл	объем раствора Na ₂ CO ₃ (0.5 мас. %), мл	pH	диаметр d _n , нм	коэффициент вариации, %
ОХТ-6/5							
1	4	10	29.7	0.3	6.6	59	5.6
2	4	10	29.5	0.5	7.1	62	3.3
3	4	10	29.1	0.9	8.1	72	18.3
4	8	10	25.7	0.3	6.1	72	4.1
5	8	10	25.5	0.5	7.3	55	6.7
6	8	10	25.1	0.9	7.7	43	8.1
7	8	20	15.2	0.8	7.5	49	5.9
ОХТ-12/5							
8	4	10	29.7	0.3	7.0	107	4.7
9	4	10	29.5	0.5	7.2	65	6.6
10	4	10	29.1	0.9	7.6	70	8.1
11	8	10	25.7	0.3	7.0	61	5.0
12	8	10	25.5	0.5	7.2	65	6.9
13	8	10	25.1	0.9	8.0	59	4.5
14	8	20	15.2	0.8	7.6	56	6.4
ОХТ-12/24							
15	4	10	29.7	0.3	7.3	119	3.9
16	4	10	29.5	0.5	7.7	90	3.3
17	4	10	29.1	0.9	8.3	77	1.1
18	8	10	25.7	0.3	6.8	74	1.8
19	8	10	25.5	0.5	7.5	68	2.0
20	8	10	25.1	0.9	7.9	77	4.2
21	8	20	15.2	0.8	7.7	82	2.4

только в пяти–шести опытах из десяти был достигнут высокий выход НЧ с мономодальным распределением по размеру.

Для выяснения причин ограниченной воспроизводимости экспериментов были измерены ИК-фурье-спектры двух видов образцов: 1) исходных порошков ОХТ и 2) пленок, сформированных из растворов ОХТ, содержащих карбонат натрия, обеспечивающий требуемое значение pH при синтезе НЧ (рис. 1).

Ранее нами было показано [7], что при добавлении Na₂CO₃ в раствор высокомолекулярного ХТЗ на спектре не наблюдается значительных изменений по сравнению со спектром исходного раствора полимера. Однако при сравнении спектров порошка ОХТ-12/5 (рис. 1, кривая 1) и пленки из этого ОХТ, полученной в присутствии Na₂CO₃ (рис. 1, кривая 2), видны существенные

различия. В ИК-спектре второго образца, по сравнению со спектром исходного ОХТ, в области 1750–1200 см⁻¹ зафиксирован не только сдвиг полос амид I и амид II [19] в область более высоких частот (1623 → 1653 см⁻¹, 1521 → 1595 см⁻¹), но и появление новых, достаточно интенсивных широких полос поглощения при 1452 и 1362 см⁻¹. Кроме того, появляется новая полоса и в низкочастотной области спектра (с максимумом вблизи 835 см⁻¹), а также заметное плечо при 1732 см⁻¹ на полосе амида I, соответствующее валентным колебаниям неионизированной карбоксильной группы. Все эти данные указывают на взаимодействие протонированных групп гидрохлорида ОХТ с Na₂CO₃. С высокой долей вероятности можно предположить, что при добавлении в водный раствор ОХТ карбоната натрия происходит частичное отщепление хлористого водорода с образова-

