

СОДЕРЖАНИЕ

Том 83, номер 2, 2021

ОБЗОР

Мезоморфизм дисперсий оксида графена <i>А. С. Сонин, Н. А. Чурочкина, А. В. Казначеев, А. В. Голованов</i>	127
Адсорбция природных 3-фенилпропеновых кислот на поверхности высокодисперсного оксида алюминия <i>В. Н. Барвинченко, Н. А. Липковская</i>	150
Структурные превращения в магнитных эмульсиях при их взаимодействии с переменным электрическим полем <i>Е. С. Бекетова, О. А. Нечаева, В. Д. Мкртчян, А. Р. Закирян, Ю. И. Диканский</i>	157
Адсорбция катехоламинов на поверхности нанокристаллического диоксида титана <i>Н. Н. Власова, О. В. Маркитан</i>	171
Поверхностные свойства растворов дикатионных имидазолиевых ПАВ с короткими мостиковыми фрагментами <i>А. А. Котенко, С. Л. Хилько</i>	179
Термодинамическое исследование солюбилизации краунзамещенного фталоцианината магния в водных растворах катионных ПАВ <i>Т. Г. Мовчан, А. И. Русанов, Е. В. Плотникова</i>	187
Инкапсулирование масляных фаз различного состава в оболочку из наночастиц природного гидротермального кремнезема и полиэлектролитных слоев <i>К. В. Паламарчук, Т. В. Букреева, И. В. Калашникова, В. Н. Зеленков, В. В. Потапов</i>	197
К теории мономеризации фталоцианинов в водных растворах ПАВ <i>А. И. Русанов</i>	205
Опτικο-акустический метод для анализа пространственной неоднородности экстинкции света и ее изменения со временем в разбавленных магнитных жидкостях <i>Ю. Г. Соколовская, Н. Б. Подымова, А. А. Карабутов</i>	214
Модификация мультлипосомальных наноконтейнеров альбумином как способ повышения их устойчивости к ферментативному гидролизу <i>А. В. Сыбачин, Д. А. Степанова</i>	222
Особенности физико-химических свойств поверхности дисперсного льда <i>В. И. Федосеева, Н. Ф. Федосеев, М. П. Бурнашева</i>	230
Единый подход к расклинивающему давлению в жидких и паровых прослойках в рамках метода функционала плотности <i>А. К. Щёкин, Л. А. Гостева, Т. С. Лебедева, Д. В. Татьяненко</i>	235
Стабилизация мезопористой структуры полиэтилентерефталата, деформированного по механизму крейзинга <i>Л. М. Ярышева, А. К. Беркович, А. Ю. Ярышева, М. С. Аржаков, О. В. Аржакова, А. Л. Вольнский</i>	242

УДК 532.783

МЕЗОМОРФИЗМ ДИСПЕРСИЙ ОКСИДА ГРАФЕНА

© 2021 г. А. С. Сонин¹, Н. А. Чурочкина¹, А. В. Казначеев¹, А. В. Голованов¹, *¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, Москва, 117813 Россия

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

Поступила в редакцию 24.07.2020 г.

После доработки 27.08.2020 г.

Принята к публикации 11.09.2020 г.

Рассмотрено современное состояние исследований жидкокристаллических дисперсий оксида графена. Описаны способы получения оксида графена, его структура и основные свойства. Рассмотрены основные мезофазы дисперсий оксида графена и их физико-химические свойства. Описаны физические свойства дисперсий оксида графена (в частности, реологические и диэлектрические) и влияние на них магнитного и электрического полей.

DOI: 10.31857/S0023291221020105

ВВЕДЕНИЕ

Разработка способов получения графена и его производных, исследование их уникальных электромагнитных, электронных, термических, оптических и сорбционных свойств и использование их в различных областях новой техники породили настоящий бум во многих областях химии, физики, биологии и даже медицины. Не остались в стороне и физикохимики, которые изучают жидкие кристаллы, — оказалось, что дисперсии графена и его производные проявляют жидкокристаллические свойства. Они естественно вписались в раздел, именуемый минеральными жидкими кристаллами. Под таким названием собраны водные и неводные дисперсии неорганических (часто минеральных) анизотропных нано- и микрокристалликов. Согласно классификации жидких кристаллов, это — лиотропные неорганические жидкие кристаллы. Они характеризуются большим разнообразием свойств и структур, а подчас, и уникальными физическими характеристиками [1–9].

Нематическую фазу в дисперсии графена в хлорсульфоновой кислоте обнаружила группа ученых из США и Израиля [10] в 2010 г. После этого начались поиски мезофаз в дисперсиях производных графена. Наиболее интересным оказались мезофазы, найденные в дисперсиях оксида графена (GO). Сейчас эти мезофазы интенсивно изучаются во многих институтах и университетах (см., например, [11–15]). Дисперсии GO не только представляют чисто научный интерес, но имеют и многочисленные практические применения. Прежде всего, с помощью дисперсий

графена и его производных удалось получить широкий спектр сильно упорядоченных структур, включая пленки, волокна, мембраны и мезоскопические структуры (см., например, [14, 16–18]).

Этот обзор посвящен современному состоянию исследований жидкокристаллических дисперсий GO. Будут подробно рассмотрены методы получения мезофаз, их строение, фазовые переходы, основные физико-химические и физические свойства, в том числе, в присутствии механических, электрических и магнитных полей.

ОКСИД ГРАФЕНА

В литературе описаны многие способы получения GO [19]. Наиболее распространенной считается методика синтеза, предложенная Хаммерсом и Оффеманом [20] еще в 1958 г. Они разработали метод окисления графита смесью перманганата калия, нитрита натрия и концентрированной серной кислоты. Хотя в качестве окислителя обычно используется перманганат калия, активным веществом, на самом деле, является гептаоксид димарганца, Mn_2O_7 , который образуется в ходе реакции. Поскольку окисление завершается через два часа при температуре ниже $45^\circ C$, этот метод стал широко использоваться для получения GO, особенно, после того, как в 2004 г. был разработан метод механического отшелушивания (отслаивания) графена от графита. Естественно, что метод Хаммерса сейчас серьезно модернизирован (см. подробнее ниже).

С самого начала было ясно, что структура GO должна быть похожей на структуру графена. Но его точная химическая структура была предметом

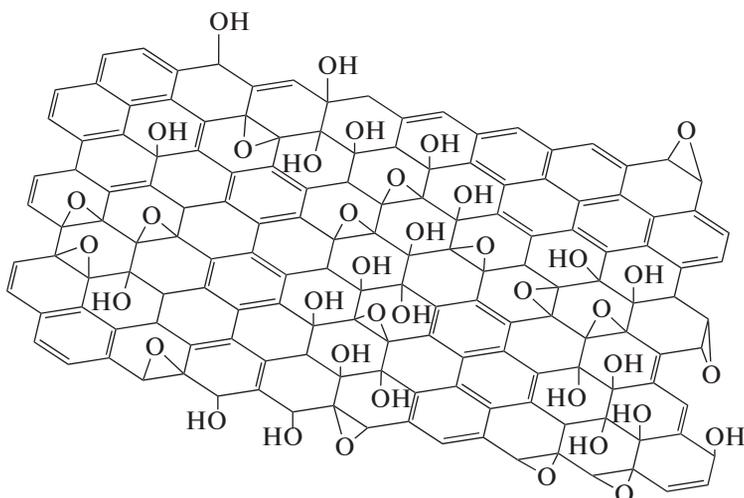


Рис. 1. Химическая структура GO – модель Лерфа–Клиновского [19].

серьезных дискуссий на протяжении многих лет, и даже по сей день не существует ее однозначной модели. Тому есть много причин, но основными являются сложность материала (включая изменчивость от образца к образцу) из-за его аморфного состояния и нестехиометрического атомного состава и отсутствия точных аналитических методов для определения характеристик подобных материалов. Несмотря на эти препятствия, большие усилия были направлены на понимание этой структуры, и значительная их часть увенчалась успехом.

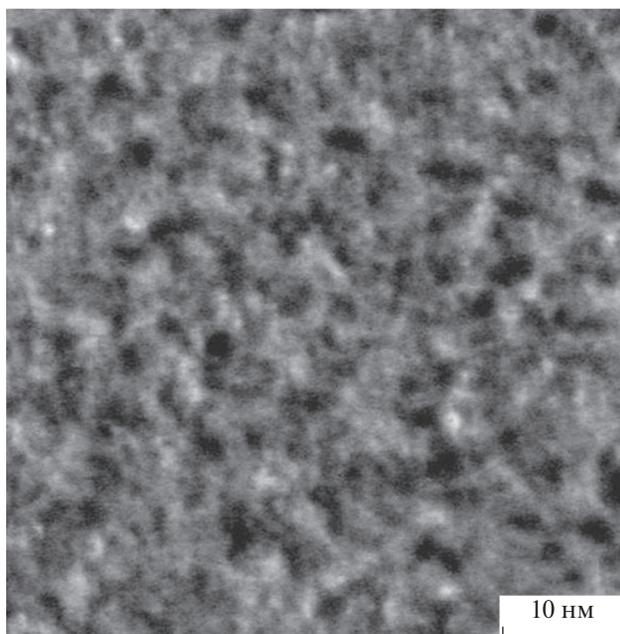


Рис. 2. СЭМ-изображение однослойной пленки GO [22].

Уже многие ранние структурные модели GO представляли собой правильные решетки, состоящие из дискретных повторяющихся единиц. Сейчас доминирует модель Лерфа и Клиновского (рис. 1). Она построена на основе данных ядерного магнитного резонанса, дифракции рентгеновских лучей и инфракрасной спектроскопии [19].

Как видно на рис. 1, структура GO похожа на структуру графена. Это – двумерная искаженная гексагональная решетка с sp^2 -гибридизованными атомами углерода. Искажение решетки обусловлено наличием ковалентно связанных кислородсодержащих функциональных групп – эпоксидных, гидроксильных и карбоксильных. Последние группы, скорее всего, присутствуют на краях листа, а также в виде дефектов внутри листа. Кроме того, результаты недавних исследований свидетельствуют о наличии пяти- и шестичленных лактолов на периферии графеновых листов, а также сложных эфиров и третичных спиртов на их поверхности, хотя эпоксидные и гидроксильные группы на плоскости листа доминируют.

Сильно декорированные листы GO состоят частично из тетраэдрически связанных атомов углерода в sp^3 -гибридизации, которые смещены выше и ниже плоскости графена, что делает структуру его листа атомно-шероховатой. Исследование монослоя GO в сканирующем просвечивающем электронном микроскопе показало (рис. 2), что степень окисления изменяется в нанометровом масштабе, что предполагает наличие sp^2 - и sp^3 -углеродных кластеров размером в несколько нанометров [22].

GO плохо растворим в воде и является хорошим диэлектриком (его удельное сопротивление составляет порядка 10^{12} Ом см). Эти и другие причины побудили искать способы восстановления

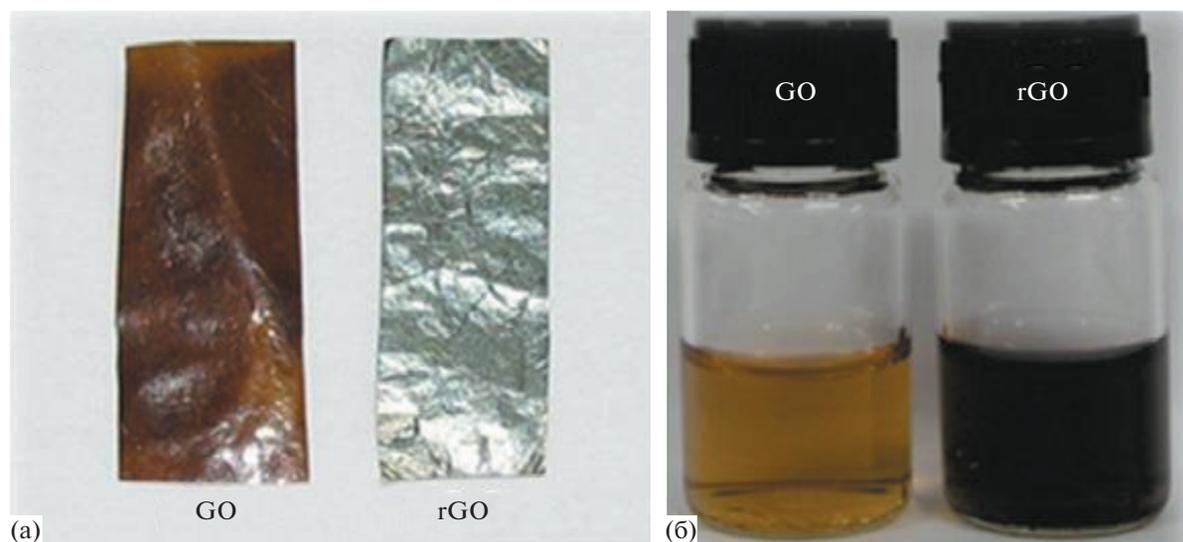


Рис. 3. Фотографии пленок (а) и дисперсий (б) GO и rGO [23].

GO в надежде получить новые материалы, сохраняющие его удивительные свойства, но более удобные для различных применений [23].

Понятно, что конечной целью восстановления GO является получение графена. Хотя полного восстановления GO достичь все еще трудно, частично восстановить его довольно легко, и были предложены десятки методов восстановления, таких как термическое, микроволновое и фотохимическое, химическое, фотокаталитическое, электрохимическое восстановление и другие. В результате, накопление экспериментальных данных и результатов теоретического моделирования обеспечило более четкое представление о структуре и химии графена и GO, и это может помочь в продвижении по пути их практического использования, а также в научном понимании их природы.

В результате всей этой работы были получены новые материалы, которые носят разные названия, но чаще всего используют название “восстановленный оксид графена” и аббревиатуру rGO.

Прямой способ увидеть изменения GO после его восстановления — это оптические наблюдения [23]. Поскольку процесс восстановления может значительно улучшить электропроводность GO, повышенная концентрация и подвижность носителей заряда улучшает отражение падающего света, что придает пленке rGO металлический блеск, тогда как пленки GO являются коричневыми и полупрозрачными (рис. 3).

Интересно, что латеральные размеры отдельных листов rGO зависят от условий восстановления. Найдено, что при длительном восстановлении и большом количестве восстановителя средний размер листов rGO увеличивается.

Одновременно, длительное восстановление увеличивает расстояние между ними.

В экспериментах с GO и rGO большое значение имеет “отшелушивание” — получение одиночных 2D-слоев материала [11]. Часто это делается быстрым нагреванием в условиях перемешивания под действием ультразвука. Однако такая методика нередко приводит к поломке листов и даже к их распаду на мелкие фрагменты.

В последнее время разработано много новых методов получения однослойных GO и rGO. Интересен метод их самопроизвольного отслаивания в органических растворителях, таких как N-метил-2-пирролидон (NMP), диметилформамид (DMF), диметилсульфоксид, диметилацетамид и пропиленкарбонат [25]. Отслаивание происходит при простом встряхивании колбы с раствором всего за 240 с.

Используются и более сложные циклические методы без применения ультразвука. Так, предложен метод [26] циклического замораживания водного раствора GO в жидком азоте и оттаивания на водяной бане. После шести таких циклов выход однослойного GO составляет 80%.

Другой метод [27] состоит в набухании GO, диспергированного в воде, после чего в нее вводится охлажденный CO₂ под большим давлением. Газ расшелушивает слои GO, дисперсию замораживают и затем оттаивают в воде.

МЕЗОФАЗЫ

В 2011 г. были опубликованы сразу три статьи [28–30], в которых сообщалось, что дисперсии GO образуют жидкокристаллические мезофазы. Приоритет в этом открытии, по-видимому, при-

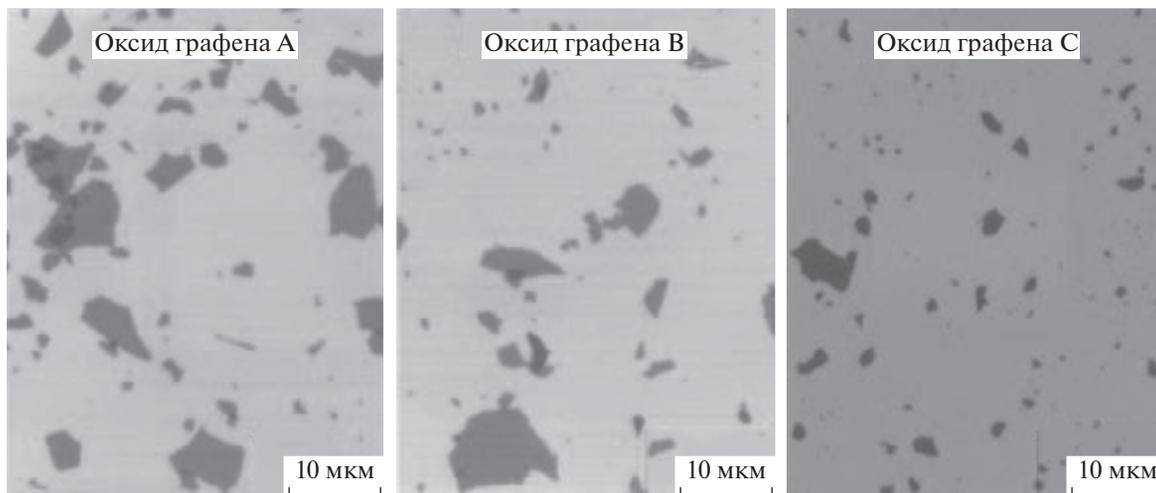


Рис. 4. СЭМ-изображения частиц ГО в нематической фазе водной дисперсии [28].

надлежит группе корейских физиков во главе с профессором Кимом, который в обзоре [14] ссылается на свою диссертацию 2009 г., где он впервые описал мезофазу ГО.

Группа Кима получила три дисперсии ГО в деионизированной воде его диспергированием при акустическом перемешивании. Частицы ГО в этих дисперсиях имели разные латеральные размеры, но одинаковую толщину, равную 1.0 нм; таким образом, среднее отношение этих геометрических характеристик (h) составляло 1600 (образец А), 1200 (В) и 700 (С). На рис. 4 приведены фотографии таких частиц, сделанные с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ).

Ионные примеси удаляли из дисперсии путем диализа, а нерастворимые частицы ГО – центрифугированием. Образцы для исследования готовили методом фазового разделения. Образцы, находившиеся в покое в течение нескольких недель, разделялись на две макроскопические фазы. Верхняя фаза имела низкую плотность и была оптически изотропной, в то время как нижняя фаза с высокой плотностью (концентрация ГО 0.3 мас. %) обладала двупреломлением и типичной шлирен-текстурой, т.е. представляла собой нематическую фазу (рис. 5).

Вторая группа китайских физиков [29] также использовала метод фазового разделения и получила дисперсии однослойных частиц ГО толщиной 0.8 нм со средним размером 2.1 мкм (степень полидисперсности 83%). Фазовый переход изотропная жидкость → нематик наблюдался при концентрации ГО 0.025 мас. %, а стабильная нематическая фаза – при его концентрации 0.5 мас. %. На рис. 6 приведены фотографии текстур, формирующихся при разной концентрации ГО.

Начиная с массовой доли ГО $f_m = 2.5 \times 10^{-4}$, появляются двупреломляющие домены, что указывает на фазовый переход изотроп → нематик. При $f_m = 5 \times 10^{-3}$ стабильное двупреломление распространяется на всю дисперсию, которая показывает типичную для нематика шлирен-текстуру с дисклинациями. Однако когда массовая доля ГО достигает значения $f_m = 1 \times 10^{-2}$, текстура становится полосатой, что, по мнению авторов [29], указывает на то, что дисперсия переходит из нематической в колумнарную мезофазу.

Для подтверждения этого авторы [29] изучили дисперсии разной концентрации методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР). Было найдено, что диффузный пик при $q = 0.1 - 0.14 \text{ нм}^{-1}$, регистрируемый для дисперсии с $f_m = 1.5 \times 10^{-2}$, может быть связан с отражением (100) с соответствующим расстоянием $d = 2\pi/q$ между листами ГО в колумнарной фазе. Исходя из этого, авторы оценили расстояние между листами в 45, 52 и 63 нм при значениях f_m 25×10^{-2} , 2×10^{-2} и 1.5×10^{-2} соответственно. Эти данные, по их мнению, доказывают существование колумнарной мезофазы дисперсии ГО.