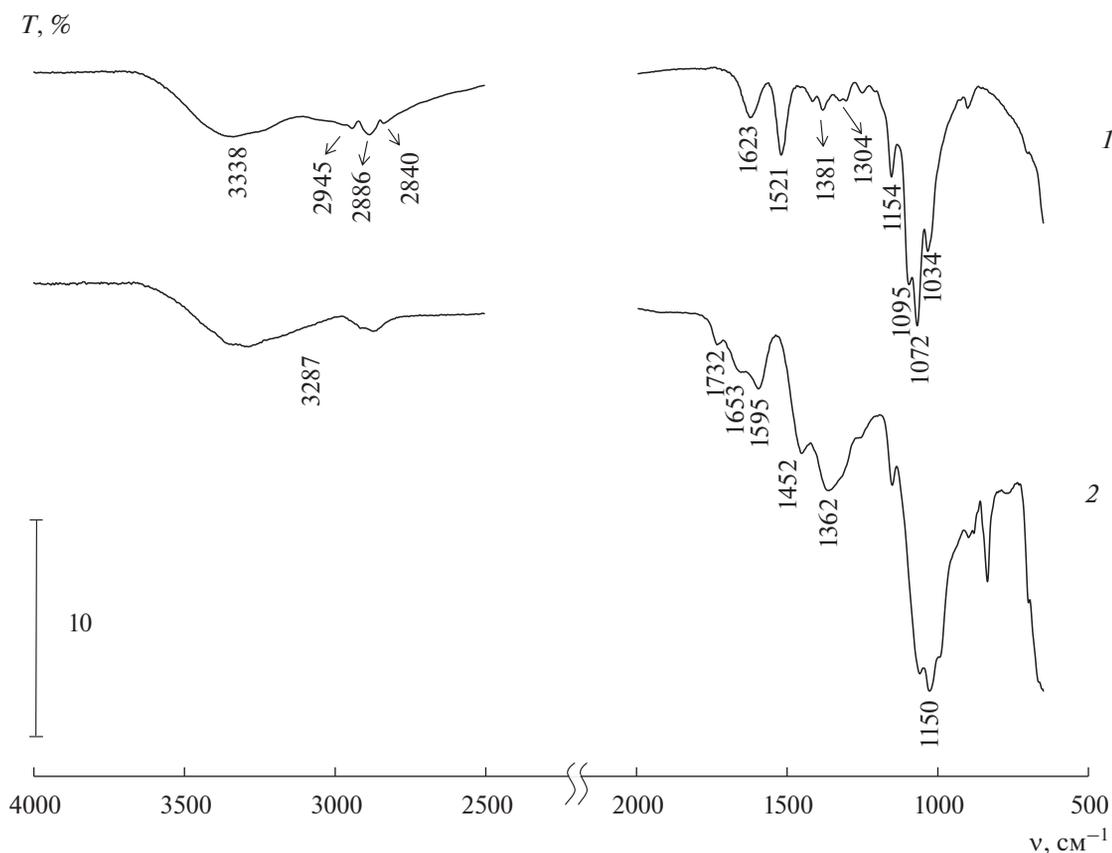
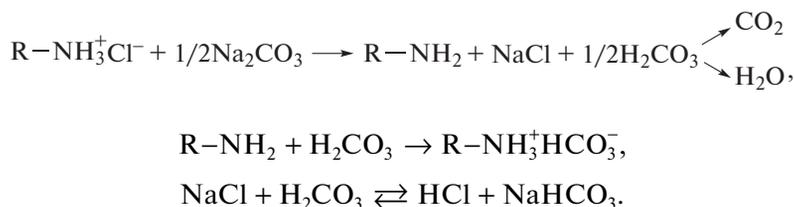


Рис. 1. Типичные ИК-спектры олигохитозанов: (1) порошок ОХТ-12/5, (2) образец, полученный из раствора ОХТ-12/5, содержащего Na₂CO₃.

нием свободного основания хитозана и неустойчивой угольной кислоты. Последняя может протонировать хитозан-основание с образованием гидрокарбоната хитозана. Находящиеся в рас-

творе ионы натрия также могут взаимодействовать с угольной кислотой, образуя гидрокарбонат натрия. Соответствующие реакции приведены ниже.



Именно эти соли проявляются в спектре образца ОХТ-Na₂CO₃, и именно их присутствие способно повлиять на результаты синтеза НЧ серебра в растворах гидрохлоридов ОХТ.

Для предотвращения появления таких соединений, а также во избежание образования нерастворимого карбоната серебра протокол синтеза, разработанный в [7] для случая высокомолекулярного ХТЗ, потребовал изменений. Если в ре-

акциях получения НЧ в растворах ХТЗ с M_w = 311 кДа карбонат натрия вводили сразу после раствора прекурсора, то в случае ОХТ был выдержан экспериментально подобранный десятиминутный интервал между добавлением в реакционную смесь азотнокислого серебра и Na₂CO₃, чтобы дать время для образования промежуточных комплексов Ag⁺ с функциональными группами молекулы ОХТ. В этих условиях воспроизводи-

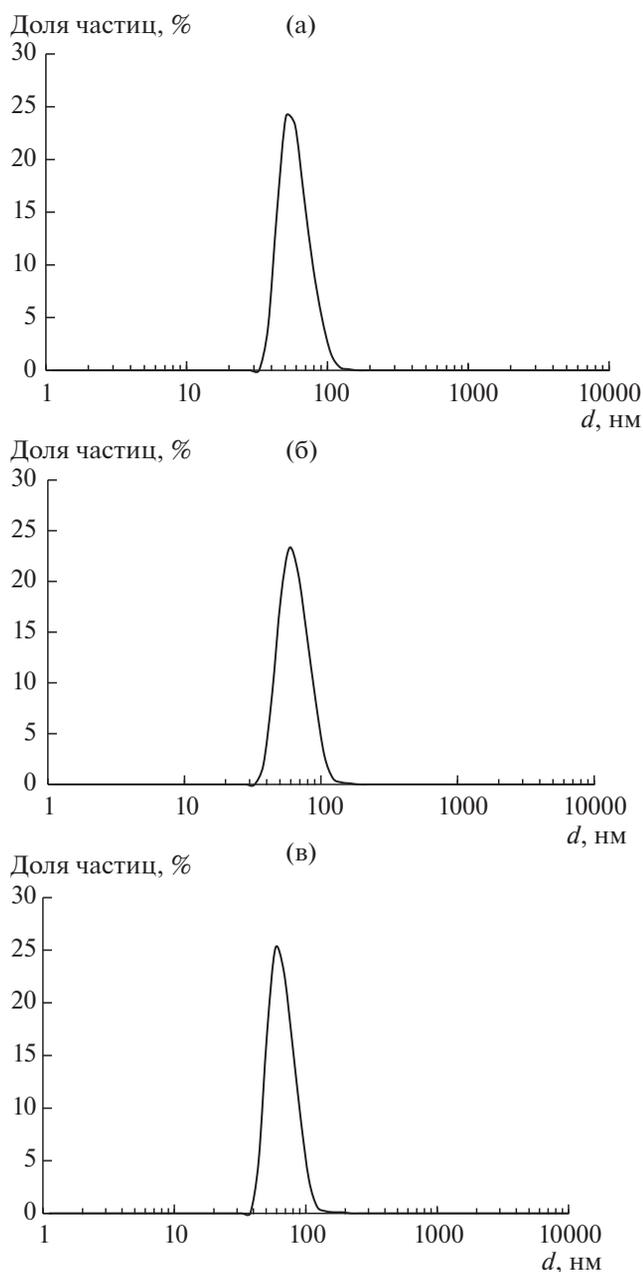


Рис. 2. Типичные распределения числа НЧ Ag по размеру в дисперсиях, синтезированных в растворах (а) ОХТ-6/5, (б) ОХТ-12/5 и (в) ОХТ-12/24, по данным ДРС.

лись все эксперименты по синтезу НЧ серебра в водной среде, содержащей ОХТ-12/5 или ОХТ-6/5.

Образование НЧ серебра в растворах ОХТ было подтверждено методом ДРС. При этом получены мономодальные распределения числа частиц по размеру (рис. 2). В пользу образования именно НЧ серебра свидетельствует также наличие на спектре экстинкции (рис. 3) пика с максимумом вблизи 425 нм, характерного для плазмонного резонанса НЧ этого металла [20–22]. Согласно ли-

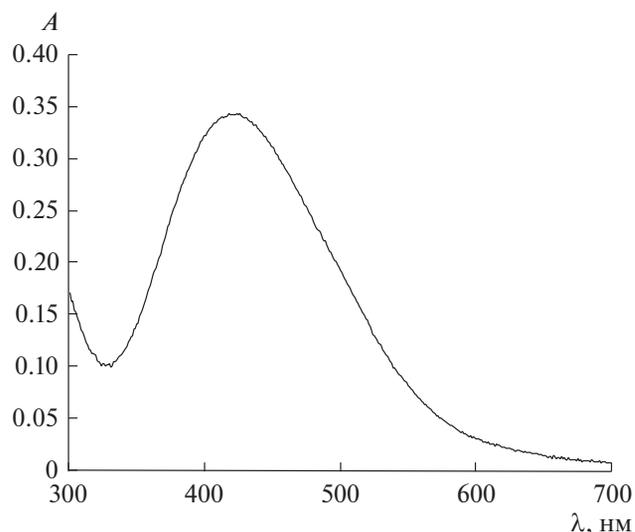


Рис. 3. Типичный спектр экстинкции дисперсии серебра, синтезированной в растворе ОХТ-6/5.

тературным данным [22, 23], наблюдаемый для полученной дисперсии максимум поглощения на длине волны $\lambda = 428$ нм соответствует плазмонному резонансу сферических НЧ Ag со средним диаметром d около 50 нм, что находится в соответствии с данными ДРС.

Результаты экспериментов, выполненных при разных соотношениях реагентов, представлены в табл. 2, в которой приведены среднечисловые диаметры d_n частиц и соответствующие коэффициенты вариации именно для таких размеров. Кроме того, при анализе полученных дисперсий учитывали и характер распределений по интенсивности и объему. Таким образом, достаточно узкие мономодальные распределения НЧ по всем трем указанным параметрам имели следующие дисперсии: в случае ОХТ-6/5 – №№ 2 и 4, в случае ОХТ-12/5 – №№ 11, 12 и 13, а в случае ОХТ-12/24 – все, кроме образца № 15. Относительно воспроизводимости экспериментов стоит упомянуть, что отклонения результатов разных опытов от среднего находятся в пределах 10–15%.

Важными характеристиками нанодисперсий серебра являются их стабильность, средний размер НЧ и их разброс по размерам. Анализируя результаты табл. 2, можно выделить области концентраций реагентов, отвечающие формированию стабильных (электрокинетический потенциал НЧ – не менее 30 мВ) коллоидных растворов, содержащих практически монодисперсные НЧ серебра требуемого размера (45–90 нм).