Та же китайская группа, помимо нематической и ламеллярной фаз, обнаружила в дисперсии ГО еще и холестерическую фазу [30]. Она наблюдалась при больших концентрациях ГО (объемная доля от 0.39 до 0.76%). Типичные текстуры показаны на рис. 7.

Исследования методами СЭМ, МУРР и кругового дихроизма позволили построить модель такой холестерической фазы (рис. 8). Как видно на этом рисунке, частицы ГО собираются в плоские блоки с локальным вектором n и расстоянием между листами d . Из-за наличия отрицательных зарядов на границах и на поверхности листов со-

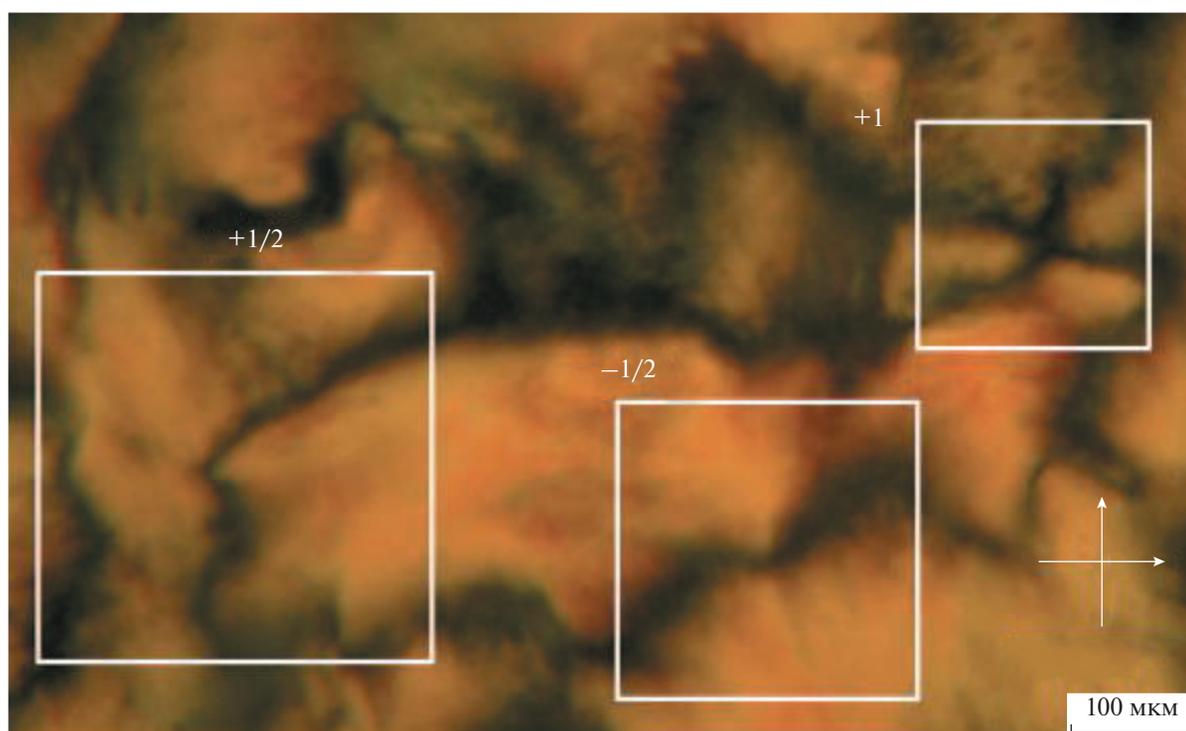


Рис. 5. Шлирен-текстура дисперсии GO (концентрация 0.3 мас. %), наблюдаемая в поляризационном микроскопе. Квадратами выделены дискликации различной силы [28].

седние блоки, отталкиваясь, поворачиваются на угол 7° относительно друг от друга. Шаг такой спирали оценен примерно в 42 мкм.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Как и в случае других лиотропных жидких кристаллов, основными факторами, влияющими на фазовое поведение дисперсий GO, являются их концентрация, размеры листов GO, концентрация соли в дисперсии и значения ее pH.

Уже в первой статье, посвященной жидкокристаллическим дисперсиям GO [28], показано влияние размеров частиц на формирования нематической фазы. На рис. 9 приведена зависимость объемной доли нематической фазы от концентрации GO для трех дисперсий, содержащих частицы разного размера.

Хорошо видно, что в двухфазной области при заданной концентрации дисперсии доля нематической фазы тем выше, чем больше анизотропия формы частиц. В то же время нематическая фаза в дисперсии А образуется при концентрации GO 0.53 мас. %, а в дисперсии С с наименьшей анизотропией формы частиц – при 0.75 мас. %.

Фазовое поведение дисперсий GO зависит от размеров его частиц. В работе [31] были исследованы четыре дисперсии GO со средним размером частиц от 7.95 до 0.075 мкм. Результаты экспери-

ментов приведены на рис. 10. Хорошо видно, что с уменьшением размера частиц фазовые переходы изотроп \rightarrow двухфазная область и двухфазная область \rightarrow нематик наблюдаются при больших значениях концентрации. Так, дисперсия с размером частиц GO 7.95 мкм переходит в состояние нематика при концентрации 0.2 мас. %, а дисперсия с размером частиц 0.075 мкм становится двухфазной при концентрации 3.5 мас. %. При этом ширина двухфазной области слабо зависит от размеров частиц GO.

Изучалось и влияние толщины частиц GO на образование нематической фазы [32]. Были приготовлены дисперсии на основе трех образцов GO: многослойных толщиной 2 нм, двухслойных толщиной 1.6 нм и однослойных толщиной 1 нм. Все они образуют нематические фазы. При этом найдено, что при постоянной концентрации дисперсий двупреломление растет с уменьшением толщины частиц.

Подробное исследование влияния размеров частиц GO на формирование нематической фазы проведено в работе [33]. Были приготовлены 12 дисперсий с разным латеральным размером частиц (от 37 мкм до 0.2 мкм). Все они имели одинаковую концентрацию, равную 2.5 мг/мл. Нематическая фаза четко наблюдалась лишь в семи дисперсиях с размером частиц от 37 до 1.5 мкм. В трех дисперсиях (размер частиц 1.2–0.7 мкм)

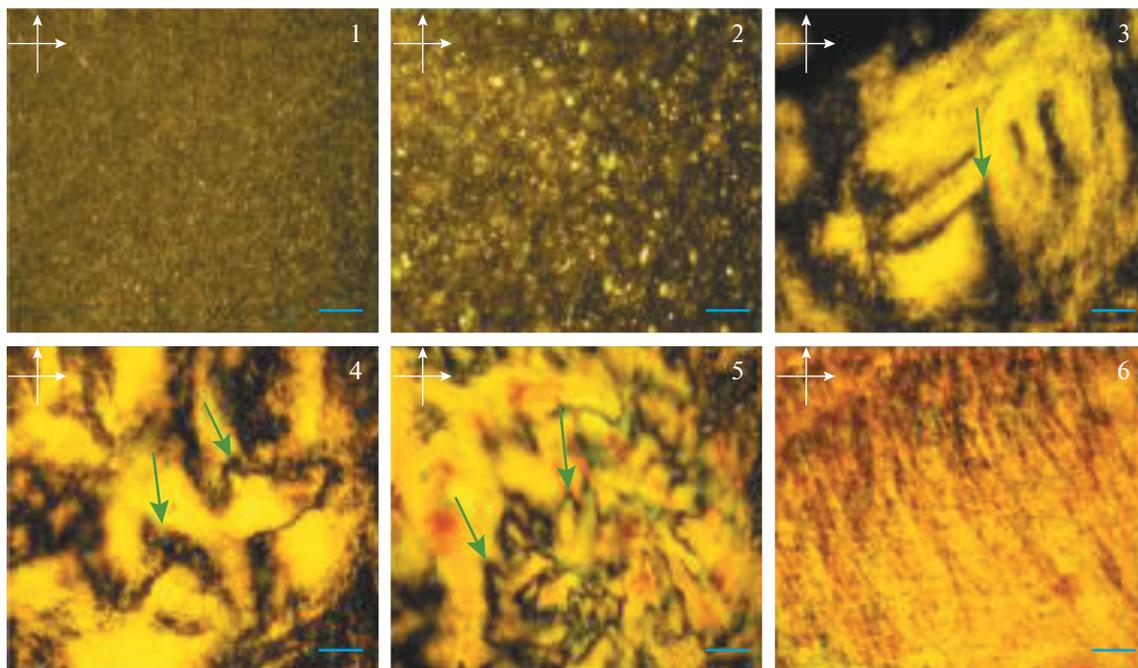


Рис. 6. Полученные в поляризационном микроскопе фотографии текстур дисперсий ГО с концентрацией (в массовых долях): $f_m = 5 \times 10^{-4}$, 1×10^{-3} , 3×10^{-3} , 5×10^{-3} , 8×10^{-3} , 1×10^{-2} (образцы от 1-го до 6-го). Масштабная метка – 200 мкм [29].



Рис. 7. Холестерические текстуры дисперсии ГО при концентрации (слева направо) 0.38, 0.60 и 0.76 об. %, наблюдаемые в поляризационном микроскопе. Масштабная метка – 200 мкм [30].

формировалась двухфазная область, а дисперсии с наименьшими размерами частиц (0.5 и 0.2 мкм) были изотропными.

Граничные условия тоже накладывают свои ограничения на фазовое поведение дисперсий ГО [34]. Это хорошо иллюстрирует рис. 11, на котором показано, как толщина экспериментальной ячейки и размеры частиц ГО диктуют изменения фазового состояния дисперсии. В тонких ячейках частицы любого размера образуют только изотропную фазу. Небольшие частицы (0.27 мкм) в ячейках любой толщины тоже образуют только изотропную фазу. Частицы же оптимальных размеров могут формировать все три фазы в зависимости от конкретной толщины ячейки. Здесь действуют тонкие механизмы, определяемые

электрическим зарядом поверхности частиц и энергией сцепления с опорными поверхностями ячейки.

Особенно интересно фазовое поведение дисперсий ГО, содержащих частицы большого размера. В год открытия жидкокристаллических дисперсий ГО появились сразу две работы, посвященные этой теме. В первой из них [35] исследовалось образование нематической фазы в дисперсии однослойных и многослойных частиц ГО имеющих латеральные размеры 30–50 мкм (средний размер 32.7 мкм). Такие частицы благодаря сверхвысокому отношению линейных размеров ($h = 30000$) начинают образовывать в дисперсии двухфазную область уже при очень низкой концентрации (0.1 мас. %, т.е. 1.0 мг/мл). Большая

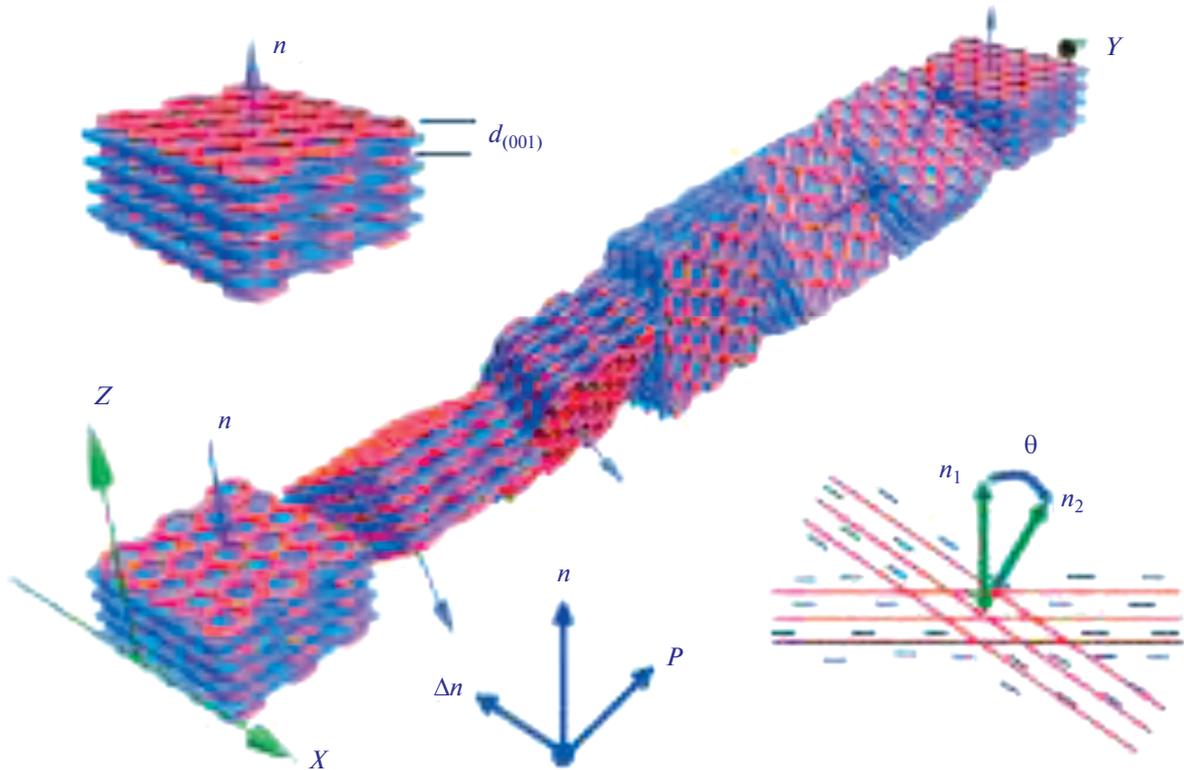


Рис. 8. Схема, иллюстрирующая расположение частиц GO в холестерической мезофазе. Вверху слева показана упаковка частиц в блок с единым директором n и расстоянием между слоями $d_{(001)}$; справа внизу — схема, показывающая поворот границ двух соседних блоков [30].

полидисперсность способствует хорошему упорядочению слоистой структуры и образованию нематических доменов при концентрации GO 0.5–1.0 мас. %.

Вторая работа [36] была посвящена исследованию дисперсий, содержащих частицы GO с отношением сторон $h = 10000$ (средний размер частиц составлял 12 мкм со стандартным отклонением 59%).

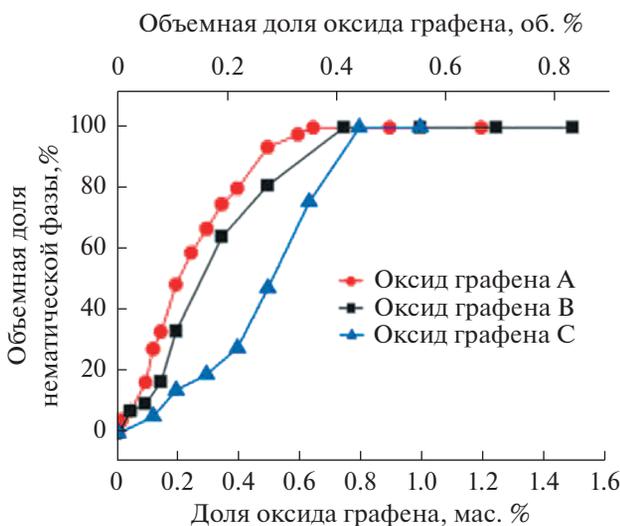


Рис. 9. Зависимость объемной доли нематической фазы от концентрации частиц GO со средним отношением сторон h , равным 1600 (образец А), 1200 (В) и 700 (С) [28].

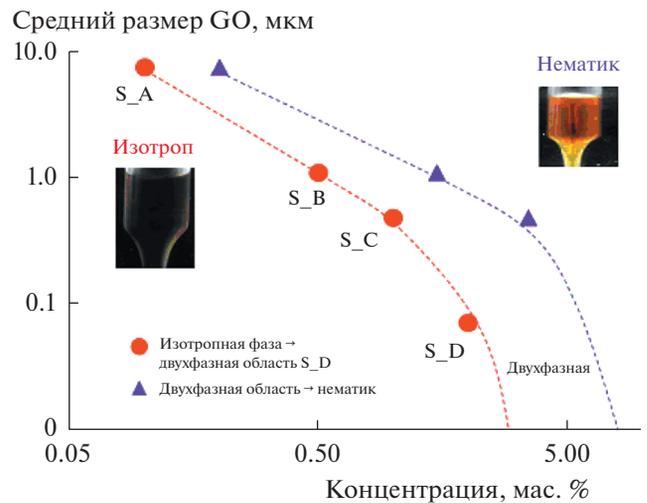


Рис. 10. Влияние латерального размера частиц GO на концентрации фазовых переходов в его дисперсиях: S_A – 7.95 мкм, S_B – 1.16 мкм, S_C – 0.51 мкм, S_D – 0.075 мкм. На вставках показаны текстуры изотропной и нематической фаз [31].

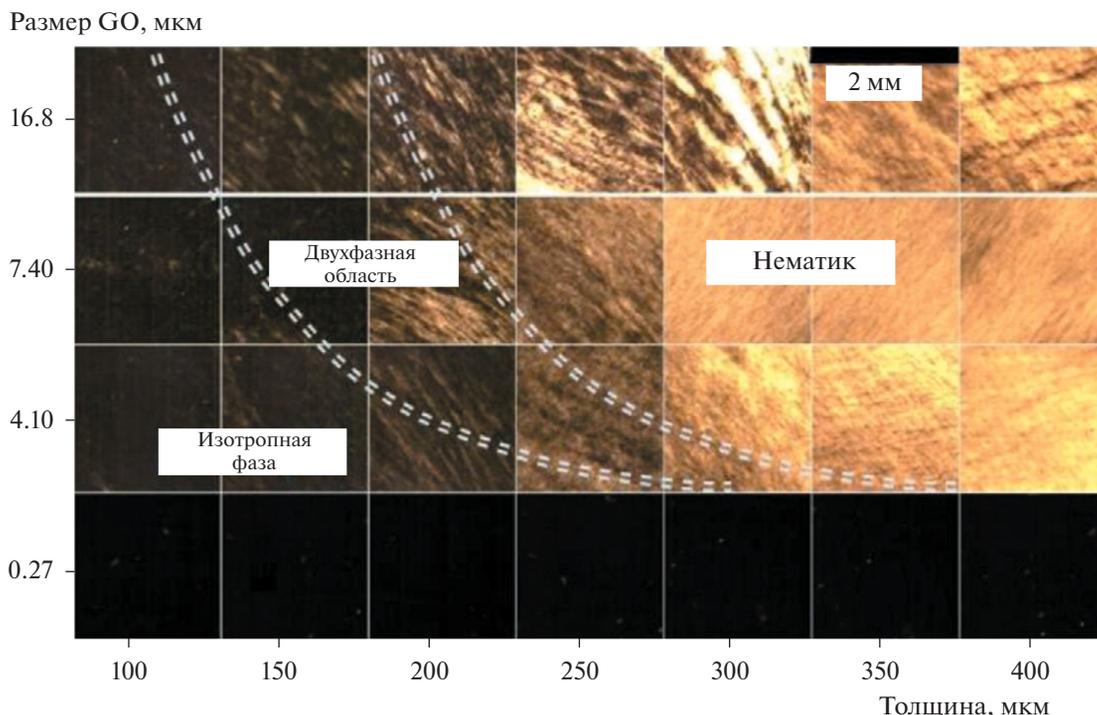


Рис. 11. Текстуры дисперсий GO (концентрация 4.0 мг/мл) в зависимости от размеров частиц и толщины экспериментальной ячейки [34].

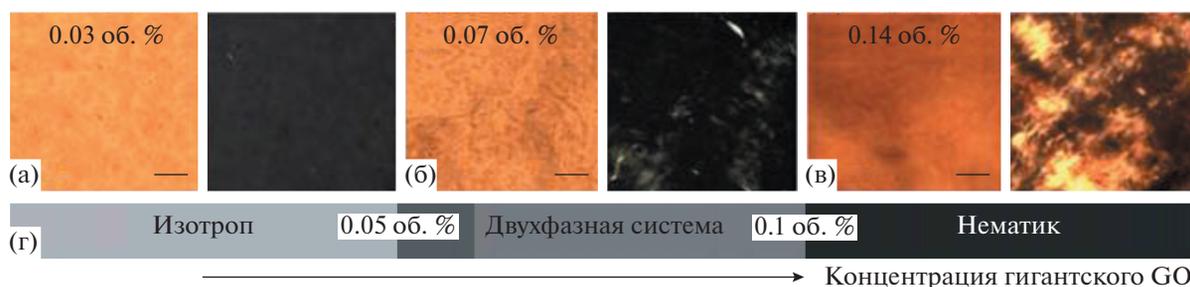


Рис. 12. Текстуры дисперсий, наблюдаемые в поляризационном микроскопе: в каждой паре фотография слева – без анализатора, справа – в скрещенных поляризаторах. Масштабная метка – 10 мкм [36]. Пояснения в тексте.