Следует отметить, что результаты, полученные с использованием разных образцов ОХТ, несколько различаются. Для систем с гидрохлоридом ОХТ-6/5 (табл. 2) в образцах с низким содержанием прекурсора (№№ 1–3) при увеличении

pH реакционной смеси от 6.6 до 8.1 наблюдается заметный рост d_n , от 59 до 72 нм. При этом образец № 2 (с 0.5 мл раствора Na_2CO_3) имеет самое узкое распределение НЧ по размеру – значение K_v , рассчитанного по формуле (1), составило всего 3.3%. Однако даже незначительное повышение pH реакционной системы (образец № 3) приводит к получению дисперсии с очень широким распределением НЧ по размерам: $K_v = 18.3\%$. При увеличении концентрации прекурсора в два раза (образцы №№ 4–6) при подобном варьировании pH реакционной смеси наблюдается обратная тенденция к уменьшению среднего размера частиц от 72 до 43 нм. В данных опытах минимальный K_v (4.1%) наблюдается для образца с самым низким значением pH; по мере роста pH значение K_v также возрастает (до 6.7 и 8.1%), но не столь сильно, как для образца № 3. Повышение содержания ОХТ в системе в 2 раза по сравнению с предыдущим опытом приводит к очень незначительному увеличению среднего размера НЧ.

При получении НЧ серебра в среде, содержащей гидрохлорид ОХТ-12/5, наблюдаются две явно выраженные тенденции (табл. 2). Средний размер синтезируемых частиц уменьшается как при увеличении концентрации прекурсора, так и с ростом pH реакционной среды. При этом в случае образца с низким содержанием азотнокислого серебра и низким pH наблюдается самый большой средний размер частиц (107 нм), в то же время значения d_n НЧ в остальных образцах находятся в интервале 60–70 нм. Необходимо отметить, что уменьшение d_n при увеличении pH реакционной смеси имело место и в серии опытов с высокомолекулярным ХТЗ [7]. При этом повышение концентрации ОХТ в реакционной системе практически не влияет на размер НЧ (56 нм).

Для дисперсий серебра, получаемых в среде ОХТ-12/24 с большей степенью ацетилирования, но с той же молекулярной массой, что и у ОХТ-12/5, при наименьших концентрациях прекурсора с повышением pH реакционной среды наблюдается уменьшение среднего размера частиц: d_n равен 119, 90 и 77 нм (табл. 2). Аналогичная тенденция имела место и при использовании ОХТ-12/5: $d_n = 107, 65$ и 70 нм. Однако при повышении концентрации прекурсора в этих системах в два раза заметной зависимости размера частиц от pH реакционной смеси уже не наблюдалось ($d_n = 74, 68$ и 77 нм соответственно). Интересно, что увеличение концентрации этого ОХТ в реакционной смеси приводит, в отличие от двух предыдущих серий экспериментов, к заметному увеличению размеров НЧ (до 82 нм).

Таким образом, мономодальные распределения НЧ серебра в исследованных системах зафиксированы в достаточно узких диапазонах

концентраций реагентов. Дисперсии с наиболее узкими распределениями НЧ по размеру получены при мольном соотношении ОХТ : AgNO_3 : Na_2CO_3 , равном 1 : 48 : 29 в случае использования ОХТ-6/5 и 1 : 192 : 58 в случае ОХТ-12/5 и ОХТ-12/24 (образцы №№ 2, 12 и 19 соответственно). При этом нанодисперсии на основе ОХТ-12/24 характеризуются меньшими коэффициентами вариации, чем образцы на основе других ОХТ (табл. 2), и более высокими (по модулю) значениями электрокинетического потенциала. Так, в случае ОХТ-12/24 K_v составляет от 1 до 4%, тогда как для систем с ОХТ-12/5 и ОХТ-6/5 – от 4.5 до 8% и от 3.3 до 18% соответственно. Визуальные наблюдения показали, что нанодисперсии на основе ОХТ-12/24 устойчивы в течение не менее 6 месяцев, в то время как в некоторых образцах на основе гидрохлоридов ОХТ за это время образуется осадок.

Выявленные зависимости размера НЧ серебра и K_v от состава и pH реакционных систем, вероятно, связаны с молекулярной структурой (содержанием ацилированных аминогрупп) и надмолекулярной организацией ОХТ в растворах. В связи с этим нами были исследованы методом ДРС растворы двух образцов ОХТ с одинаковой молекулярной массой ($M_w = 12$ кДа) – ОХТ-12/5 и ОХТ-12/24. Концентрации этих растворов ОХТ и значения их pH соответствовали параметрам соответствующих дисперсий серебра. В результате были получены растворы с мономодальным распределением числа полимерных частиц по размеру (рис. 4).

Несмотря на то, что за последние десятилетия накоплен значительный объем экспериментальных и теоретических данных о свойствах растворов ХТЗ (см., например, [24–26]), вопросу о его надмолекулярной организации в растворах уделяется большое внимание [27]. Так, известно, что в разбавленных растворах высокомолекулярного ХТЗ его макромолекулы находятся в виде агрегатов, размеры и плотность упаковки которых зависят как от pH и ионной силы раствора, так и от степени деацетилирования полимера [28–32]. Вместе с тем, сведения о надмолекулярной организации олигомерных ХТЗ в растворах отсутствуют. Можно предположить, что регистрируемые методом ДРС рассеивающие свет частицы также представляют собой агрегаты макромолекул ОХТ.

Из приведенных на рис. 4 данных следует, что средний размер частиц в растворе ОХТ-12/24 (примерно 350 нм) существенно больше, чем в растворе ОХТ-12/5 (250–270 нм). Такое отличие, вероятно, связано с тем, что молекулы ОХТ-12/24, содержащие большее число достаточно объемных ацетильных групп, склонны к образованию более рыхлых агрегатов в растворе, чем молекулы ОХТ-12/5. При этом различие в размерах агрегатов хитозана и образующихся в его рас-

творе НЧ серебра может быть обусловлено изменением конформации молекул ОХТ в процессе синтеза НЧ.

Ранее [7] нами было показано, что при формировании нанодисперсий серебра в растворах высокомолекулярного ХТЗ этот полимер выполняет функции как восстановителя ионов серебра, так и стабилизатора образующихся НЧ. При этом главную роль играют амино- и гидроксильные группы высокомолекулярного ХТЗ. В настоящей работе, для выявления особенностей поведения ОХТ, были проведены аналогичные исследования методом ИК-спектроскопии.

На рис. 5 и 6 приведены спектры пленок, сформированных из растворов ОХТ-12/5 и ОХТ-12/24 (кривые 1) и из полученных в этих растворах нанодисперсий серебра (кривые 2). Видно, что спектры таких нанодисперсий значительно отличаются от спектров исходных ОХТ, причем изменение полос колебаний гидроксильных групп в спектрах обоих образцов практически одинаково. Так, на обеих кривых 2 составная полоса валентных колебаний гидроксильных и аминогрупп (согласно [19]) с максимумами при 3338 см^{-1} (ОХТ-12/5) и 3279 см^{-1} (ОХТ-12/24) становится менее интенсивной и сдвигается в сторо-

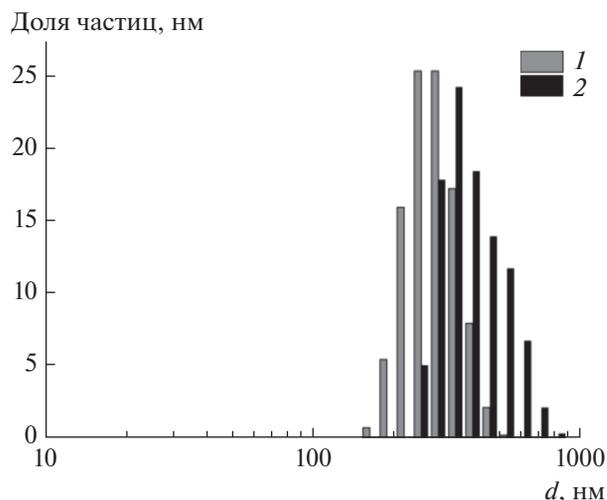


Рис. 4. Распределение числа частиц по размеру в разбавленных растворах ОХТ-12/5 (1) и ОХТ-12/24 (2).

ну больших значений длин волн. Интенсивность полос поглощений, относящихся к $\nu(\text{C}-\text{O})$ гидроксильных групп, также сильно уменьшается. Отношение интенсивностей полосы деформационных колебаний $\text{C}-\text{O}$ гидроксильных групп и