Фазовое поведение исследовалось для дисперсий концентрацией 0.01–0.14 об. %. Изменения текстуры с ростом концентрации GO показаны на рис. 12. Разбавленные дисперсии (<0.05 об. %) выглядят темными и без особенностей, т.е. они изотропны. При концентрации GO больше 0.05 об. % возникают области со слабым двупреломлением, что указывает на образование двухфазной области. И, наконец, при концентрации GO выше 0.1 об. % весь образец становится двупреломляющим – образовалась нематическая фаза. При еще более высоких концентрациях нематическая фаза превращается в двупреломляющий гель, который самопроизвольно образует хорошо ориентированные области размером до 1 мкм.

Интересно, что авторы [36] оценили среднюю константу упругости дисперсии GO как $K \approx 10^{-5}$ дин, что на порядок больше, чем у типичных жидких кристаллов. Был оценен и параметр порядка: $S \approx 0.43$.

Как и все лиотропные жидкие кристаллы, дисперсии GO весьма чувствительны к присутствию солей и значению pH. Это объясняется тем, что электростатические силы между частицами GO являются доминирующим взаимодействием, определяющим тип жидкокристаллической структуры. Эта проблема обсуждалась уже в первой работе Кима [29]. Была построена фазовая диаграмма в координатах концентрация GO–концентрация NaCl (рис. 13).

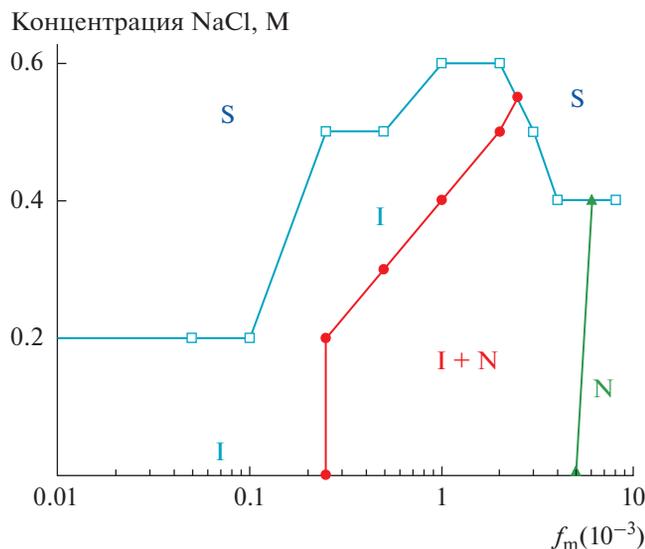


Рис. 13. Фазовая диаграмма дисперсии в координатах массовая доля f_m GO–концентрация NaCl: S – твердая фаза, I – изотропная фаза, I + N – двухфазная область нематик–изотроп, N – нематическая фаза [29].

В отсутствие соли дисперсия GO трансформируется в три этапа: при $f_m < 2.5 \times 10^{-4}$ существует только изотропная фаза, при $f_m > 5 \times 10^{-3}$ образуются, последовательно, двухфазная область и нематическая фаза. При увеличении концентрации NaCl (C_s) происходит флокуляция частиц – в изотропной фазе при $C_s = 0.2$ М, в двухфазной системе – при $C_s = 0.5–0.6$ М и при $C_s = 0.4$ М в нематической фазе. При низкой концентрации соли ($C_s < 0.4$ М) двухфазная область наклонена в сторону высокой концентрации GO. С ростом C_s двухфазная система переходит в изотропную фазу, а затем частицы флокулируют, в то время как в нематической фазе они флокулируют “напрямую”.

Эти данные были подтверждены в [37]. Изучались дисперсии GO с объемной долей частиц f_v от 0.0013 до 0.022 и концентрацией NaCl от 5×10^{-5} до 2.3×10^{-2} М. Показано, что при низкой объемной доле GO и низкой концентрации соли дисперсия изотропна. С повышением концентрации частиц ($f_v > 0.0092$) появляются нитевидные двухпреломляющие структуры, которые соседствуют с темными областями, что указывает на начало упорядочения и образование двухфазной области. При объемной доле частиц $f_v > 0.017$ весь образец становится нематиком.

При более высокой концентрации соли ($C_s = 2.3 \times 10^{-2}$) и низкой объемной доле GO дисперсия изотропна, но при $f_v = 0.0046$ становится нематиком. При $f_v > 0.012$ образуется колумнарная фаза, что подтверждается восстановлением двухпреломления после сдвига.

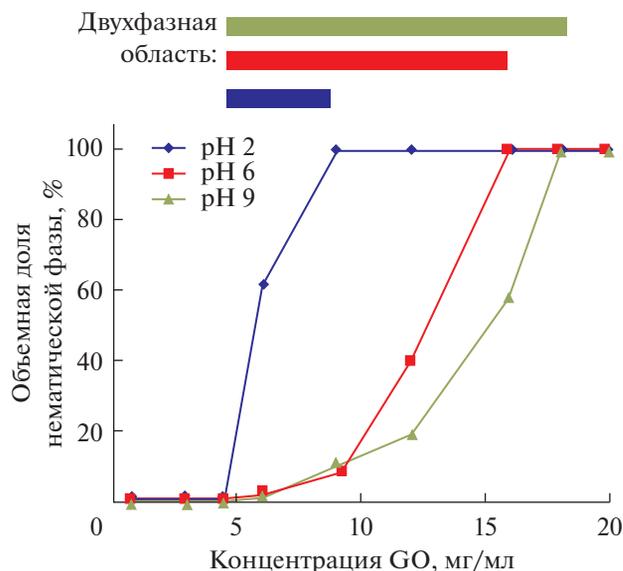


Рис. 14. Зависимость объемной доли нематической фазы от концентрации дисперсии GO при разных значениях pH [38].

Интересно и влияние pH дисперсий GO на их фазовое поведение [38, 39]. Были приготовлены дисперсии разной концентрации (от 1 до 20 мг/мл) с пятью значениями pH (1, 2, 6, 9 и 14). Полное разделение фаз произошло через 4–6 дней. Оказалось, что дисперсии с pH 1 и 14 вообще не образуют нематической фазы. При других значениях pH (2, 6 и 9) нематическая фаза образовывалась при концентрациях GO 9, 16 и 18 мг/мл соответственно. Здесь интересно поведение двухфазной области (рис. 14). Хорошо видно, что с увеличением pH двухфазная область расширяется.

В двухфазной области образуются тактоиды. При pH 2 они имеют удлиненную форму (с длинной осью $26 \text{ мкм} \pm 20\%$ и короткой осью $16 \text{ мкм} \pm 24\%$). Тактоиды при pH 6 и 9 – сферические, диаметром 20 и 15 мкм соответственно, с изотропной каплей в центре (рис. 15). Авторы [39] объясняют этот феномен тем, что поверхностное натяжение на границе изотропной и нематической фаз в дисперсиях с pH 9 и 6 больше чем при pH 2.

Исследовалось и влияние магнитного поля на тактоиды [39]. Капилляр с дисперсией помещался в постоянное магнитное поле с индукцией 1.5 Тл. Результаты представлены на рис. 16. Хорошо видно, что первоначально тактоид имел сферическую форму. Спустя 5 мин появлялись признаки искажения его формы, а через полчаса тактоид деформировался полностью (верхний ряд снимков). Временная зависимость восстановления его формы аналогична.

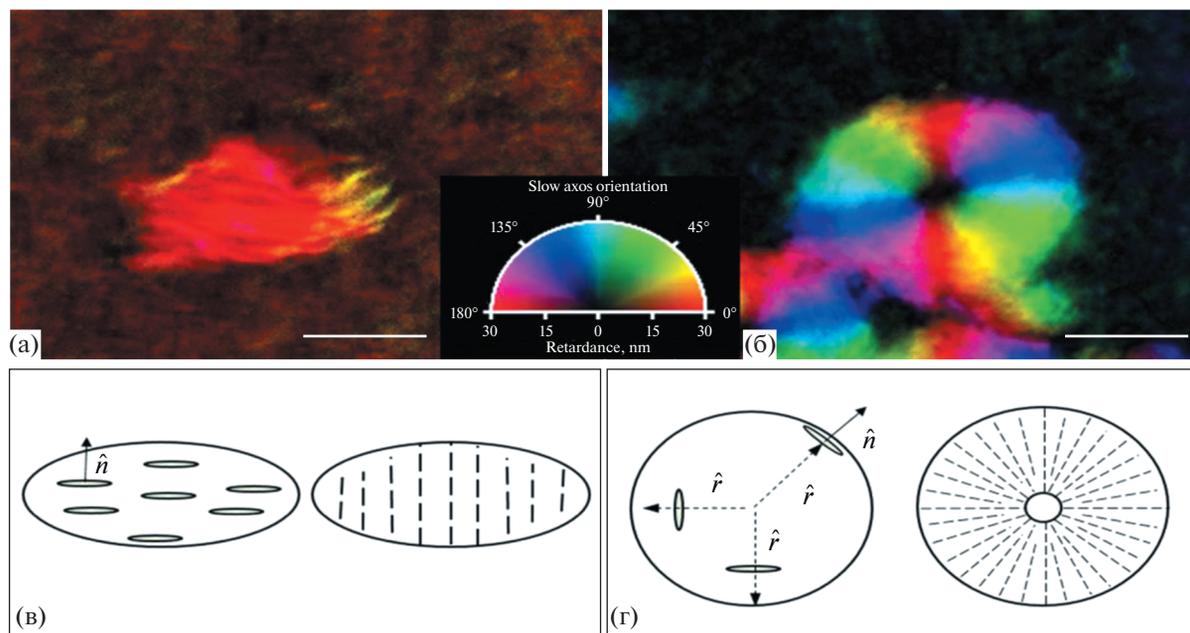


Рис. 15. Микрофотографии тактоидов GO в дисперсиях с рН 2 (а) и 6 (б), сделанные в поляризационном микроскопе. Масштабная метка – 10 мкм. Схематическое изображение расположения частиц и ориентации директора при рН 2 (в) и 6 (г) [39].

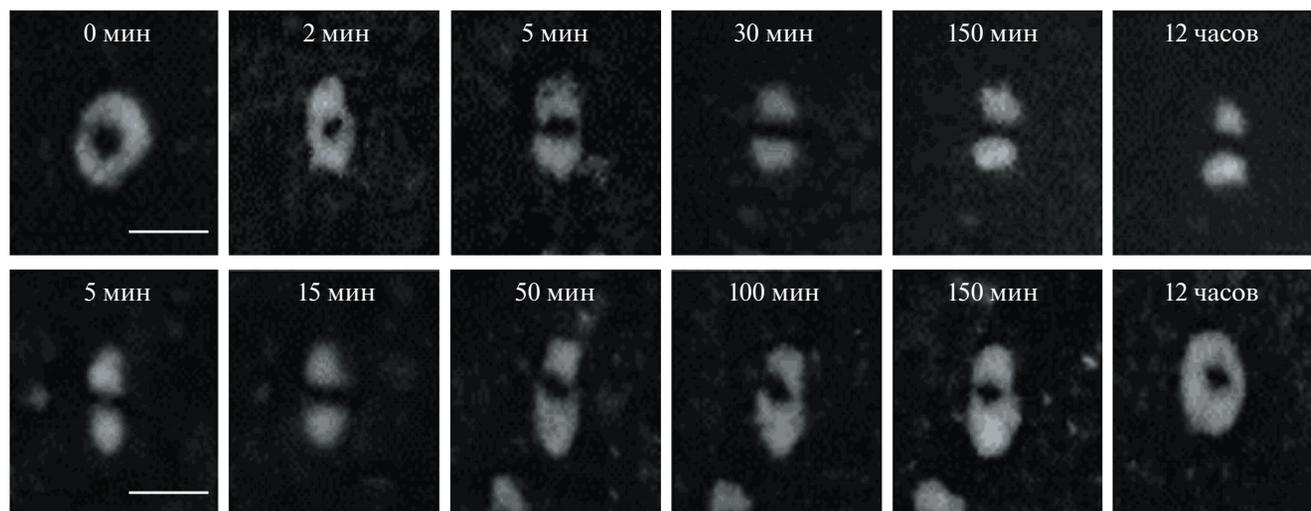


Рис. 16. Изменение во времени формы тактоида в магнитном поле с индукцией 1.5 Тл (верхний ряд снимков) и восстановление его формы после снятия магнитного поля (нижний ряд). Масштабная метка – 20 мкм [39].

Далее, в работах [38, 39] было найдено, что рН влияет на размеры частиц GO. Так, при рН 2 латеральные размеры частиц в изотропной и нематической фазах были равны соответственно $390 \text{ нм} \pm 59\%$ и $430 \text{ нм} \pm 71\%$, а при рН 6 – $330 \text{ нм} \pm 51\%$ и $515 \text{ нм} \pm 76\%$.

Кроме того, из оптических измерений удалось оценить параметр порядка нематической фазы. Он оказался очень высоким: $S = 0.99$ при рН 6 и 9.

Электрическое поле тоже влияет на фазовое поведение дисперсии GO [40]. Изучалась дисперсия, изотропная фаза которой при концентрации GO 0.08 мас. % трансформировалась в двухфазную систему, а при концентрации 0.2 мас. % – в нематическую фазу. Измерительная ячейка была сконструирована таким образом, что при ее помещении в электрическое поле напряженностью 20 В/мм, в одной ее части (Н) напряженность была больше, чем в другой (L). В результате

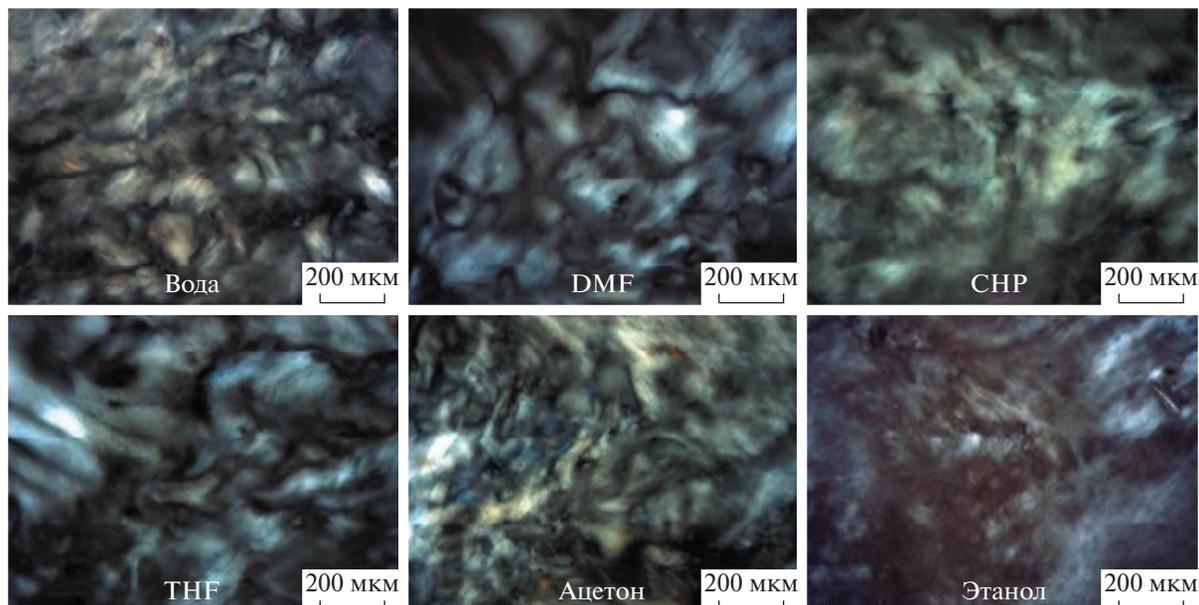


Рис. 17. Текстуры дисперсий GO концентрацией 2.5 мг/мл в воде и органических растворителях по данным поляризационной микроскопии [42].

действия поля в течение 1 ч частицы GO перемещались из области L в область H. Измерения концентрации и анализ текстуры показали, что после такого воздействия полем изотропная фаза переходила в двухфазную область при концентрации GO 0.03 мас. %, а в нематическую фазу — при 0.43 мас. %. Таким образом, нематическая фаза при содержании GO выше 0.2 мас. % стала двухфазной областью.

До сих пор речь шла о дисперсиях GO в воде. Однако еще до обнаружения жидкокристаллических фаз в этих дисперсиях было показано, что GO образует дисперсии и в органических растворителях [41]. Изучались дисперсии окиси графита в 13 органических растворителях при постоянной его концентрации 0.5 мг/мл. Диспергирование проводилось с помощью ультразвука, после чего дисперсии оседали в течение нескольких недель. В результате оказалось, что в дисперсиях произошло расслоение частиц и образовался оксид графена. Наибольшее расслоение наблюдалось в случае полярных растворителей: DMF, тетрагидрофурана (THF), NMP и этиленгликоля (EG). В этих дисперсиях частицы GO имели толщину 1.0–1.4 нм и латеральные размеры от нескольких сотен нанометров до нескольких микрометров.

Позже в таких дисперсиях были обнаружены жидкокристаллические фазы [42]. Они найдены в дисперсиях GO на основе ацетона, этанола, EG, метанола, ацетонитрила, изопропанола, диметилацетамида, цикло-N-гексил-2-пирролидона (CHP), DMF, THF и NMP. В этих дисперсиях нематическая фаза образуется при таких же низких

концентрациях GO, как и в воде. Например, в дисперсиях GO в этаноле, DMF и CHP — при концентрации 0.25 мг/мл, а в THF и ацетоне — при 0.50 мг/мл. Текстуры некоторых дисперсий приведены на рис. 17. Хорошо видно, что в органических растворителях образуется такая же типичная текстура, что и в воде.

По данным атомно-силовой микроскопии и рентгеновской дифракции эти дисперсии содержат частицы GO размером несколько микрометров и толщиной 0.8–1.2 нм.

Исследовалось и влияние органических растворителей на фазовое поведение дисперсий GO [43]. Оказалось, что образование нематической фазы в дисперсиях GO в органических растворителях происходит при его больших концентрациях по сравнению с водной дисперсией. Это показано на рис. 18, где приведены концентрационные зависимости объемной доли нематика для дисперсий GO в воде, EG, DMF и NMP. Полученный результат коррелирует с отношением h линейных размеров частиц в этих растворителях, которое уменьшается в ряду вода > EG > DMF \approx NMP.

При концентрации GO 20 г/л исследованные дисперсии ведут себя по-разному. Дисперсии на основе воды и EG с течением времени образуют гели, а две другие дисперсии остаются стабильными в течение длительного времени.

Удалось измерить распределение нематических доменов по размерам — максимум распределения соответствует 5–10 мкм. Домены размером больше 100 мкм обнаружены в дисперсиях на ос-

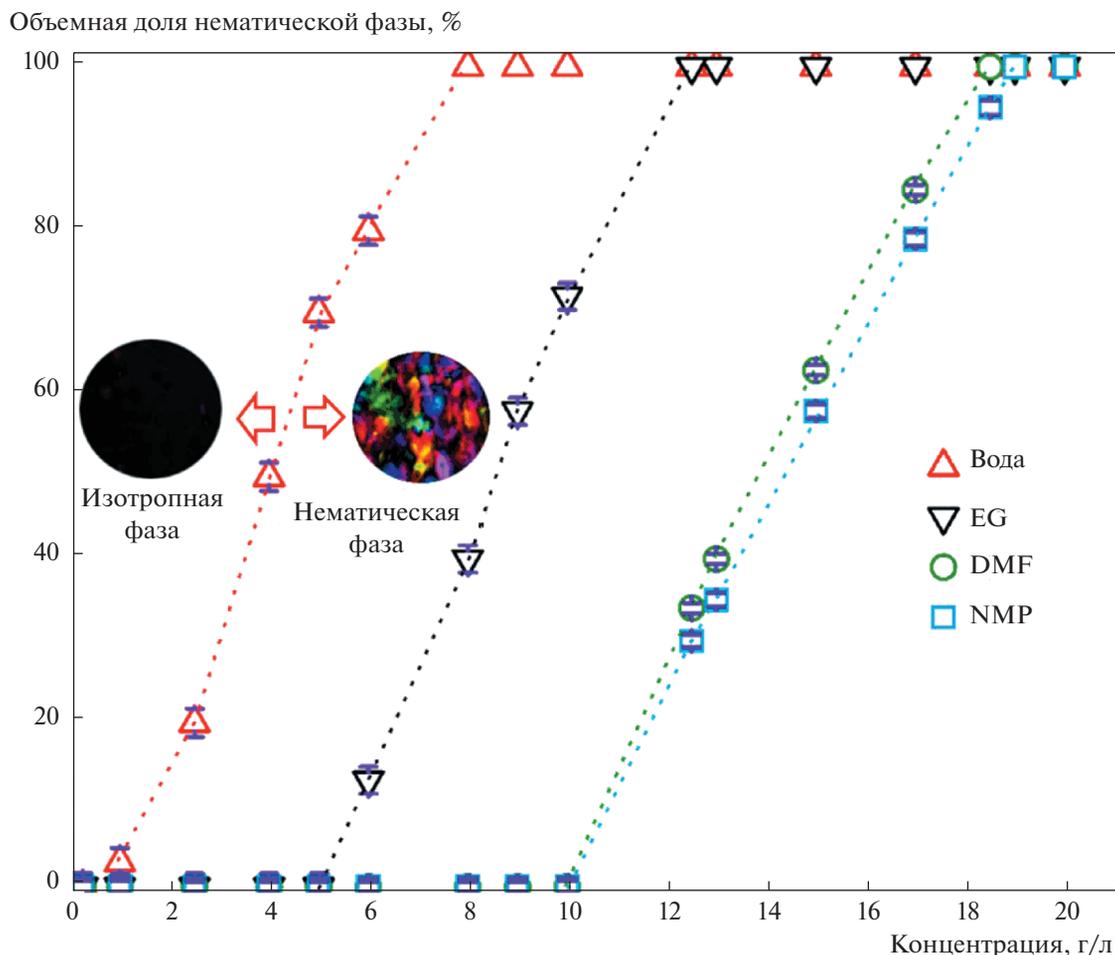


Рис. 18. Объемная доля нематика в зависимости от концентрации GO для дисперсий на основе воды, EG, DMF и NMP. Области, где в изотропной фазе образуются нематические домены, показаны кружками [43].

нове воды и EG, а при использовании в качестве дисперсионной среды NMP и DMF максимальные размеры доменов составляют 5–50 мкм.

Оптическими методами оценены значения параметра порядка исследованных дисперсий GO. У дисперсий на основе воды и EG $S = 0.75–0.76$, в то время как для двух других дисперсий $S = 0.5–0.6$.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Реология дисперсий GO исследована довольно подробно. Изучались самосборка структур в дисперсиях при их течении [44, 45]. Дисперсии частиц GO толщиной 0.8 нм и отношением $h = 2500$ подвергались сдвигу со скоростью 78 с^{-1} в стеклянной трубке. На рис. 19 представлены результаты этих экспериментов: СЭМ-изображения текстур неподвижной дисперсии концентрации 5 мг/мл (а) и индуцированных потоком в дисперсиях с концентрацией GO, равной 5 (б) и 1 мг/мл (в).

Хорошо видна пористая текстура неподвижного образца (а). Поток упорядочивает эту структуру. Интересно, что плоскости частиц упорядочиваются параллельно направлению потока (б). При низкой концентрации дисперсии (1 мг/мл) наблюдаются образовавшиеся в результате самосборки длинные волокончатые структуры (в).

Для количественной оценки степени упорядочения дисперсий в потоке были измерены [45] параметры порядка, характеризующие одноосность (S) и двухосность (P) структуры. Измерения проводились для дисперсии частиц GO с $h = 3200$ при постоянной средней скорости сдвига (также в стеклянной трубке). Параметры порядка вычислялись из данных по индуцированному двупреломлению в изотропной фазе и двухфазной области. Максимальные значения параметров порядка в изотропной фазе и двухфазной области одинаковы: $S = 0.23$ и $P = 0.25$. При этом с ростом концентрации GO значение S увеличивается, а P уменьшается. Все эти результаты означают, что тенденция к самопроизвольному упоря-

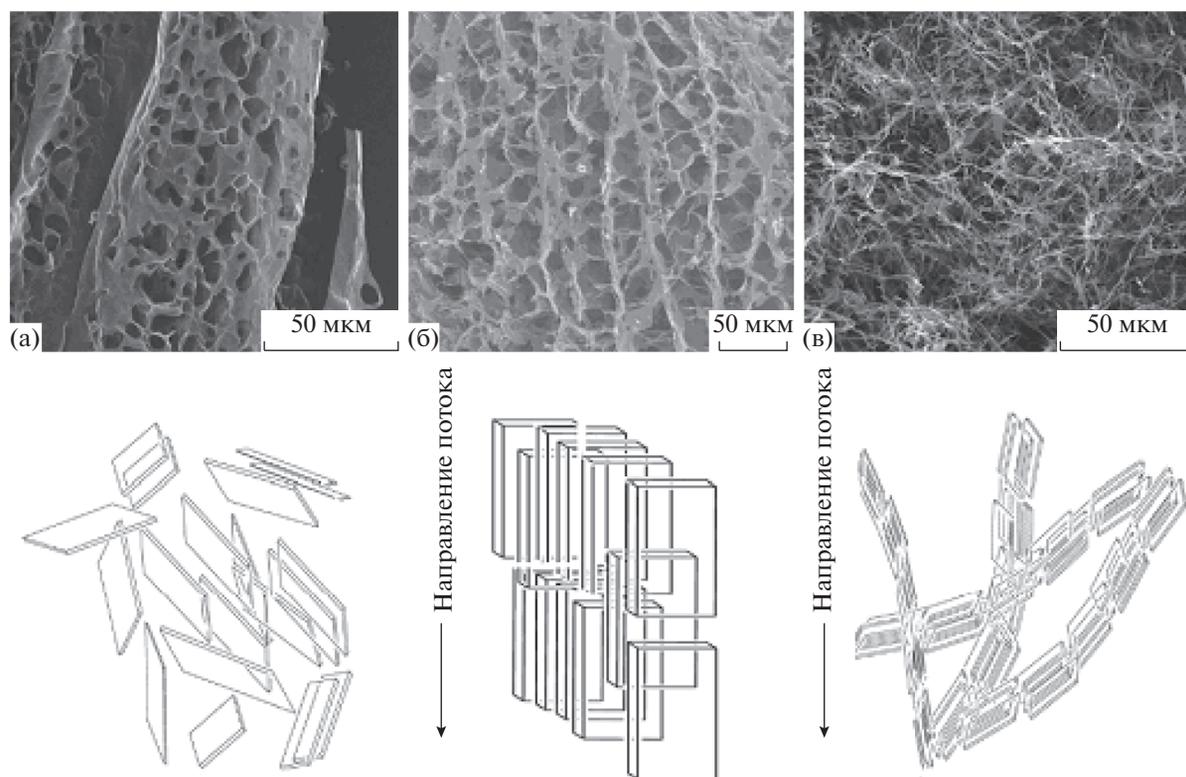


Рис. 19. СЭМ-изображения текстур, наблюдаемых в неподвижной дисперсии GO (а) и после индуцирования потока (б) и (в). Направление потока перпендикулярно плоскости рисунка. Ниже приведены схематические изображения ориентации частиц GO [44]. Пояснения в тексте.

дочению частиц GO в двухосной фазе увеличивает одноосное упорядочение, но подавляет двухосное.

Динамическая вязкость дисперсий GO также изучена довольно подробно [29, 37, 46–48]. Типичные результаты получены для дисперсий со средним латеральным размером частиц 700 нм и толщиной 1 нм. Эти дисперсии образуют изотропную фазу при концентрации меньше 0.08 об. % и являются двухфазными при концентрации от 0.25 до 0.45 об. %. Нематическая фаза наблюдается до концентрации 0.9 об. %, затем дисперсии переходят в нематическую гелевую фазу.

Результаты исследования зависимости динамической вязкости таких дисперсий приведены на рис. 20. Хорошо видно, что вязкость изотропной фазы сначала растет с увеличением концентрации, достигая максимума при возникновении зародышей нематической фазы. Затем вязкость падает, а с ростом концентрации нематической фазы вязкость опять возрастает. Такой же характер зависимости вязкости от концентрации наблюдается и для гелевой фазы. Объясняется такое поведение вязкости ростом размеров частиц GO.

Эта версия нашла свое подтверждение при исследовании динамической вязкости концентрированных (1.2–8 об. %) дисперсий GO [47]. Было показано, что при низких скоростях деформации

структура геля разрушается, но быстро восстанавливается. При высоких скоростях деформации структура разрушается, распадаясь на домены, а затем и до отдельных частиц.

Добавление соли в дисперсию GO уменьшает поверхностный заряд частиц. Это приводит к уменьшению их электростатического отталкивания и влияет на вязкость дисперсии [37]. Это демонстрирует рис. 21, на котором приведены зависимости вязкости при нулевой скорости сдвига от концентрации соли и содержания GO. С ростом концентрации соли при фиксированной концентрации дисперсии вязкость увеличивается. Увеличивается она и с ростом концентрации дисперсии при постоянной концентрации соли.

До сих пор мы рассматривали вязкость водных дисперсий GO. Данные о динамической вязкости гелей, образуемых дисперсиями GO в разных растворителях при концентрации 20 г/л, приведены на рис. 22 [43]. Они подтверждают, что силы, связывающие частицы GO в воде и в EG, значительно больше, чем в DMF и NMP.

Как мы уже говорили, нематическая фаза дисперсий GO легко ориентируется механическим сдвигом. Ориентация постоянным электрическим полем приводит к электрофоретической

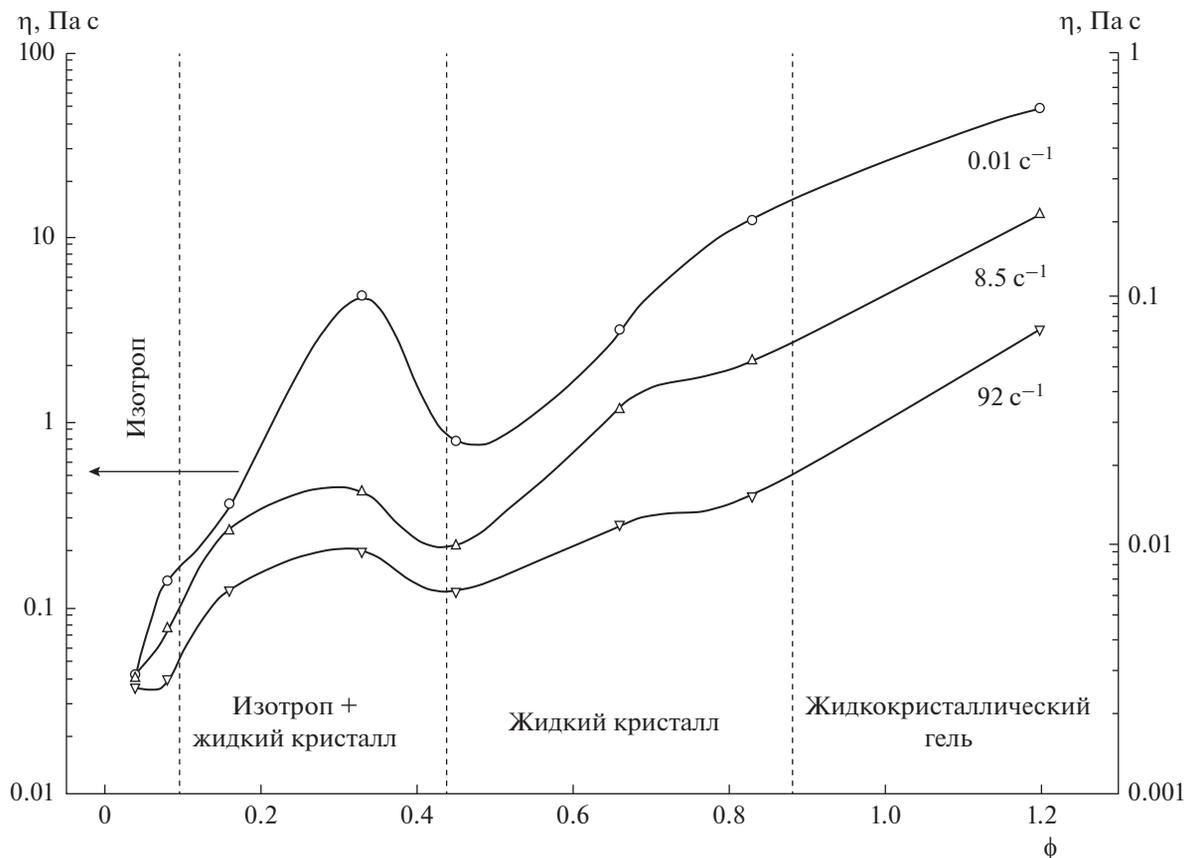


Рис. 20. Зависимости вязкости дисперсии (η) от объемной доли GO (ϕ) при разной скорости сдвига [46].

миграции частиц GO к катоду, где они химически восстанавливаются, генерируя водород [28].

Ориентация магнитным полем также вполне возможна [28]. На рис. 23а показана текстура исходной дисперсии GO, полученная механиче-

ским сдвигом. После длительной выдержки (3 ч) дисперсии при комнатной температуре индуцированная сдвигом текстура исчезла и образовалась типичная нематическая шпирен-текстура (рис. 23б). Этот образец помещали в сильное магнитное поле ($H = 0.25$ Тл), направленное параллельно плоскости образца (рис. 23в). В скрещенных поляризаторах такой образец прозрачен (рис. 23в, внизу слева). Процесс ориентации является довольно длительным, как правило, занимает около 5 ч. В результате упорядоченный образец становится полностью непрозрачным (рис. 23в, внизу справа).

Диэлектрические свойства дисперсий GO очень интересны, поскольку диэлектрическая проницаемость монослойного и малослойного GO аномально высока ($\sim 10^6$) [49].

Исследование диэлектрической проницаемости дисперсий GO в широких диапазонах частоты (100 Гц–2 МГц) и температуры (25–60°C) было проведено в [50]. Были приготовлены дисперсии GO в воде и изопропанолу концентрации 0.4 мг/мл. В результате фазового разделения в течение двух недель образовались нематическая и изотропная фазы (их концентрации в работе не приведены). Дисперсии содержали частицы GO

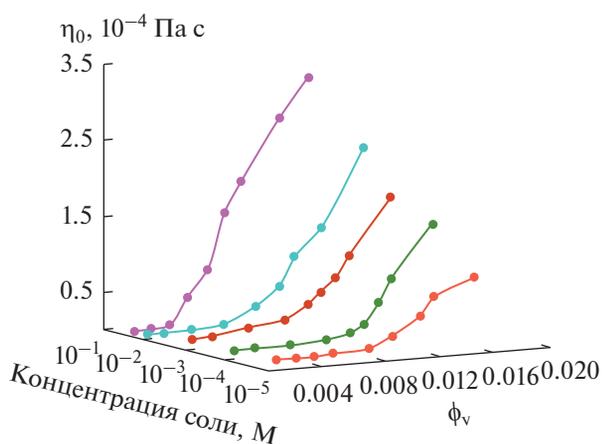


Рис. 21. Зависимости вязкости при нулевой скорости сдвига (η_0) дисперсии от объемной доли GO (ϕ_v) и концентрации соли [37].

со следующими латеральными размерами: 0.57 ± 0.32 мкм (GO-A), 2.81 ± 1.6 мкм (GO-B) и 9.2 ± 5.9 мкм (GO-C).

На рис. 24 в качестве примера приведены частотные зависимости действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости дисперсий GO-A в изопропанолу и GO-C в воде. Авторы считают, что в этом диапазоне температуры дисперсия GO-A образует изотропную фазу, а GO-C – нематическую. На низких частотах хорошо виден вклад ионов в диэлектрические потери. При этом максимум потерь для GO-A приходится на частоту 10 кГц, а для GO-C – на частоту 2 кГц. Этот вклад в случае дисперсии GO-A обусловлен поворотом частиц вокруг перпендикуляра к их плоскости, при этом чем меньше размеры частиц, тем больше частота релаксации. Что касается высокой диэлектрической проницаемости, то авторы связывают ее с переориентацией и перегруппировкой функциональных групп (ОН и СООН) на краях частиц GO. Кроме того, распределение зарядов на поверхности частиц может привести к появлению электрического дипольного момента, увеличивающегося с ростом их размера.

Ранее уже отмечалось, что приложение постоянного электрического поля к дисперсиям GO приводит только к электрофорезу частиц. Однако корейские ученые [51] в аналогичных опытах использовали высокочастотное электрическое поле и получили интересные результаты. Речь идет об экстремально большом эффекте Керра.

Были исследованы дисперсии GO, содержащие однослойные частицы размером 3.2 мкм, разной концентрации – от 0.01 до 0.56 об. %. При этом переход из изотропной фазы в двухфазную область происходил при концентрации $C_{IB-E} = 0.08$ об. %, а из этой области в нематическую фазу – при концентрации $C_{BN-E} = 0.2$ об. %.

Было показано, что в изотропной и двухфазной областях и в нематической фазе индуцируется двупреломление слабым электрическим полем частотой 10 кГц (рис. 25). Как видно на рис. 25, зависимости индуцированного полем двупреломления от напряженности поля не имели порогового характера, но характеризовались большим гистерезисом и зависели от концентрации дисперсии (кривая гистерезиса показана только для образца с концентрацией 0.11 об. %).

В двухфазной области индуцированное двупреломление уменьшалось при увеличении концентрации GO выше 0.1 об. %, т.е. чувствительность к внешнему полю быстро снижалась, когда среднее расстояние между листами уменьшалось. В нематической фазе оно было небольшим, а при значениях концентрации более 0.56 об. % практически отсутствовало.

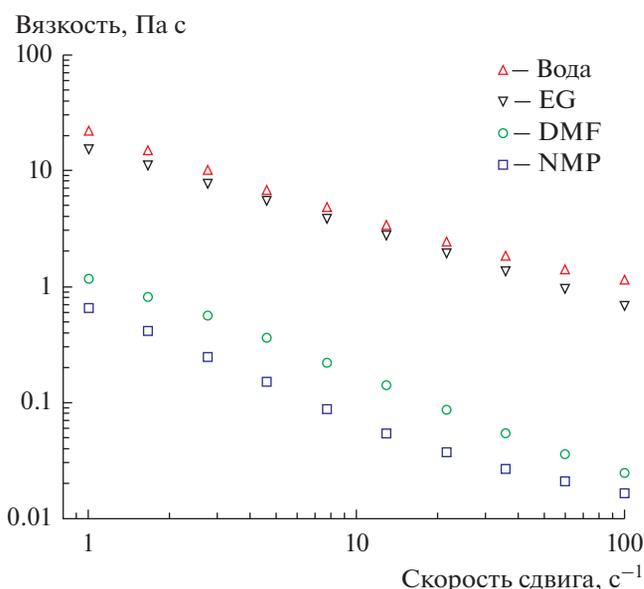


Рис. 22. Динамическая вязкость дисперсий GO в органических растворителях [43].

Причина большого интереса к электрооптическим свойствам дисперсий GO – это аномально большой эффект Керра в нематической и двухфазной областях [51]. На рис. 26 приведены зависимости коэффициента Керра от концентрации дисперсии [51]. Хорошо видно, что эта зависимость для изотропной фазы согласуется с теорией Онзагера–Стрели и не согласуется с теорией, не учитывающей межчастичное взаимодействие.

Максимальный измеренный коэффициент Керра был равен приблизительно 1.8×10^5 мВ⁻². Для сравнения заметим, что коэффициент Керра для нитробензола и водной суспензии 2D-слоев гиббсита всего порядка 10^{-12} и 10^{-9} мВ⁻² соответственно. Таким образом, коэффициент Керра для изотропной фазы дисперсии GO является очень большим по сравнению с другими средами. На рис. 26 видно, что коэффициент Керра уменьшается в двухфазной области с увеличением концентрации выше C_{IB-E} , что свидетельствует об увеличении трения между частицами GO. Для нематической фазы коэффициент Керра невелик.