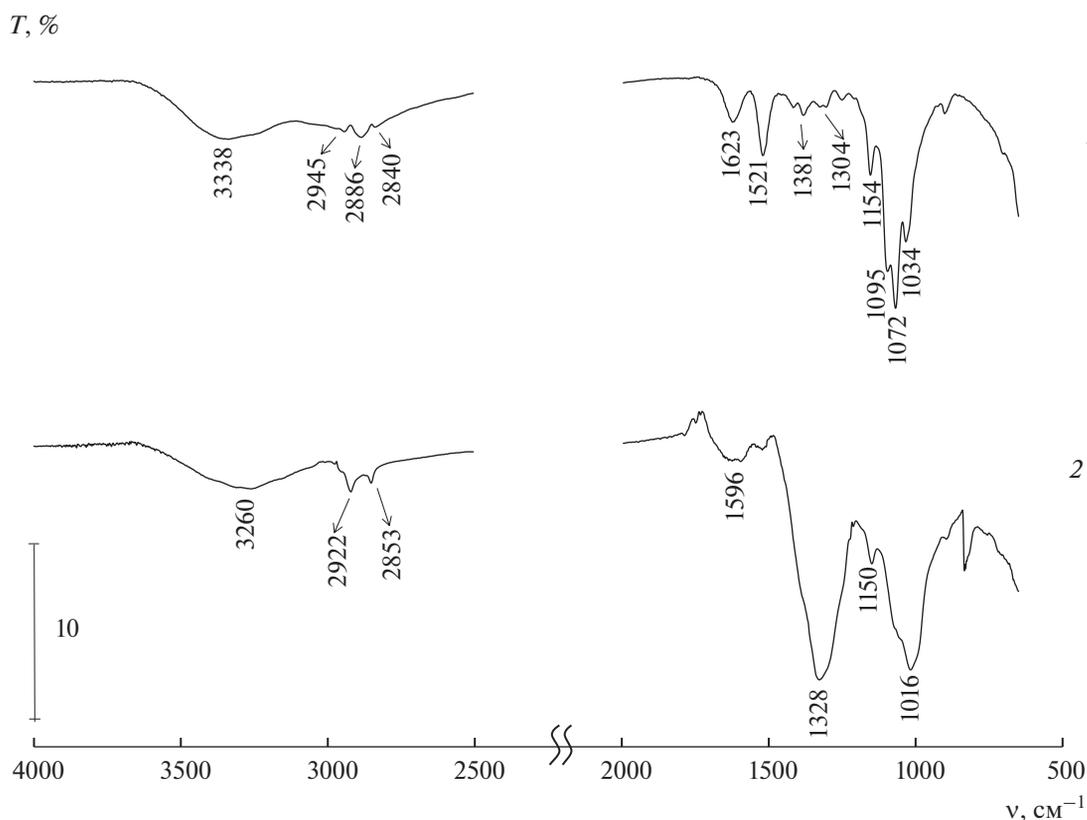


Рис. 5. ИК-фурье-спектры систем на основе ОХТ-12/5: 1 — спектр пленки из исходного раствора ОХТ-12/5, 2 — спектр пленки из нанодисперсии серебра в растворе ОХТ-12/5.

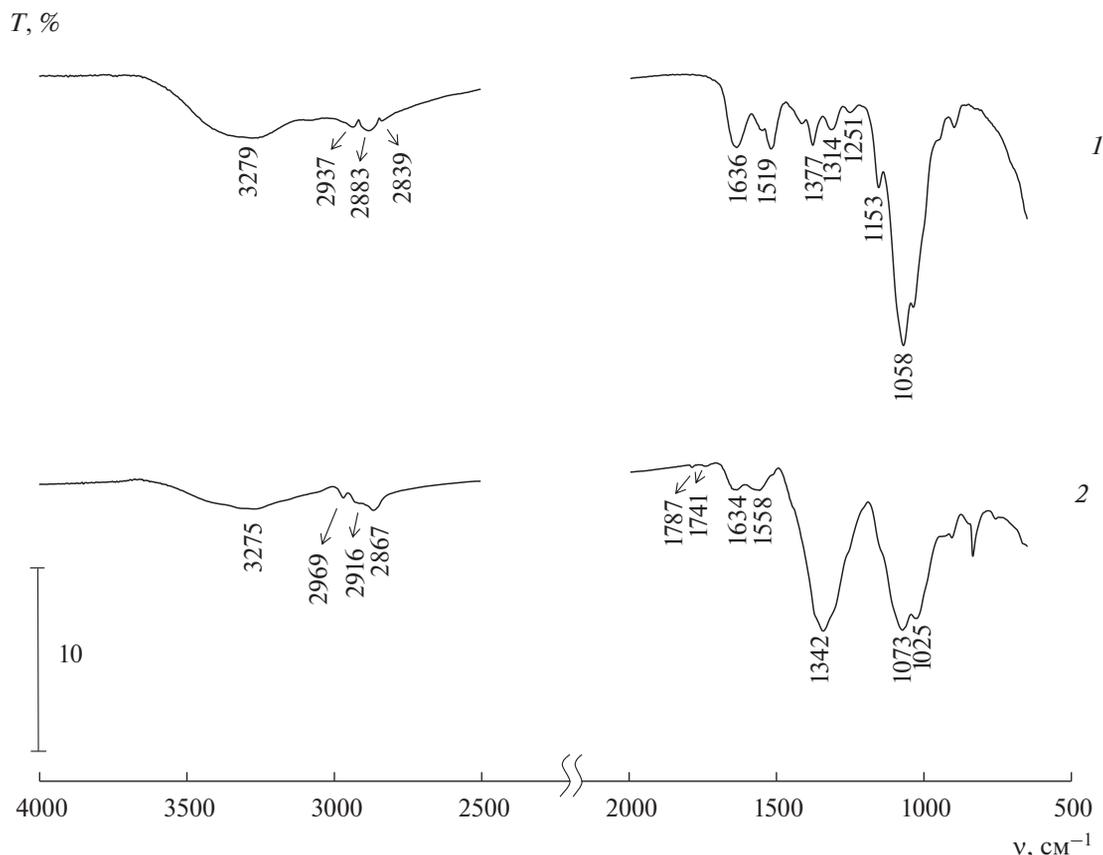


Рис. 6. ИК-фурье-спектры систем на основе ОХТ-12/24: 1 – спектр пленки из исходного раствора ОХТ-12/24, 2 – спектр пленки нанодисперсии серебра в растворе ОХТ-12/24.