Причина большого эффекта Керра в дисперсиях GO, по мнению авторов [51], состоит в том, что его частицы в водной среде заряжены отрицательно и на их поверхности образуется двойной электрический слой с участием ионов H_3O^+ . Это приводит к очень большой поляризации частиц. Поэтому добавление в дисперсию, например, солей должно влиять на параметры эффекта Керра.

Этот вопрос был подробно изучен в работах [52, 53]. В первой работе исследовались дисперсии GO со средним латеральным размером 1.9 мкм

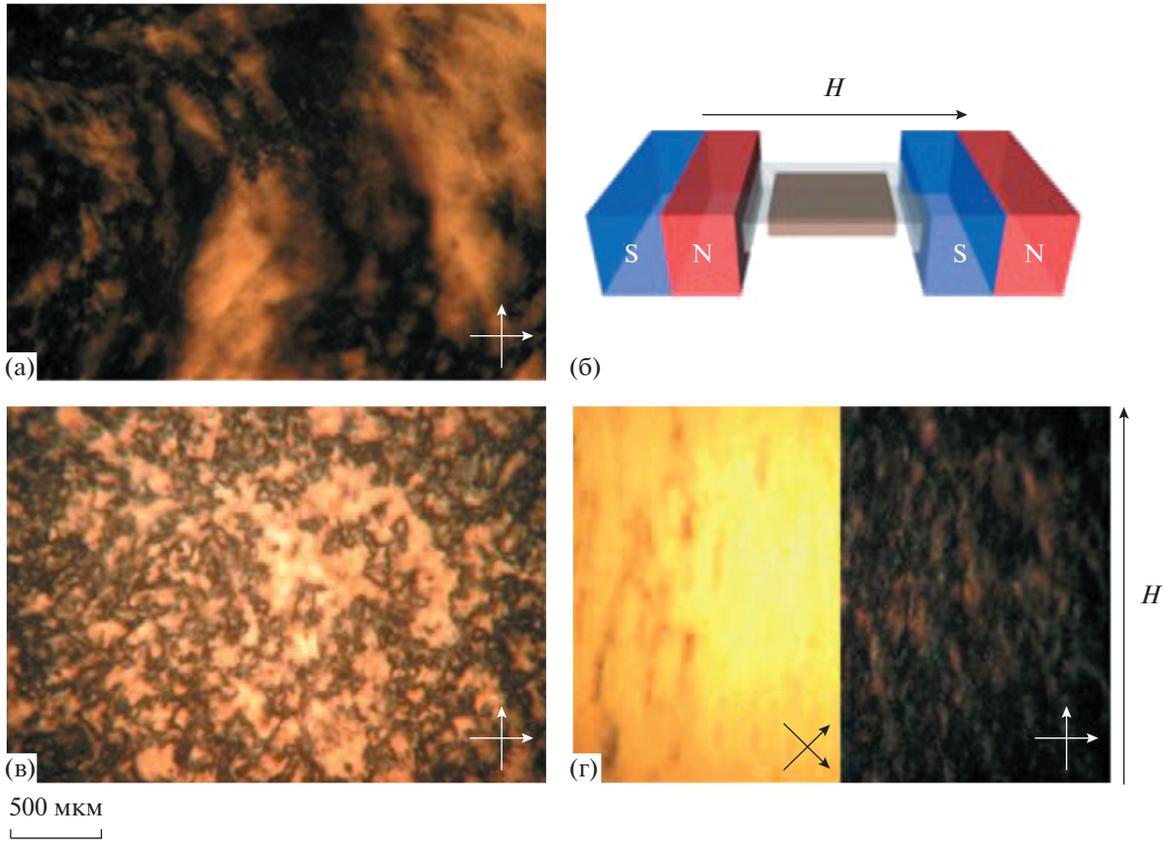


Рис. 23. Упорядочение дисперсии GO в магнитном поле [28]. Пояснения в тексте.

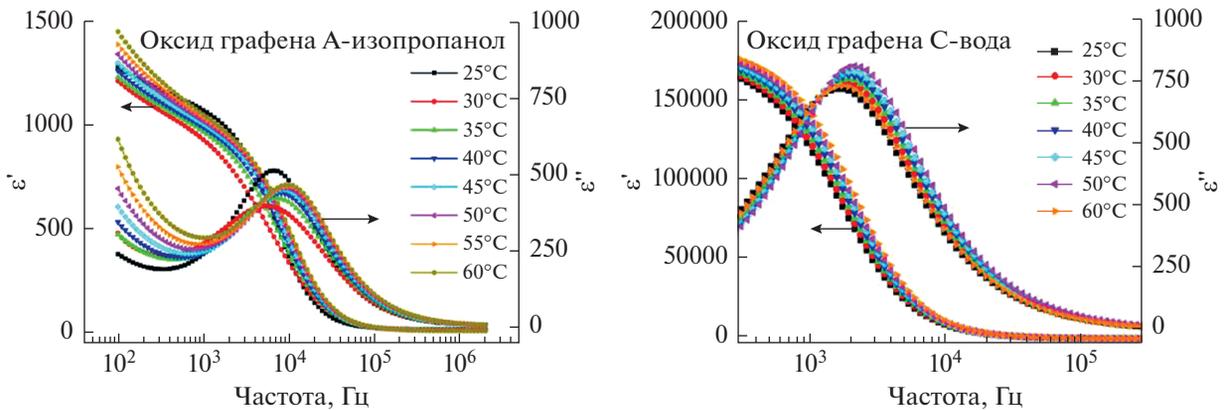


Рис. 24. Частотные зависимости действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости дисперсий GO-A в изопропаноле (а) и GO-C в воде (б) [50]. Пояснения в тексте.

и толщиной 1 нм, а с учетом двойного электрического слоя – 55 нм. В такой дисперсии двухфазная область возникала при концентрации 0.25 мас. %. Эксперименты же проводились с изотропной фазой при концентрации 0.1 мас. %. В дисперсии добавляли нейтральную соль (NaCl), кислоту (HCl) или основание (NaOH).

Измерялось индуцированное двупреломление на частоте 10 кГц. При добавлении в дисперсию HCl и NaCl в концентрации 10^{-3} М индуцированное двупреломление уменьшается, причем в случае NaCl практически до нуля. В то же время в присутствии NaOH двупреломление увеличивается. По мнению авторов, эффект обусловлен

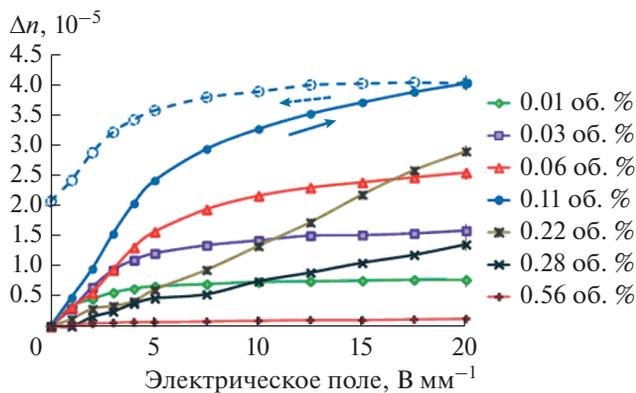


Рис. 25. Зависимости двупреломления от напряженности электрического поля для водных дисперсий GO разной концентрации [51]. Пояснения в тексте.

тем, что дисперсия GO является кислой средой и NaOH ее нейтрализует, а это сопровождается существенным изменением проводимости дисперсионной среды.

Ионные примеси влияют и на динамические свойства дисперсий GO. На рис. 27 приведены времена включения и выключения двупреломления дисперсий, содержащих NaOH и HCl. Хорошо видно, что добавление NaOH существенно не влияет на время включения, но уменьшает время выключения. Эта же группа авторов [53] показала, что на двупреломление отрицательно влияют и добавки NaNO_3 и KMnO_4 .

Индукционное двупреломление дисперсий GO зависит и от размера частиц. Об этом свидетельствуют эксперименты с предварительным центрифугированием дисперсий [53]. Найдено, что с увеличением времени центрифугирования средние размеры частиц GO уменьшаются. Измерения, проведенные с этими дисперсиями, пока-

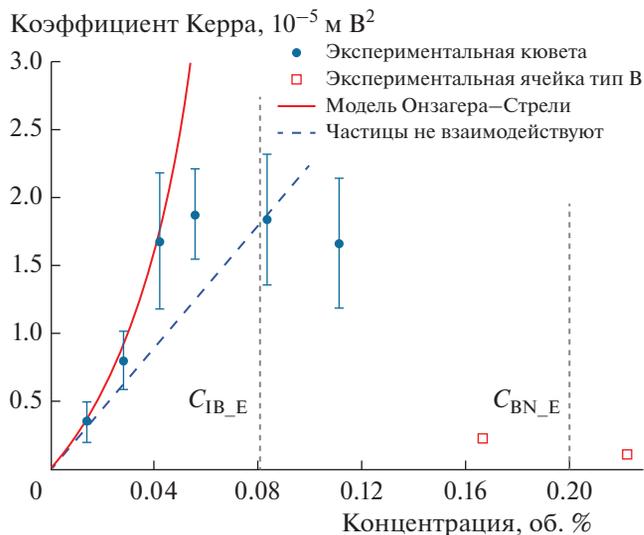


Рис. 26. Зависимости коэффициента Керра от концентрации дисперсии GO, полученные с использованием двух разных экспериментальных ячеек. Здесь же приведены аналогичные зависимости, следующие из модели Онзагера–Стрели и модели, не учитывающей межчастичное взаимодействие [51].

зали, что с уменьшением среднего размера частиц электрооптическая активность возрастает.

Исследовались динамические характеристики эффекта Керра в изотропной фазе и в двухфазной области дисперсий GO с разными размерами частиц [31]. Измерялось изменение со временем интенсивности света, прошедшего через образец в скрещенных поляризаторах при приложении электрического поля напряженностью 10 В/мм и частотой 10 кГц. Эксперименты проводились с четырьмя дисперсиями с разным размером частиц (7.95, 1.16, 0.51 и 0.075 мкм) разной концентрации. Результаты приведены на рис. 28. Изме-

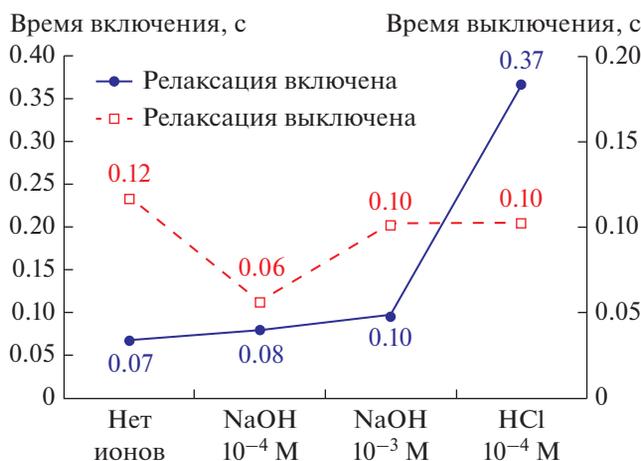


Рис. 27. Времена включения и выключения эффекта Керра для дисперсий GO, содержащих NaOH или HCl [52].

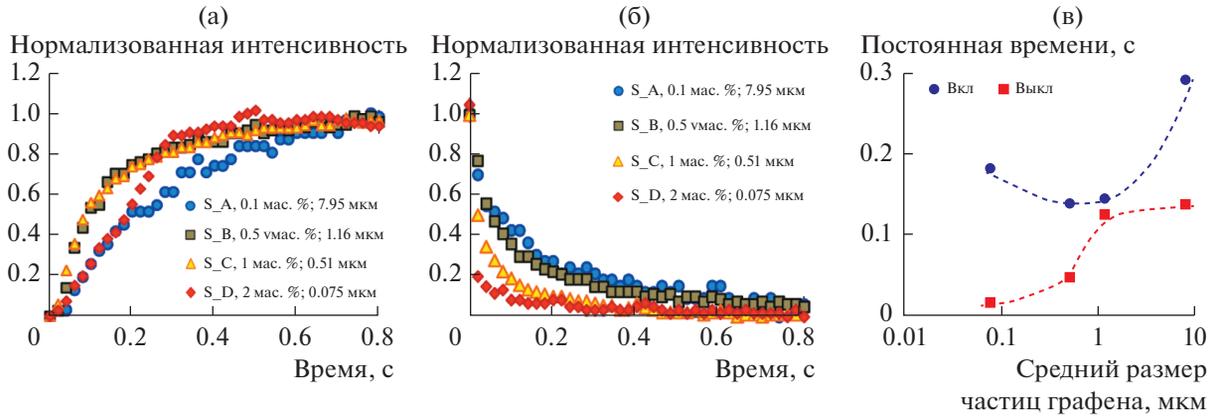


Рис. 28. Динамические характеристики эффекта Керра в дисперсиях ГО: (а) включение эффекта, (б) выключение эффекта, (в) зависимости времен включения и выключения от размеров частиц [31]. Пояснения в тексте.

нение интенсивности прошедшего света при включении поля становится меньше, когда средний размер частиц уменьшается от 7.95 до 0.51 мкм, но она возрастает для образца с наименьшим размером частиц, равным 0.075 мкм (рис. 28а). С другой стороны, наблюдается явная тенденция к росту скорости уменьшения интенсивности при выключении поля с уменьшением среднего размера частиц ГО (рис. 28б).

Зависимости интенсивности прошедшего света от времени описываются экспоненциальными кривыми

$$I_R = I - A_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_R}\right)$$

при включении поля и

$$I_F = A_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_F}\right)$$

при его выключении, где τ_R и τ_F — времена релаксации включения и выключения электрооптического эффекта соответственно.

Зависимости времени включения и выключения от средних размеров частиц представлены на рис. 28в. Видно, что время выключения τ_F (его часто называют временем свободной релаксации) монотонно возрастает с увеличением размеров частиц и составляет в среднем 0.1 с. Авторы работы [31] связывают это с тем, что $\tau_F \sim 1/D$, где D — коэффициент вращательной диффузии, который связан с характерным размером частиц a и вязкостью среды η , в которой находятся эти частицы, соотношением $1/D \sim \eta a^3$. Поэтому время выключения должно возрастать при увеличении размера частиц и связано с коэффициентом вязкости, что качественно согласуется с результатами эксперимента (рис. 28в).

Зависимость времени включения τ_R от характерного размера частиц ГО носит более сложный характер. Сначала это время убывает, а затем возрастает, т.е. график зависимости $\tau_R(a)$ проходит через минимум. Авторы работы [31] связывают это с тем, что при включении электрического поля время включения электрооптического эффекта зависит не только от коэффициента вращательной диффузии D , но и от анизотропии поляризуемости $\Delta\alpha$ частиц дисперсии. Эта зависимость может быть представлена в виде $\tau_R \sim 1/D\Delta\alpha = \eta a^3/\Delta\alpha(a)$. Используя это соотношение, можно качественно объяснить необычное поведение зависимости $\tau_R(a)$. В области малых a ($a < 1$ мкм) зависимость анизотропии поляризуемости от размеров частиц изменяется быстрее, чем a^3 , что приводит к уменьшению τ_R . При $a > 1$ мкм зависимость анизотропии поляризуемости от размеров частиц изменяется медленнее, чем a^3 , что приводит к уменьшению τ_R .

Интересные результаты были получены при исследовании электрооптических свойств дисперсий, содержащих большие и маленькие частицы ГО [54]. Были приготовлены две дисперсии с концентрацией ГО 1 мас. %, одна из которых содержала частицы с латеральным размером ≈ 4 мкм, другая — размером ≈ 0.2 мкм. Дисперсия с маленькими частицами образует только изотропную фазу. Однако если в нее добавляют от 10 до 30% больших частиц, то она становится двухфазной. Дисперсия, содержащая более 30% больших частиц, является нематиком.

В результате электрооптических измерений было показано, что присутствие больших частиц существенно влияет на индуцированное дупреломление и максимальное пропускание системы.

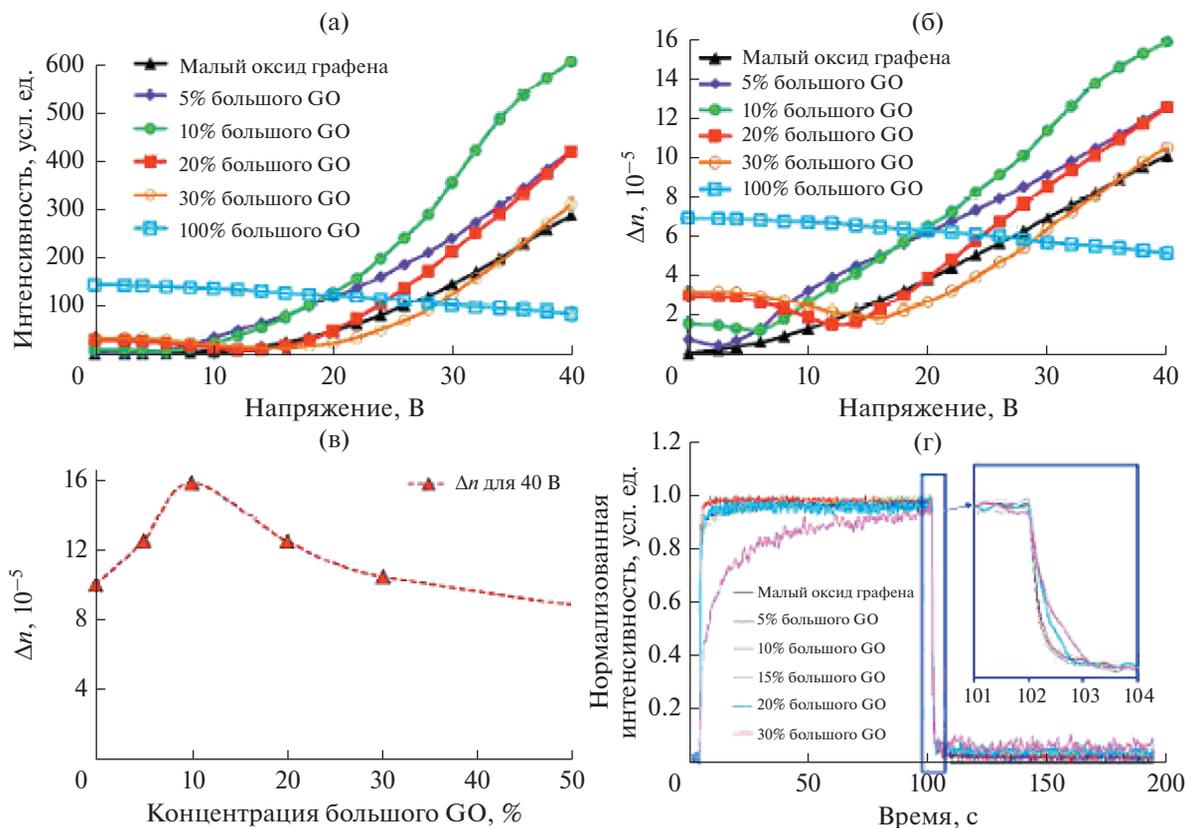


Рис. 29. Интенсивность прошедшего света как функция напряжения для дисперсий GO, содержащих разную долю больших частиц (а); зависимость индуцированного двупреломления от напряжения для тех же дисперсий (б); максимальное двупреломление при напряжении 40 В как функция доли больших частиц (в); нормализованная интенсивность света спустя 4 с после включения напряжения 40 В и спустя 102 с после его выключения (г) [54].

Как следует из рис. 29а, максимальная интенсивность прошедшего света наблюдалась при напряжении 40 В для дисперсии, содержащей 10% больших и 90% маленьких частиц GO, при этом ее значение было в два раза выше, чем для дисперсии со 100% маленьких частиц. Когда концентрация больших частиц превышала 10%, интенсивность света падала и становилась такой же, как для дисперсии, содержащей 30% маленьких частиц. На рис. 29б приведены данные для двупреломления. Хорошо видно, что при напряжении 40 В двупреломление дисперсии, содержащей 10% больших частиц, является максимальным и примерно в 1.5 раза больше, чем для дисперсии маленьких частиц. Это иллюстрирует и рис. 29в. Динамика переполаризации показана на рис. 29г. Видно, что при увеличении доли больших частиц время включения возрастает быстро, а время выключения медленно. Это связано с поведением вращательной диффузии частиц. Что же касается механизма электрооптического эффекта, то авторы [54] считают, что

присутствие больших частиц облегчает переориентацию малых — большие частицы с большой электрической анизотропией переориентируются в электрических полях меньшей напряженности, чем небольшие частицы. Переориентируясь в слабом поле, они увлекают за собой небольшие частицы, для которых это поле меньше критического.

Как мы уже упоминали, GO образует жидкокристаллические дисперсии и в органических растворителях [41]. Их электрооптические свойства интересны тем, что характеристики, сравнимые с характеристиками водных дисперсий, были получены для них на более низких частотах [55].

В качестве растворителей были использованы DMF, NMP и THF. Для сравнения исследовались и дисперсии GO в воде. Известно, что GO хорошо диспергируется в этих органических растворителях, имеющих меньшие значения диэлектрической постоянной (вода — 80, DMF — 38, NMP — 33 и THF — 7.5). Все дисперсии оказались стабиль-

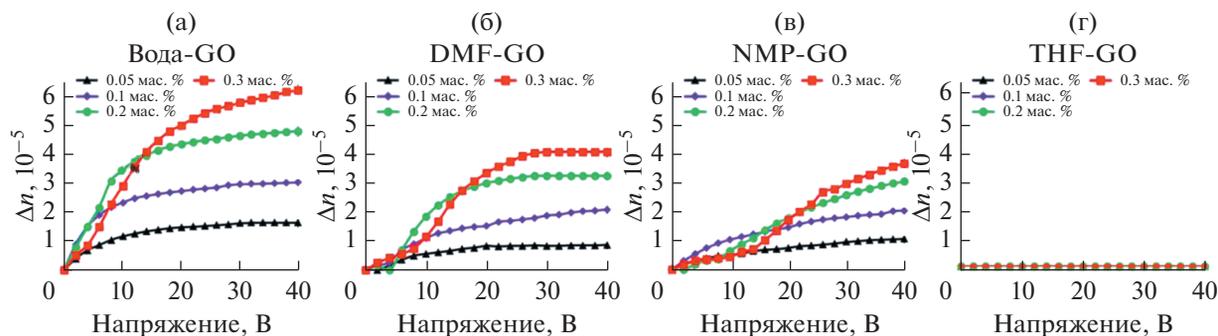


Рис. 30. Двупреломление, индуцированное электрическим полем (10 кГц) в дисперсиях GO разной концентрации в воде (а), DMF (б), NMP (в) и THF(г) [55].

ными, за исключением дисперсии в THF, которой имела место незначительная флокуляция частиц.

Электрооптический эффект исследовался для дисперсий с концентрацией в диапазоне от 0.05 до 0.3 мас. %, т.е. в изотропной и двухфазной областях. Измерения проводились на частотах 10 кГц и 100 Гц.

Результаты измерений на частоте 10 кГц приведены на рис. 30. Двупреломление увеличивалось с ростом напряжения и достигало насыщения для всех дисперсий GO кроме дисперсий в THF. Во всех случаях не наблюдалось течения до напряжения 40 В. Самое большое индуцированное двупреломление найдено для дисперсии GO в воде. Дисперсии GO в DMF и NMP демонстрировали меньшее двупреломление, приблизительно на 35–40%. При этом, как показывает сравнение рис. 30б и 30в, двупреломление дисперсий GO в DMF было выше, чем в NMP, при средних значениях электрического напряжения. Дисперсии GO в THF не реагировали на электрическое поле (рис. 30г), что может быть связано с упоминавшейся выше их флокуляцией. По той же причине в дисперсиях GO в THF не образуется нематическая фаза. Величина индуцированного полем двупреломления возрастала с увеличением концентрации GO во всех растворителях (кроме, конечно, THF).

Измерения на частоте 100 Гц сопровождались течением дисперсий. На рис. 31 приведены зависимости индуцированного двупреломления от напряжения для дисперсий GO в различных растворителях на частотах 100 кГц и 100 Гц, а также текстуры дисперсий в DMF и воде при напряжении 24 В. В последнем случае хорошо видно течение, которое начинается при напряжении 14 В (7 В/мм) и делает невозможными электрооптические измерения уже при 18 В (9 В/мм).

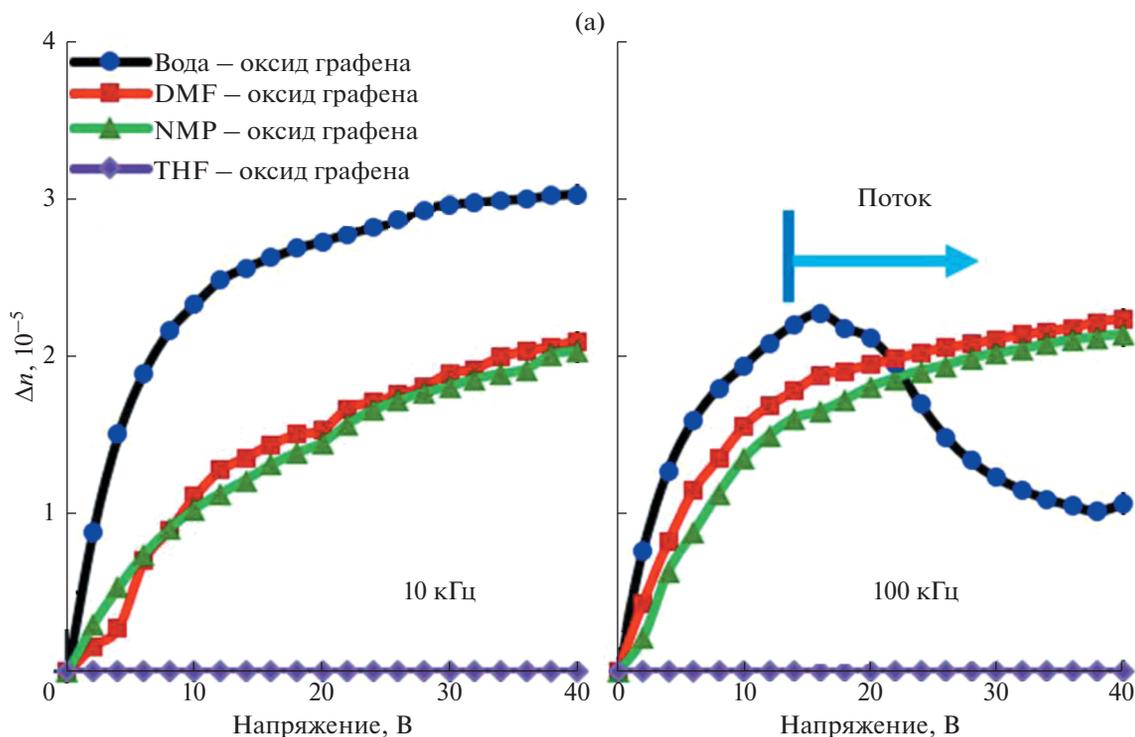
Мы уже говорили выше, что у дисперсий GO есть серьезный конкурент — дисперсии восстановленного GO (rGO). В отличие от GO, rGO плохо растворим в воде, но если его каким-то образом все-таки растворить, образующиеся дисперсии стабильны. Исследованию таких дисперсий посвящена работа [56].

Образцы rGO получали восстановлением GO с помощью L-аскорбиновой кислоты. В дисперсии для стабилизации добавляли ПАВ — бромид цетилтриметиламмония, концентрация которого во всех случаях составляла 1 мас. %. Размеры частиц rGO варьировались от 10 до 20 мкм.

Электрооптические свойства изотропных дисперсий rGO разной концентрации (от 0.1 до 1.0 мг/мл) изучались на частоте 100 кГц. Результаты представлены на рис. 32. Установлено, что индуцированное двупреломление дисперсий rGO значительно больше, чем дисперсий GO при тех же значениях напряженности поля. При больших концентрациях это различие может достигать двух и более раз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Открытие и изучение жидкокристаллических свойств дисперсий GO явилось важным событием для раздела физической химии, занимающегося изучением жидких кристаллов. Эти исследования позволили уточнить и расширить понимание природы так называемых минеральных жидких кристаллов, образующихся на основе таких разных по своей химической природе соединений как оксиды, гидроксиды, кислоты, соли, в том числе глины, и таких экзотических соединений как углеродные нанотрубки. Все эти соединения в дисперсиях присутствуют в качестве анизотропных нано- и микрокристаллов, и только дисперсии однослойных GO и самого графена состоят из молекул. Поскольку молекулы GO обладают уникальными физическими свойствами, то и свой-



(б)

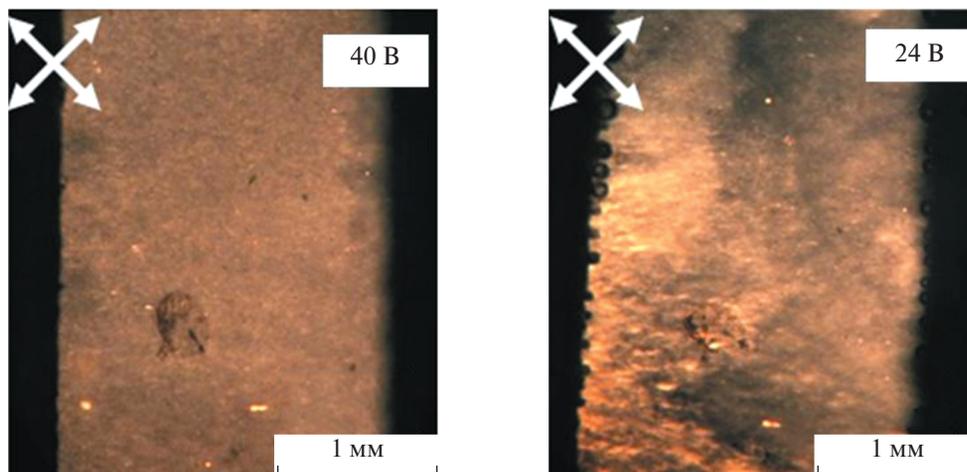


Рис. 31. (а) Зависимости двупреломления от напряжения для дисперсий ГО в различных растворителях на частотах 10 кГц и 100 Гц; (б) текстуры дисперсий в DMF при напряжении 40 В (слева) и в воде при 24 В (справа) и частоте 100 Гц по данным поляризационной микроскопии [55].

ства их дисперсий, которые мы подробно рассматривали выше, тоже во многом уникальны.

Эти уникальные свойства сейчас применяются в разных областях науки и техники. Так, гигантский эффект Керра уже используется для построения управляемых оптических элементов.

Спонтанная самосборка частиц ГО в нематической и колумнарной фазах помогает созданию

новых трехмерных структур. Примером являются микросхемы для электроники и мембраны для опреснения воды и медицинских целей. Еще один пример – изготовление волокнистых материалов с упорядоченной микроструктурой. С помощью дисперсий ГО изготавливаются биосенсорные датчики, например, на окисляющие газы.

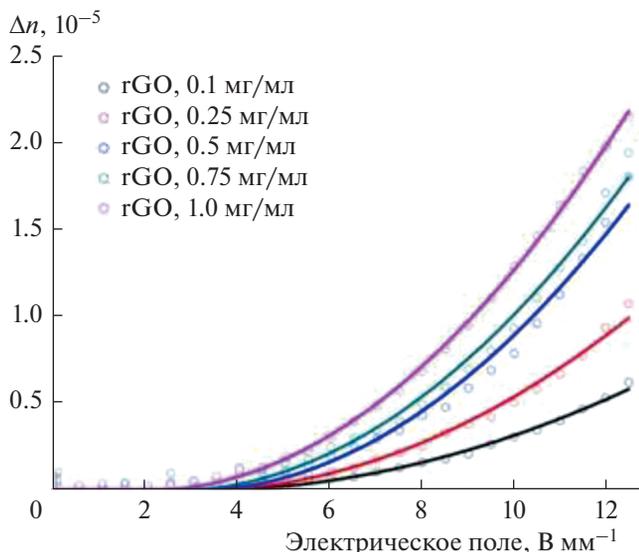


Рис. 32. Зависимости двупреломления от напряженности электрического поля для дисперсий rGO разной концентрации [56].

Однако есть и нерешенные проблемы – работа в крупнейших мировых научно-исследовательских центрах продолжается, и нас ждут сообщения о еще более удивительных свойствах дисперсий GO.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Davidson P., Batah P., Gabriel J.C.P., Livage J., Sanchez C., Bourgaux C. // Prog. Polym. Sci. 1997. V. 22. P. 913.
- Сонин А.С. // Коллоид. журн. 1998. Т. 60. С. 149.
- Sonin A.S. // J. Mater. Chem. 1998. V. 8. P. 2557.
- Gabriel J.C.P., Davidson P. // Adv. Mater. 2000. V. 12. P. 9.
- Gabriel J.-C.P., Davidson P. // Colloid Chemistry I / Ed. by Antonietti M. Berlin: Springer Science & Business Media, 2003. P. 119.
- Nakato T., Miyamoto N. // Materials. 2009. V. 2. P. 1734.
- Lekkerkerker H.N.W., Vroege G.J. // Philos. Trans. R. Soc. A. 2013. V. 371. 20120263.
- Сонин А.С., Чурочкина Н.А., Казначеев А.В., Голованов А.В. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2016. Т. 16. № 2. С. 5.
- Сонин А.С., Чурочкина Н.А., Казначеев А.В., Голованов А.В. // Коллоид. журн. 2017. Т. 79. С. 371.
- Behabtu N., Lomeda J.R., Green M.J., Higginbotham A.L., Sinitskii A., Kosynkin D.V., Tsentelovich D., Parra-Vasquez A.N.G., Schmidt J., Kesselman E., Cohen Y., Talmon Y., Tour J.M., Pasquali M. // Nature. Nanotech. 2010. V. 5. P. 406.
- Lin F., Tong X., Wang Y., Bao J., Wang Z.W. // Nanoscale Res. Lett. 2015. V. 10. P. 435.
- Narayan R., Kim J.E., Kim J.Y., Lee K.E., Kim S.O. // Adv. Mater. 2016. V. 28. P. 3045.
- Сонин А.С., Чурочкина Н.А., Казначеев А.В., Голованов А.В. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2016. Т. 16. № 3. С. 5.
- Sasikala S.P., Lim J., Kim I.H., Jung H.J., Yun T., Han T.H., Kim S.O. // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. P. 6013.
- Draude A.P., Dierking I. // Crystals. 2019. V. 9. P. 455.
- Jalili R., Adoutalebi S.H., Esrafilzadeh D., Shepherd R.L., Chen J., Aminorroaya-Yamini S., Konstantinov K., Minett A.I., Razal J.M., Wallace G.G. // Adv. Funct. Mater. 2013. V. 23. P. 5345.
- Perrozzi F., Prezioso S., Ottaviano L. // J. Phys. Condens. Matter. 2015. V. 27. 013002.
- Liu Y., Xu Z., Gao W., Cheng Z., Gao C. // Adv. Mater. 2017. V. 29. 1606794.
- Dreyer D.R., Park S., Bielawski C.W., Ruoff R.S. // Chem. Soc. Rev. 2010. V. 39. P. 228.
- Xummers W.S., Offeman R.E. // J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 1339.
- Lerf A., He H., Forster M., Klinowski J. // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 4477.
- Mkhoyan K.A., Contryman A.W., Silcox J., Stewart D.A., Eda G., Mattevi C. // Nano Lett. 2009. V. 9. P. 1058.
- Pei S., Cheng H.-M. // Carbon. 2012. V. 50. P. 3210.
- Zhao J., Pei S., Ren W., Gao H.-M. // ASC Nano. 2010. V. 4. P. 5245.
- Gudarzi M.M., Moghadam M.N.M., Shanif F. // Carbon. 2013. V. 64. P. 403.
- Ogino I., Yokoyama Y., Iwamura S., Mukai S.R. // Chem. Mater. 2014. V. 26. P. 3334.
- Kim D.W., Kim D., Min B.H., Lee H., Jung H.T. // Carbon. 2015. V. 88. P. 126.
- Kim J.E., Han T.H., Lee S.H., Kim J.Y., Ahn C.W., Yun J.M., Kim S.O. // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. V. 50. P. 3043.
- Xu Z., Gao C. // ACS Nano. 2011. V. 5. P. 2908.
- Xu Z., Gao C. // Nat. Commun. 2011. V. 2. 571.
- Ahmad R.T.M., Hong S.-H., Shen T.-Z., Song J.-K. // Opt. Express. 2015. V. 23. P. 4435.
- Zhang J., Yumei R., Xu T., Yang H., Xu Q. // RCS Adv. 2015. V. 5. P. 94809.
- Jalili R., Aboutalebi S.H., Esrafilzadeh D., Konstantinov K., Razal J.M., Moulton S.E., Wallace G.G. // Mater. Horiz. 2014. V. 1. P. 87.
- Al-Zangana S., Iliut M., Turner M., Vijayaraghavan A., Dierking I. // 2D Materials. 2017. V. 4. 041004.
- Aboutalebi S.H., Gudarzi M.M., Zheng Q.B., Kim J.-K. // Adv. Funct. Mater. 2011. V. 21. P. 2978.
- Dan B., Behabtu N., Martinez A., Evans J.S., Kosynkin D.V., Tour J.M., Pasquali M., Smalyukh I.I. // Soft Matter. 2011. V. 7. P. 11154.

37. Konktna B., Vasudevan S. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 21706.
38. Tkacz R., Oldenbourg R., Mehta S.B., Miansan M., Verma A., Majumder M. // Chem. Commun. 2014. V. 50. P. 6668.
39. Tkacz R., Abedin M.J., Sheath P., Mehta S.B., Verma A., Oldenbourg R., Majumder M. // Part. Part. Syst. Character. 2017. V. 34. 1600391.
40. Hong S.-H., Shen T.-Z., Lee B., Song J.-K. // Part. Part. Syst. Character. 2017. V. 34. 1600344.
41. Paredes J.I., Villar-Rodil S., Martinez-Alonso A., Tascon J.M.D. // Langmuir. 2008. V. 24. P. 10560.
42. Jalili R., Aboutalebi S.H., Esrafilzadeh D., Konstantinov K., Moulton S.E., Razal J.M., Wallace G.G. // ACS Nano. 2013. V. 7. P. 3981.
43. Abedin M.J., Gamot T.D., Martin S.T., Ali M., Hassan K.I., Mirshekarloo M.S., Tabor R.F., Green M.J., Majumder M. // ACS Nano. 2019. V. 13. P. 8957.
44. Yang X., Guo C., Ji L., Li Y., Tu Y. // Langmuir. 2013. V. 29. P. 8103.
45. Hong S.-H., Shen T.-Z., Song J.-K. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2015. V. 610. P. 68.
46. Kumar P., Maiti U.N., Lee K.E., Kim S.O. // Carbon. 2014. V. 80. P. 453.
47. Valles C., Young R.J., Lomax D.J., Kinloch I.A. // J. Mater. Sci. 2014. V. 49. P. 6311.
48. Shudo A., Hori K., Penaloza D.P., Matsumoto Y., Okumura Y., Kikuchi H., Lee K.E., Kim S.O., Tanaka K. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 18. P. 22399.
49. Kumar K.S., Pittala S., Sanyadanam S., Paik P. // RCS Adv. 2015. V. 5. P. 14768.
50. Al-Zangana S., Iliut M., Boran G., Turner M., Vijayaraghavan A., Dierking I. // Sci. Rep. 2016. V. 6. 31885.
51. Shen T.-Z., Hong S.-H., Song J.-K. // Nat. Mater. 2014. V. 13. P. 394.
52. Hong S.-H., Shen T.-Z., Song J.-K. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 26304.
53. Shen T.-Z., Hong S.-H., Song J.-K. // Carbon. 2014. V. 80. P. 560.
54. Ahmad R.T.M., Shen T.-Z., Masud A.R., Ekanayaka T.K., Lee B., Song J.-K. // Langmuir. 2016. V. 32. P. 13458.
55. Ahmad R.T.M., Hong S.-H., Shen T.-Z., Masud A.R., Song J.-K. // Appl. Phys. Lett. 2016. V. 108. 251903.
56. Kim M.J., Park J.H., Yamamoto J., Kim Y.S., Scalia G. // Phys. Status Solidi. Rapid Res. Lett. 2016. V. 10. P. 397.

УДК 544.723.5

АДСОРБЦИЯ ПРИРОДНЫХ 3-ФЕНИЛПРОПЕНОВЫХ КИСЛОТ НА ПОВЕРХНОСТИ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

© 2021 г. В. Н. Барвинченко¹, Н. А. Липковская¹, *

¹Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,
ул. Генерала Наумова, Киев-164, 1703164 Украина

*e-mail: lipkovska@ukr.net

Поступила в редакцию 15.07.2020 г.