полосы валентных колебаний С–Н (I_{1058}/I_{2867}), являющейся внутренним стандартом, в спектре ОХТ-12/5 равно 8.5, в спектре ОХТ-12/24 – 10, а в спектрах дисперсий серебра на их основе оно составляет соответственно 4.5 и 5.0. Другими словами, концентрация гидроксильных групп ОХТ в нанодисперсиях серебра становится примерно в два раза ниже, чем в исходном ОХТ. Это однозначно свидетельствует об участии ОН-групп обоих олигохитозанов в формировании НЧ.

Что касается проявлений колебаний амидных и аминных групп в спектрах, то здесь ситуация более сложная. В спектре гидрохлорида ОХТ присутствуют две полосы поглощения – при 1623 и 1521 см^{-1} . Необходимо помнить, что у этого ОХТ СА = 5%, т.е. амидных групп в молекуле очень мало. Если первая полоса однозначно относится к колебаниям С=О амидной группы [19], то вторая, более интенсивная, несомненно, является суммой колебаний NH аминных и амидных групп. В спектре системы НЧ–гидрохлорид ОХТ в этой области наблюдается лишь одна достаточно размытая полоса низкой интенсивности. Последнее обстоятельство свидетельствует не только об участии групп NH_2 в формировании НЧ серебра в

растворе ОХТ, но и о серьезных изменениях конфигурации ацетамидных групп в молекулах олигохитозана в процессе синтеза НЧ в его растворе.

В спектре исходного ОХТ-12/24 в области 1700–1500 см^{-1} также присутствуют полоса амид I (1635 см^{-1}) и сложная полоса с максимумом на 1519 см^{-1} и плечом при 1568 см^{-1} , которая относится к колебаниям как NH амидной группы, так и аминных групп ОХТ. В спектре дисперсии Ag, полученной с использованием ОХТ-12/24, в отличие от предыдущего образца, видны 2 четкие полосы поглощения, причем положение полосы, отвечающей колебаниям С=О амидной группы полимера, практически не изменяется (1635 \rightarrow 1634 см^{-1}). Плечо на полосе 1519 см^{-1} ОХТ становится максимумом полосы поглощения в случае дисперсии НЧ, а полоса 1519 см^{-1} исчезает. Подобные эффекты были отмечены нами ранее [7] и могут быть связаны с комплексообразованием между первичными аминогруппами ХТЗ и катионами серебра, а также с образованием ионных пар этими аминогруппами и анионами NO_3^- прекурсора. Так как СА данного ОХТ-12/24 составляет 24%, т.е. ацетамидных групп в молекуле ОХТ

много, то большая их часть остается практически в неизменной конфигурации.

Таким образом, согласно полученным результатам, в восстановлении ионов серебра из нитрата и стабилизации НЧ как в случае высокомолекулярного ХТЗ [7], так и в олигохитозанах, участвуют и аминогруппы, и гидроксильные группы молекул.

Проведенные эксперименты показали возможность синтеза достаточно крупных монодисперсных НЧ серебра. Предложен протокол, позволяющий получать (в определенных узких диапазонах значений pH и температуры) устойчивые дисперсии серебра с мономодальным распределением НЧ по размеру при их среднем размере от 45 до 90 нм.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны за возможность использования при проведении экспериментов оборудования ЦКП ИФХЭ РАН.

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. *Tiwari A.D., Mishra F.K., Arotiba O.A., Mamba B.B.* // Int. J. Biol. Macromol. 2011. V. 48. P. 682.
2. *Di Carlo G., Curulli A., Toro R.G.* // Langmuir. 2012. V. 28. P. 5471.
3. *Александрова В.А., Широкова Л.Н., Бондаренко Г.Н., Петросян А.С.* // Высокомолек. соед. А. 2013. Т. 55. С. 176.
4. *Широкова Л.Н., Александрова В.А.* // Докл. АН. 2015. Т. 464. С. 440.
5. *Wei D., Qian W.* // Colloids Surf. B. 2008. V. 62. P. 136.
6. *Чащин И.С., Григорьев Т.Е., Абрамчук С.С.* // Докл. АН. 2016. Т. 469. С. 437.
7. *Урюпина О.Я., Уродкова Е.К., Жаворонок Е.С., Высоцкий В.В., Сенчихин И.Н.* // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 263.
8. *Voca S.C., Potara M., Gabudean A.-M., Juhem A., Baldeck P.L., Astilean S.* // Cancer Lett. 2011. V. 311. P. 131.
9. *Nombona N., Maduray K., Antunes E., Karsten A., Nyokong T.* // J. Photochem. Photobiol. B. 2012. V. 107. P. 35.
10. *Дементьева О.В., Мальковский А.В., Филиппенко М.А., Рудой В.М.* // Коллоид. журн. 2008. Т. 70. С. 607.
11. *Дементьева О.В., Филиппенко М.А., Карцева М.Е., Рудой В.М.* // Коллоид. журн. 2009. Т. 71. С. 569.
12. *Карцева М.Е., Дементьева О.В., Филиппенко М.А., Рудой В.М.* // Коллоид. журн. 2011. Т. 73. С. 334.
13. *Тихонов В.Е.* // Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана. Материалы Девятой международной конференции, 2008. С. 42.
14. *Тихонов В.Е.* // Хитозан. Под ред. Скрябина К.Г., Михайлова С.Н., Варламова В.П. М.: Центр "Биоинженерия" РАН, 2013. С. 49.
15. *Хайруллин Р.З., Филиппова Ю.А., Шакирова Д.Р., Куликов С.Н.* // Инфекция и иммунитет. 2012. Т. 2. № 1–2. С. 335.
16. *Blagodatskikh I.V., Kulikov S.N., Vyshivannaya O.V., Bezrodnykh E.A., Tikhonov V.E.* // Biomacromolecules. 2017. V. 18. P. 1491.
17. *Kulikov S.N., Tikhonov V.E., Blagodatskikh I.V., Bezrodnykh E.A., Lopatin S.A., Kharullin R., Philippova Y.E., Abramchuk S.S.* // Carbohydr. Polym. 2012. V. 87. P. 545.
18. *Кириллов А.В., Глазунова Е.З.* Статистика. Часть 1. Общая теория статистики. Самара: Изд-во СГАУ, 2012.
19. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностранной литературы, 1963.
20. *Kerker M.* // J. Colloid Interface Sci. 1985. V. 105. P. 297.
21. *Ролдугин В.И.* // Успехи химии. 2000. Т. 69. С. 899.
22. *Paramelle D., Sadovoy A., Gorelik S., Free P., Hobley J., Fernig D.G.* // Analyst. 2014. V. 139. P. 4855.
23. *Kalenskii A.V., Zvekov A.A., Nikitin A.P., Anan'eva M.V., Aduiev B.P.* // Opt. Spectrosc. 2015. V. 118. P. 978.
24. *Philippova O.E., Korchagina E.V.* // Polymer Sci. A. 2012. 54. P. 552.
25. *Вихорева Г.А., Тюкова И.С.* // Хитозан. Под ред. Скрябина К.Г., Михайлова С.Н., Варламова В.П. М.: Центр "Биоинженерия" РАН, 2013. С. 162.
26. *Morris G.A., Castile J., Smith A., Adams G.G., Harding S.E.* // Carbohydr. Polym. 2009. V. 76. P. 616.
27. *Давыдова В.Н., Ермак И.М.* // Биофизика. 2018. Т. 63. С. 648.
28. *Апратина К.В.* Полимерные композиции на основе хитозана медико-биологического назначения. Дис. ... канд. хим. наук. Нижний Новгород: Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 2018.
29. *Anthonsen M.W., Vårum K.M., Hermansson A.M., Smidsrød O., Brant D.A.* // Carbohydr. Polym. 1994. V. 25. P. 13.
30. *Tsaih M.L., Chen R.H.* // J. App. Polym. Sci. 1999. V. 73. P. 2041.
31. *Popa-Nita S., Alcouffe P., Rochas C., David L., Domard A.* // Biomacromolecules. 2010. V. 11. P. 6.
32. *Korchagina E.V., Philippova O.E.* // Biomacromolecules. 2010. V. 11. P. 3457.

**К 100-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ
НИКОЛАЯ ВЛАДИМИРОВИЧА ЧУРАЕВА
(01.10.1920–04.02.2010)**



1 октября 2020 г. исполнилось 100 лет со дня рождения Николая Владимировича Чураева – выдающегося ученого в области науки о коллоидах и поверхностных явлениях, многолетнего редактора нашего журнала. Нет необходимости перечислять работы, которые принесли ему признание и уважение мирового научного сообщества, – они общеиз-

вестны. Мы же, кто с ним работал и непосредственно общался, вспоминаем Николая Владимировича как внимательного коллегу и руководителя, мудрого учителя, старшего товарища и друга. Таким он и остается в нашей памяти.

Редколлегия и редакция “Коллоидного журнала”

К 90-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ СТАНИСЛАВА САМУИЛОВИЧА ДУХИНА



2 февраля 2021 г. исполнилось 90 лет Станиславу Самуиловичу Духину, являющемуся одним из самых известных в мире ученых в области теории двойного электрического слоя и, шире, электроповерхностных явлений. Работы С.С. Духина, уже давно ставшие основополагающими для исследователей в этой области, в настоящее время приобрели новое звучание в связи с развитием ряда новых направлений, таких как, например, нанофлюидика.

Для “Коллоидного журнала” юбилей Станислава Самуиловича дорог еще и тем, что он в течение многих лет состоял в его редколлегии и до сих пор является членом международного консультативного совета.

Сердечно поздравляя Станислава Самуиловича с днем рождения, желаем ему здоровья и долгих лет жизни!

Редколлегия и редакция “Коллоидного журнала”