После доработки 02.09.2020 г.

Принята к публикации 17.09.2020 г.

Показано, что адсорбция 3-фенилпропеновой (коричной), 3-(4-гидроксифенил)пропеновой (кумаровой) и 3-(3-метокси-4-гидроксифенил)пропеновой (феруловой) кислот на поверхности высокодисперсного оксида алюминия характеризуется изотермами L-типа по классификации Джайлса. Величины максимальной адсорбции (примерно 3.3×10^{-4} моль/г), как и константы диссоциации ($pK_{\text{COOH}} = 4.5 \pm 0.1$), практически одинаковы для всех кислот, что предполагает однотипное связывание их молекул с поверхностью адсорбента с участием их карбоксильных групп. Зависимости адсорбции коричной, кумаровой и феруловой кислот от pH представляют собой куполообразные кривые, положение максимума которых по шкале pH совпадает с величинами термодинамических констант диссоциации карбоксильной группы. Найденная линейная корреляция величин адсорбции 3-фенилпропеновых кислот со значениями параметра их гидрофобности ($\lg P$) свидетельствует о заметном вкладе гидрофобных взаимодействий в адсорбцию кислот на поверхности высокодисперсного оксида алюминия.

DOI: 10.31857/S0023291221020026

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время все чаще возникает необходимость выделения и определения фенилпропеновых кислот (ФПК) растительного происхождения, в частности, 3-фенилпропеновой (коричной), 3-(4-гидроксифенил)пропеновой (кумаровой) и 3-(3-метокси-4-гидроксифенил)пропеновой (феруловой) кислот в нативных лекарственных растениях, медицинских препаратах, пищевых продуктах [1, 2]. Растущий интерес к этому классу природных веществ, в первую очередь, связан с их антиоксидантной активностью, которая и обуславливает высокую эффективность лечения и профилактики различных заболеваний [3, 4]. Кроме того, их качественный состав и количественное содержание могут быть критериями доброкачественности при проведении стандартизации пищевых продуктов и напитков [5]. Данные 3-фенилпропеновые кислоты являются структурными звеньями лигнина и используются как модельные соединения при изучении процессов глубокой переработки растительной биомассы и лигнинсодержащих материалов, проводимой с целью получения биотоплива и других продуктов с заданными потребительскими свойствами [6]. Поскольку ФПК являются своеобразными индикаторами распада органических веществ расти-

тельного сырья, важно анализировать их содержание в технологических водах.

Для концентрирования и определения 3-фенилпропеновых кислот [7] применяют преимущественно методы сорбции и высокоэффективной жидкостной хроматографии. В качестве сорбентов используют химически модифицированные силикагели [8, 9], сополимеры на основе полистирола и дивинилбензола [10, 11], цеолиты [12, 13]. Твердофазная экстракция с помощью указанных сорбентов – это длительный и многоступенчатый процесс, требующий большого количества токсичных органических растворителей (метанола, ацетона, ацетонитрила). Следует отметить, что в последние годы в научных исследованиях все большее развитие получают принципы “зеленой” химии, направленные, в частности, на разработку экологически безопасных методов комплексного выделения биологически активных веществ из растительного сырья [14] и их количественного определения [15] с применением экологических растворителей (воды или смесей воды с этанолом). Для выделения и концентрирования индивидуальных ФПК или их смесей из полученных водных и водно-этанольных экстрактов наиболее перспективными промышленными сорбентами

могут быть неорганические оксиды, в частности, диоксид кремния и оксид алюминия.

Так, ранее нами было установлено [16–18], что адсорбция коричневой, феруловой и кофейной кислот из водных растворов на высокодисперсном кремнеземе крайне мала (1–2 мкмоль/г), поскольку происходит на его поверхностных группах $\equiv\text{SiOH}$ исключительно за счет водородных связей с участием карбоксильной и/или фенольной гидроксильной групп и поэтому существенно зависит от конкурирующего процесса сольватации. Величина сорбции ФПК на кремнеземе может быть увеличена только при использовании инертных токсичных растворителей с низкой полярностью и электронодонорной способностью (гексан, четыреххлористый углерод, хлороформ, дихлорэтан).

Более эффективным для адсорбции кислот из водных растворов может оказаться оксид алюминия, так как известно, что, в отличие от диоксида кремния, поверхность Al_2O_3 заряжена положительно в широком интервале значений pH [19]. Действительно, было показано, что динатриевая соль 4,5-дигидроксibenзол-1,3-дисульфокислоты [20, 21], салициловая и сульфосалициловая кислоты [21] эффективно адсорбируются на оксиде алюминия преимущественно за счет электростатического взаимодействия с его положительно заряженной поверхностью.

Сведений об адсорбции структурно однотипных 3-фенилпропеновых кислот, содержащих карбоксильную и фенольную гидроксильную группы и различающихся реакционной способностью в процессах с переносом протона, прочностью и структурой водородных связей в их ассоциатах и комплексах с электронодонорами, что предполагает возможность нескольких механизмов связывания с поверхностью оксида алюминия, нам обнаружить в научной литературе не удалось.

Цель настоящей работы – установление закономерностей адсорбции и изменения спектральных характеристик на поверхности высокодисперсного оксида алюминия структурно однотипных 3-фенилпропеновых кислот – коричневой, кумаровой и феруловой – в зависимости от их химической структуры и кислотности водных растворов в широком диапазоне значений pH.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали высокодисперсный пирогенный оксид алюминия Aeroxide Alu C с размером частиц 13 нм и удельной поверхностью $100 \text{ м}^2/\text{г}$ (Evonik Degussa AG) в форме 0.2%-ной водной дисперсии (ионная сила 0.01 н.), которую получали перемешиванием навесок сорбента

(1.00 г) и NaCl (0.29 г) с водой (500 мл) магнитной мешалкой в течение 2 ч.

Исходные растворы коричневой, кумаровой, феруловой кислот (Sigma-Aldrich) готовили растворением точных навесок в горячей дистиллированной воде. Рабочие растворы готовили непосредственно перед экспериментом. Растворы хлористоводородной кислоты и щелочи получали из концентрированной HCl и NaOH марки “ч. д. а.”. Кислотность растворов до и после адсорбции контролировали с помощью стеклянного электрода универсального иономера Hanna Instruments HI 221.

Электронные спектры растворов исследуемых ФПК до и после смешивания с дисперсией оксида алюминия измеряли на спектрофотометре Specord M-40 (Karl Zeiss Jena, Германия) в ячейке для мутных растворов в кварцевых кюветах. С целью устранения влияния фона на аналитический сигнал, полученный при измерении спектров поглощения исследуемых дисперсий и растворов, использовали метод гетерохроматической экстраполяции при двух длинах волн [22].

Адсорбцию ФПК из водных растворов на поверхности оксида алюминия изучали в статических условиях. Для этого 10 мл раствора исследуемой кислоты требуемой концентрации смешивали с 10 мл 0.2%-ной водной дисперсии адсорбента, задавали необходимое значение pH и перемешивали до установления равновесия (2 ч при 20°C). Затем измеряли спектр поглощения полученной дисперсии Al_2O_3 (оптическую плотность $A_{\text{дисп}}$), поскольку при концентрации 0.1% она обладает высокой седиментационной устойчивостью и достаточной прозрачностью. Равновесный раствор отделяли центрифугированием (8000 об./мин, 15 мин) и измеряли его спектр поглощения (A_{C}). Оптическую плотность адсорбированных на оксиде алюминия коричневой, кумаровой и феруловой кислот (A^s) определяли как арифметическую разницу

$$A^s = A_{\text{дисп}} - A_{\text{C}}. \quad (1)$$

В качестве образца сравнения использовали дисперсию чистого оксида алюминия, проведенную через все те же стадии, что и исследуемые образцы.

Для определения равновесной концентрации ФПК в центрифугат добавляли раствор HCl для установления $\text{pH} < 2.5\text{--}3.0$ (при котором светопоглощение ФПК практически не зависит от pH), измеряли оптическую плотность и рассчитывали равновесную концентрацию кислот исходя из соответствующего молярного коэффициента поглощения ϵ , найденного экспериментально в этих условиях. Для этого предварительно были исследованы зависимости оптической плотности растворов ФПК от их концентрации, которые были линеаризованы методом наименьших квад-

ратов с коэффициентами корреляции $r^2 \geq 0.9997$. Найденные величины молярного коэффициента поглощения ($M^{-1} \text{ см}^{-1}$) составили: $\epsilon_{278 \text{ нм}} = 2.06 \times 10^4$ (коричневая кислота), $\epsilon_{310 \text{ нм}} = 1.97 \times 10^4$ (кумаровая кислота), $\epsilon_{324 \text{ нм}} = 1.78 \times 10^4$ (феруловая кислота).

Величину адсорбции (a , моль/г) рассчитывали по формуле $a = (C - [C])V/m$, где C и $[C]$ – соответственно исходная и равновесная концентрации ФПК (M), V – объем раствора (л), m – масса сорбента (г).

Изотерму адсорбции анализировали с использованием уравнения Ленгмюра:

$$a = a_{\infty} K[C]/(1 + K[C]), \quad (2)$$

где a_{∞} – величина максимальной адсорбции (моль/г), K – константа равновесия адсорбционного процесса (л/моль).

В линейной форме уравнение (2) имеет вид

$$[C]/a = 1/a_{\infty} K + [C]/a_{\infty}. \quad (3)$$

Построенный в координатах $[C]/a$ от $[C]$ график представляет собой прямую линию, исходя из параметров которой рассчитывали величину максимальной адсорбции a_{∞} и константу равновесия адсорбционного процесса K .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кислотность среды является важным параметром процесса адсорбции для соединений, содержащих карбоксильные и гидроксильные группы. При исследовании адсорбционных взаимодействий в гетерогенной системе оксид алюминия/раствор 3-фенилпропеновой кислоты необходимо учитывать все возможные реакции, происходящие в растворе адсорбата и на поверхности адсорбента. В водных растворах одноосновная коричневая и двухосновные кумаровая и феруловая кислоты в зависимости от pH раствора существуют в молекулярной и/или депротонированной формах, распределения которых (рис. 1, кривые 1 и 2) были рассчитаны исходя из значения их первых термодинамических констант диссоциации ($pK_{\text{COOH}} = 4.5 \pm 0.1$) [23]. Поскольку величины констант диссоциации фенольных гидроксильных групп кумаровой и феруловой кислот находятся в области 8.7–9.5, то в исследуемом интервале pH 2–7 дианионы практически не образуются.

Поверхность Al_2O_3 амфотерна и в соответствии с положениями теории комплексообразования [24] ее заряд изменяется при взаимодействии с протонами водного раствора. Такие равновесия протонирования и депротонирования поверхностных $\equiv AlOH$ -групп описываются уравнениями

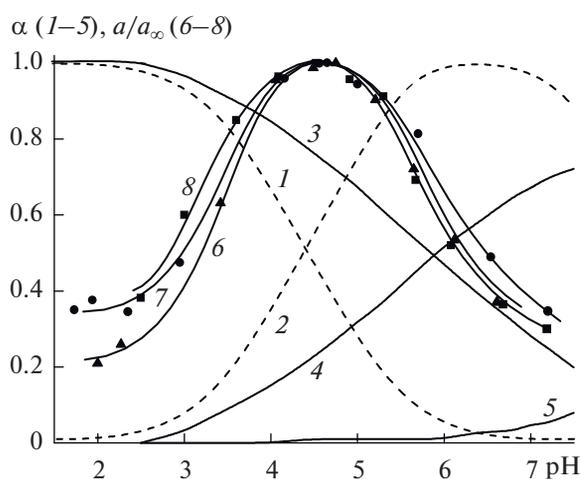


Рис. 1. Распределения молекулярной (1) и депротонированной (2) форм ФПК в растворе; распределения на поверхности оксида алюминия протонированных $\equiv AlOH_2^+$ (3), недиссоциированных $\equiv AlOH$ (4) и депротонированных $\equiv AlO^-$ (5) групп [25, 26]; степень адсорбции a/a_{max} коричневой (6), кумаровой (7), и феруловой (8) кислот в зависимости от pH.



и характеризуются константами pK_1 и pK_2 , величины которых, согласно [25, 26], составляют 6.8 и 9.2.

На основе приведенных значений констант были построены диаграммы распределения относительной доли (α) поверхностных групп оксида алюминия – протонированных $\equiv AlOH_2^+$ (кривая 3), недиссоциированных $\equiv AlOH$ (кривая 4) и депротонированных $\equiv AlO^-$ (кривая 5) – в зависимости от pH раствора (рис. 1). Видно, что адсорбционные кривые для коричневой (6), кумаровой (7), и феруловой (8) кислот проходят через максимум, положение которого на шкале pH примерно соответствует константе диссоциации карбоксильной группы ФПК. Одинаковый вид этих зависимостей указывает на то, что адсорбция данных кислот происходит по одному и тому же механизму, что возможно только с участием группы $-COOH$. С ростом pH от 2 до примерно 4.5 адсорбция ФПК на оксиде алюминия увеличивается. В этом интервале pH на поверхности адсорбента доминируют протонированные группы $\equiv AlOH_2^+$ (кривая 3), а в растворе – молекулярная форма кислоты (кривая 1). При $pH > 4.5$ доля депротонированных карбоксильных групп увеличивается, но, несмотря на это, величина адсорбции снижается, очевидно, вследствие уменьшения количества поверхностных групп $\equiv AlOH_2^+$. При $pH < 4$ вклад в адсорбцию исследуемых ФПК образования во-

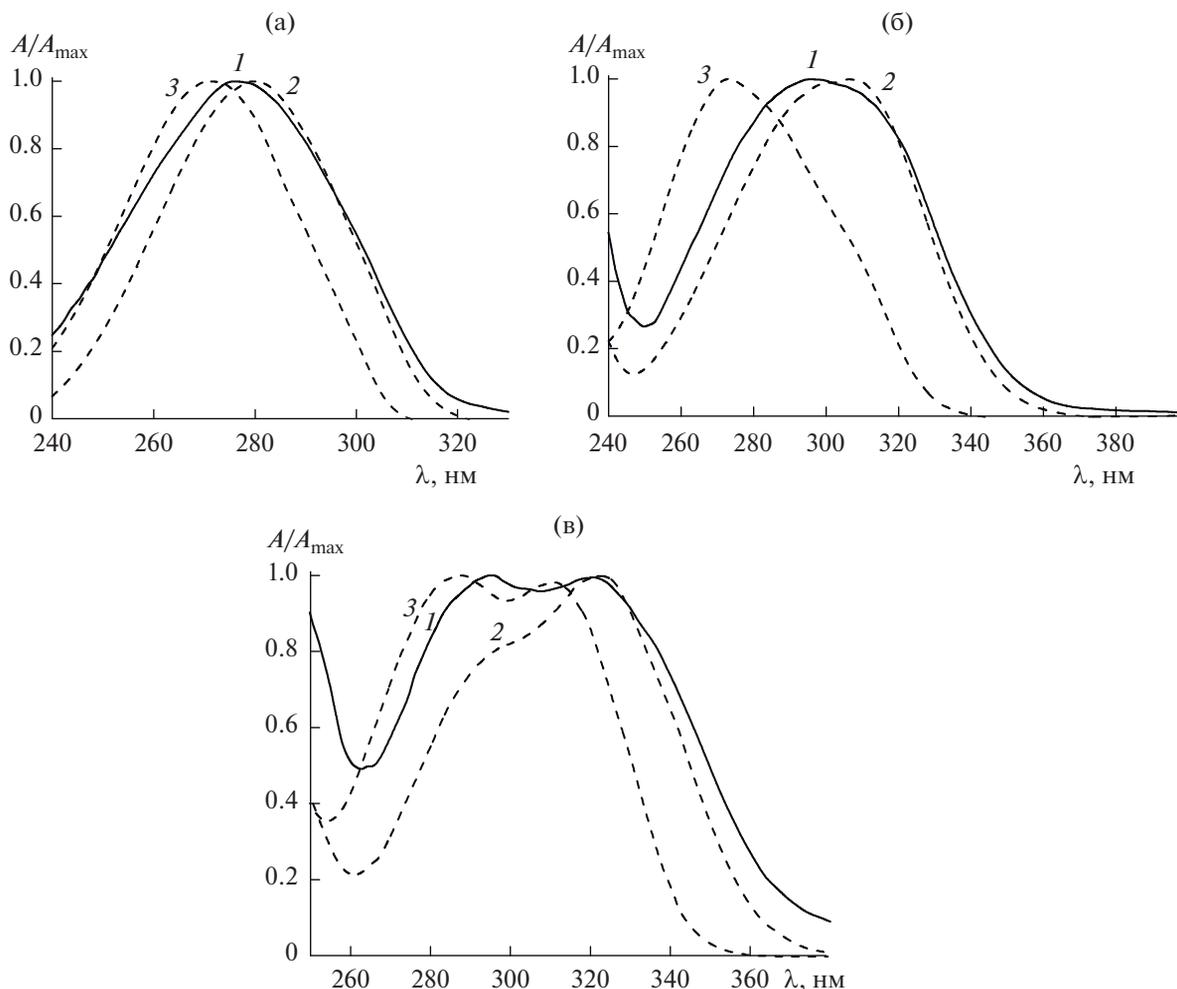


Рис. 2. Нормированные спектры поглощения коричной (а), кумаровой (б) и феруловой (в) кислот, адсорбированных на поверхности оксида алюминия при рН 2 (1), и растворов этих кислот при рН 2 (2) и 6.5 (3).

дородных связей между карбонильной группой их молекул и нейтральными $\equiv\text{AlOH}$ -группами поверхности оксида алюминия, который доминировал в случае адсорбции ФПК на диоксиде церия [23], является сравнительно небольшим, поскольку в этой области рН концентрация групп $\equiv\text{AlOH}$ на поверхности слишком низка. При увеличении рН свыше 4.5 ситуация оказывается обратной: концентрация нейтральных групп $\equiv\text{AlOH}$ растет, а концентрация молекулярной формы кислоты в растворе уменьшается.

Дополнительная информация о механизме адсорбции была получена из сравнительного анализа спектральных характеристик ФПК, в частности, положения максимумов (λ_{max}) в их спектрах поглощения, которые являются чувствительными маркерами кислотно-основных равновесий 3-фенилпропеновых кислот в растворах и на поверхности оксида алюминия. Следует отметить, что непосредственное измерение оптической плотности дисперсии оксида алюминия в присут-

ствии 3-фенилпропеновых кислот позволяет исследовать в одинаковых условиях спектральные характеристики ФПК в растворах и на поверхности адсорбента.

В качестве примера на рис. 2 приведены нормированные спектры поглощения коричной (а), кумаровой (б) и феруловой (в) кислот, адсорбированных из растворов с рН 2 на поверхности оксида алюминия (кривые 1), спектры равновесных растворов с рН 2 (кривые 2) и растворов ФПК с рН 6.5 (кривые 3), в которых эти кислоты существуют в молекулярной и депротонированной форме соответственно.

Как видно на рис. 2, в результате адсорбции при рН < 4.5 в спектрах поглощения коричной и кумаровой кислот наблюдаются однотипные изменения, а именно, происходит гипсохромный сдвиг спектров адсорбированных кислот относительно спектров их растворов. Так, в случае феруловой кислоты, сдвиг спектра характеризуется

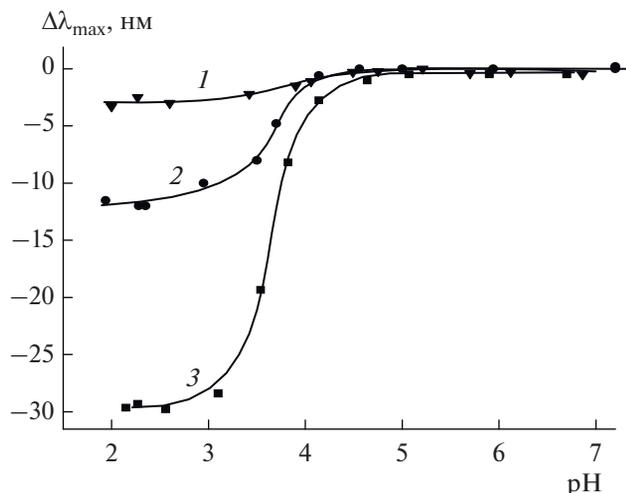


Рис. 3. Разность в длинах волн, отвечающих максимуму в спектрах поглощения ($\Delta\lambda_{\max}$) коричневой (1), кумаровой (2) и феруловой (3) кислот на поверхности Al_2O_3 ($\lambda_{\max}^{\text{ФПК}/\text{Al}_2\text{O}_3}$) и в соответствующих равновесных растворах ($\lambda_{\max}^{\text{ФПК}}$), в зависимости от рН.

смещением максимума оптической плотности от $\lambda'_{\max} = 323$ нм к $\lambda''_{\max} = 290$ нм (рис. 2в, кривая 1).

Было изучено влияние рН растворов на величину разности длин волн спектральных максимумов ($\Delta\lambda_{\max}$) для коричневой (кривая 1), кумаровой (кривая 2) и феруловой (кривая 3) кислот, адсорбированных на поверхности Al_2O_3 ($\lambda_{\max}^{\text{ФПК}/\text{Al}_2\text{O}_3}$), и в соответствующих растворах ($\lambda_{\max}^{\text{ФПК}}$) (рис. 3).

Из анализа данных рис. 3 видно, что при рН $< pK_{\text{COOH}}$ величины λ_{\max} адсорбированных ФПК соответствуют λ_{\max} для этих кислот в растворах при значительно больших рН. Это указывает на большую долю депротонированной формы кислоты на поверхности Al_2O_3 по сравнению с раствором той же кислотности. Максимальное отклонение $\lambda_{\max}^{\text{ФПК}/\text{Al}_2\text{O}_3}$ от $\lambda_{\max}^{\text{ФПК}}$ в растворах наблюдается при рН 2–3, т.е. в условиях, когда на поверхности адсорбента доминируют протонированные группы $\equiv\text{AlOH}_2^+$ (рис. 1, кривая 3), а в растворе – кислоты в молекулярной форме (рис. 1, кривая 1). Можно предположить, что при адсорбции в интервале рН 2–3.5 происходит поляризация связей в молекуле ФПК (схема 1), в результате чего облегчается отщепление протона карбоксильной группы и связывание аниона с протонированной группой $\equiv\text{AlOH}_2^+$ на поверхности оксида алюминия (схема 2).

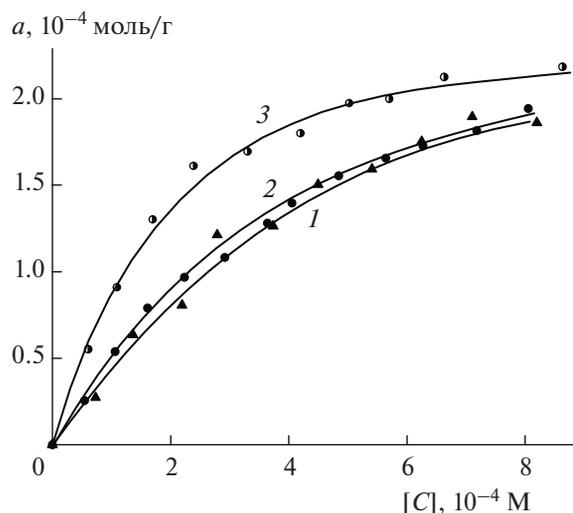
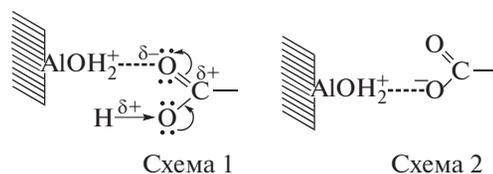


Рис. 4. Изотермы адсорбции коричневой (1), кумаровой (2), феруловой (3) кислот на оксиде алюминия при рН 4.5.



С ростом рН выше 3 увеличивается содержание анионной формы кислоты в растворе и величина сдвига $\Delta\lambda_{\max}$ уменьшается, достигая нуля при рН $\approx pK_{\text{COOH}}$. При рН > 4.5 значения λ_{\max} в спектрах ФПК в растворах и на поверхности оксида алюминия практически совпадают, т.е. не наблюдается поляризующего действия поверхностных групп адсорбента на адсорбированные кислоты, что объясняется существованием ФПК преимущественно в депротонированной форме.

Количественные параметры адсорбции ФПК были исследованы при рН максимального извлечения кислот. На рис. 4 приведены полученные изотермы адсорбции коричневой (кривая 1), кумаровой (кривая 2) и феруловой (кривая 3) кислот при рН 4.5. Максимальная концентрация ФПК в исходном растворе не превышала величину 1×10^{-3} М, которая определялась ограниченной растворимостью этих кислот в воде.

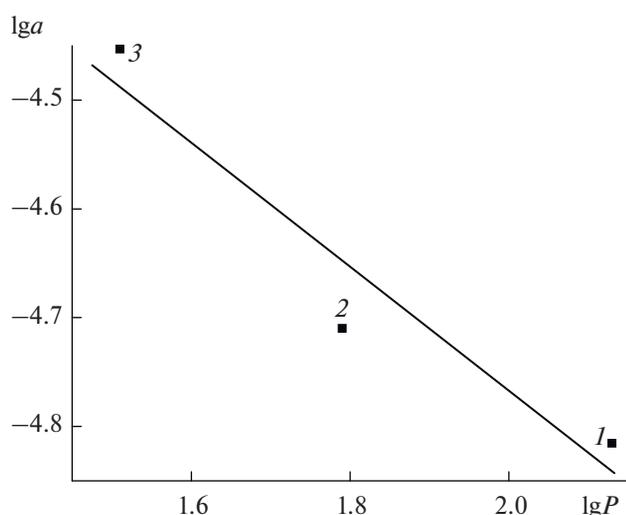
Из рис. 4 следует, что изотермы кислот относятся к L-типу по классификации Джайлса [27] и линеаризуются в координатах уравнения Ленгмюра. Соответствующие рассчитанные значения максимальной адсорбции, константы равновесия адсорбционного процесса и коэффициенты корреляции приведены в табл. 1. Видно, что рассчитанные величины максимальной адсорбции a_{∞} коричневой, кумаровой и феруловой кислот практически совпадают, что возможно лишь при усло-

Таблица 1. Параметры сорбции 3-фенилпропеновых кислот на оксиде алюминия

Кислота	$a_{\infty}, 10^{-4}$ моль/г	K , л/моль	R	n
Коричная	3.32	1736	0.968	9
Кумаровая	3.31	1756	0.990	12
Феруловая	3.25	3590	0.980	8

вии их связывания с поверхностью по одному механизму, а именно через карбоксильную группу, кислотность которой не зависит от наличия заместителей (гидроксильной и метоксильной групп) в бензольном кольце. Это согласуется с изложенными выше данными, полученными при изучении влияния рН на адсорбцию ФПК (рис. 1).

Следует отметить, что исследуемые ФПК характеризуются наличием в их молекулах как гидрофобных (этиленовые и фенильные радикалы), так и гидрофильных (карбоксильные группы и фенильные гидроксилы) фрагментов. Поэтому их связывание с поверхностью оксида алюминия может быть обусловлено как электростатическим взаимодействием и водородными связями (гидрофильный вклад), так и поляризационными и дисперсионными силами, действующими на арильные фрагменты (гидрофобный вклад). Общепринятым параметром гидрофобности, характеризующим лиофильные свойства веществ, является величина коэффициента их распределения P в системе вода/ n -октанол ($\lg P$). Приведенные в литературе [28] значения $\lg P$ для коричной ($\lg P = 2.13$), кумаровой ($\lg P = 1.79$) и феруловой ($\lg P = 1.51$) кислот позволяют отнести их к умеренно гидрофобным соединениям ($1 < \lg P < 3$).

**Рис. 5.** Зависимость величин адсорбции коричной (1), кумаровой (2) и феруловой (3) кислот на оксиде алюминия от $\lg P$. $[C] = 5.0 \times 10^{-5}$ М.

На рис. 5 представлена зависимость логарифмов величин адсорбции коричной, кумаровой, феруловой кислот на оксиде алюминия от значений их $\lg P$ при одинаковой равновесной концентрации ФПК в растворе. Полученная зависимость линейна ($R = 0.980$), что свидетельствует о наличии корреляции между этими двумя параметрами, т.е. о заметном вкладе гидрофобных взаимодействий в адсорбцию.

Таким образом, установлены закономерности адсорбции на поверхности высокодисперсного оксида алюминия природных 3-фенилпропеновых кислот в зависимости от их химической структуры и кислотности водных дисперсий в широком интервале физиологических значений рН.

Совпадение для всех изученных ФПК величин их максимальной адсорбции, а также положения максимумов на кривых зависимости адсорбции от рН, совпадающих с термодинамическими константами диссоциации карбоксильной группы кислот, предполагает однотипное связывание молекул адсорбата с поверхностью оксида преимущественно через карбоксильные группы.

Найденные закономерности и параметры адсорбции позволяют выработать практические рекомендации по использованию оксида алюминия в качестве сорбента для извлечения, концентрирования и определения 3-фенилпропеновых кислот.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *El-Seedi H.R., El-Said A.M., Khalifa S.A. et al.* // J. Agric. Food Chem. 2012. V. 60. P. 10877.
2. *Balasundram N., Sundram K., Samman S.* // Food Chem. 2006. V.99. P.191.
3. *Razzaghi-Asl N., Garrido J., Khazraei H. et al.* // Curr. Med. Chem. 2013. V. 20. P. 4436.
4. *Яшин Я.И., Рыжнев В.Ю., Яшин А.Я., Черноусова Н.И.* Природные антиоксиданты. Содержание в пищевых продуктах и влияние их на здоровье и старение человека. М.: ТрансЛит, 2009.
5. *Яшин А.Я.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. С. 419.
6. *Физическая химия лигнина* / Под ред. Боголицины К.Г., Лунина В.В. Архангельск: Архангельский гос. технический ун-т, 2009.
7. *Arceusz A., Wesolowski M., Konieczynski P.* // Nat. Prod. Commun. 2013. V. 8. P. 1821.
8. *Zeng H., Liu Z., Zhao S. et al.* // J. Sep. Sci. 2016. V. 39. P. 3806.
9. *Шилько Е.А., Милевская В.В., Темердашев З.А., Киселева Н.В.* // Аналитика и контроль. 2018. Т. 22. P. 303.

10. *Silva M., Castellanos L., Ottens M.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018. V. 57. P. 5359.
11. *Dávila-Guzman N.E., Cerino-Córdova F.J., Diaz-Flores P.E. et al.* // *Chem. Eng. J.* 2012. V. 183. P. 112.
12. *Simon V., Thuret A., Candy L. et al.* // *Chem. Eng. J.* 2015. V. 280. P. 748.
13. *Thiel A., Tippkötter N., Suck K. et al.* // *Eng. Life Sci.* 2013. V. 13. P. 239.
14. *Anastas P.T., Warner J.C.* *Green Chemistry: Theory and Practice.* Oxford: Oxford University Press, 2000.
15. *Eldin A.B., Ismaiel O.A., Hassan W.E., Shalaby A.A.* // *J. Anal. Chem.* 2016. V. 71. P. 861.
16. *Погорелый В.К., Барвинченко В.Н., Пахлов Е.М., Смирнова О.В.* // *Коллоид. журн.* 2005. Т. 67. С. 201.
17. *Довбий О.А., Казакова О.А., Липковская Н.А.* // *Коллоид. журн.* 2006. Т. 68. С. 777.
18. *Погорелый В.К., Казакова О.А., Барвинченко В.Н. и др.* // *Коллоид. журн.* 2007. Т. 69. С. 226.
19. *Чукин Г.Д.* *Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций.* М.: Принта, 2010.
20. *Тихомирова Т.И., Кубышев С.С., Иванов А.В.* // *Журн. физ. химии.* 2013. Т. 87. С. 1366.
21. *Jiang L., Gao L., Liu Y.* // *Colloids Surf. A.* 2002. V. 211. P. 165.
22. *Бернштейн И.Я., Каминский Ю.Л.* *Спектрофотометрический анализ в органической химии.* Л.: Химия, 1986.
23. *Барвинченко В.Н., Липковская Н.А., Кулик Т.В., Картель Н.Т.* // *Коллоид. журн.* 2019. Т. 81. С. 3.
24. *Westall J.C., Hohl H.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 1980. V. 12. P. 265.
25. *Tombácz E., Szekeres M.* // *Langmuir.* 2001. V. 17. P. 1411.
26. *Tombácz E., Szekeres M., Klumpp E.* // *Langmuir.* 2001. V. 17. P. 1420.
27. *Giles C.H., MacEwan T.H., Nakhwa S.N., Smith D.* // *J. Chem. Soc.* 1960. V.10. P. 3973.
28. *Chemical information resources from the National Library of Medicine* <http://sis.nlm.nih.gov/chemical.html>.

УДК 537.9

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МАГНИТНЫХ ЭМУЛЬСИЯХ ПРИ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ПЕРЕМЕННЫМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ

© 2021 г. Е. С. Бекетова¹, *, О. А. Нечаева¹, В. Д. Мкртчян¹,
А. Р. Закинян¹, Ю. И. Диканский¹

¹Северо-Кавказский федеральный университет,
ул. Пушкина, 1, Ставрополь, 355017 Россия

*e-mail: tkacheva_es.86@mail.ru

Поступила в редакцию 31.08.2020 г.

После доработки 12.10.2020 г.

Принята к публикации 23.10.2020 г.

Исследованы особенности взаимодействия с переменным электрическим полем магнитных эмульсий, представляющих собой систему микрокапель магнитных жидкостей на углеводородной основе, взвешенных в несмешивающейся с ними масляной среде. Показана возможность формирования в таких средах в переменном электрическом поле различных структурных решеток, изменять тип которых можно путем варьирования частоты поля и температуры, а также дополнительного воздействия постоянным магнитным полем. Анализ полученных результатов проведен с учетом движения жидких фаз, обусловленного накоплением свободного заряда на межфазных границах.

DOI: 10.31857/S0023291221020038

ВВЕДЕНИЕ

Исследованию особенностей взаимодействия микрокапель магнитных жидкостей с магнитным и электрическим полями посвящено достаточно большое количество работ (см., например, [1–11]), в которых рассматривались особенности как деформации, так и развития неустойчивости их формы. Как правило, такие исследования проводятся при использовании тонких слоев магнитных коллоидов, содержащих микрокапельные агрегаты. При этом если первоначально эксперименты проводились в магнитных полях [1–3, 9], то в дальнейшем изучение особенностей деформации микрокапель проводилось и в электрических полях, а также при совместном воздействии электрического и магнитного полей [4–8, 11]. В [4, 6] было установлено, что в переменных электрических полях капли могут как сплющиваться, так и удлиняться вдоль направления поля, тогда как капли, находящиеся в магнитном поле, всегда удлиняются вдоль его направления. Такое отличие поведения микрокапель в электрическом поле связано с развитием в электрическом поле движения жидких фаз вдоль границ микрокапель, обусловленного накоплением свободного заряда на межфазных границах. Ранее такой механизм деформации капель гомогенной жидкости в постоянном электрическом поле был рассмотрен в работе [12]. Согласно ее результатам,

характер деформации капель (сплющивание или удлинение вдоль поля) определяется соотношением проводимостей и диэлектрических проницаемостей вещества капли и окружающей ее среды. При объяснении особенностей деформации капель в переменном поле на основе этого механизма необходимо также учесть релаксационных эффектов, что было предпринято в [4].

В [5, 6] исследовано влияние переменных электрических полей на характер структуры магнитных жидкостей с хорошо развитой системой микрокапельных агрегатов. В таких средах возможно формирование структурных решеток лабиринтного или гексагонального типа в зависимости от частоты поля. Очевидно, что тип наблюдаемых структурных решеток во многом связан с соотношением времен релаксации различных процессов, характерных для таких систем, помещенных в переменное электрическое поле: максвелловского времени релаксации заряда, времени релаксации анизотропии формы капель, времени их поворота в поле и времени развития электрогидродинамических течений. Однако механизмы формирования таких структурных решеток остаются еще недостаточно ясными, что является одной из причин отсутствия теоретического описания этих явлений.

Следует заметить, что использование в качестве объектов такого исследования системы мик-

рокапельных агрегатов приводит к затруднениям при анализе результатов из-за сложности определения электрических и магнитных параметров агрегатов, которые к тому же могут отличаться для различных образцов используемых магнитных жидкостей с микрокапельной структурой.

В настоящей работе исследовались микрокапли магнитных эмульсий, полученных диспергированием однородной магнитной жидкости в масляной среде [13]. В отличие от магнитных эмульсий на водной основе их можно отнести к слабо проводящим средам, их микрокапли отличаются от микрокапель эмульсий на основе воды малым межфазным натяжением на границе капли—среда, что делает возможным их деформацию (как и исследовавшихся ранее микрокапельных агрегатов магнитных жидкостей) даже в небольших магнитном и электрическом полях. В таких эмульсиях возможны структурные превращения, аналогичные наблюдавшимся ранее в магнитных жидкостях с микрокапельными агрегатами. При этом физические параметры эмульсий определяются параметрами диспергируемой магнитной жидкости и дисперсионной среды, измерение которых не представляет большой сложности. При проведении экспериментальных исследований структурных превращений в таких средах в переменном электрическом поле кроме частоты и напряженности поля варьировалась также температура. Также исследовалось влияние на формирование структурных решеток дополнительного воздействия постоянным магнитным полем.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБРАЗЦЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования использовались два образца магнитной эмульсии, представляющие собой взвесь микрокапель магнитной жидкости в масляной среде. Образец № 1 был получен путем добавления в масло АМГ-10 однородной магнитной жидкости с магнетитовыми частицами, дисперсионной средой в которой являлось масло ЛЗ-МГ-2, при этом соотношение объемов АМГ-10 и исходного образца магнитной жидкости составляло 9 : 1. Смесь перемешивали с помощью электромеханической мешалки, в результате чего получали магнитную эмульсию, содержащую микрокапли магнитной жидкости диаметром 10–16 мкм. Аналогичным образом приготавливали образец № 2, отличием являлось использование в качестве диспергируемой среды магнитной жидкости на основе керосина с магнетитовыми частицами.

Измерения диэлектрической проницаемости ϵ и проводимости γ компонентов эмульсий проводили мостовым методом. Для определения диэлектрической проницаемости исследуемый образец помещали в ячейку с медными электрода-

ми, представляющую собой конденсатор в форме прямоугольного параллелепипеда, имеющего размеры $30 \times 40 \times 2.5$ мм. Далее измеряли емкость ячейки по параллельной схеме замещения. Для измерений применяли цифровой мост переменного тока GW Instek LCR-78110G с частотой измерительного сигнала 1 кГц. Искомая величина диэлектрической проницаемости ϵ определялась из выражения

$$\epsilon = \frac{C - C_p}{C_0 - C_p},$$

где C_0, C – емкости пустой ячейки и ячейки, заполненной образцом, C_p – паразитная емкость ячейки, создаваемая соединительными проводами, диэлектрическими прокладками и краевым эффектом. Паразитную емкость определяли при помощи эталонной жидкости согласно соотношению $C_p = (\epsilon_s C_0 - C) / (\epsilon_s - 1)$, где ϵ_s – диэлектрическая проницаемость эталонной жидкости, в качестве которой использовали ундекан $\epsilon_s = 2$.

Электропроводность измеряли аналогичным образом. По измеренной величине активной проводимости G ячейки с образцом определяли удельную электропроводность: $\gamma = G\epsilon_0 / (C_0 - C_p)$.

Для определения величины межфазного натяжения на границе микрокапля—среда были проведены измерения зависимости деформации капли магнитной жидкости в масле АМГ от величины напряженности однородного стационарного магнитного поля. Полученные экспериментальные данные затем аппроксимировали аналитической зависимостью [14]:

$$H^2 = \frac{2\sigma}{\mu_0 R} \left(\frac{1}{\mu - 1} + N \right)^2 \times \frac{(3 - 2e^2)/e^2 - (3 - 4e^2) \arcsin e / (e^3(1 - e^2)^{1/2})}{(1 - e^2)^{2/3} \left[(3 - e^2) \ln((1 + e)/(1 - e)) / e^5 - 6/e^4 \right]},$$

где N – деполяризующий фактор деформированной капли,

$$N = \frac{1 - e^2}{2e^3} \left(\ln \frac{1 + e}{1 - e} - 2e \right), \quad e = \sqrt{1 - \frac{b^2}{a^2}},$$

μ – магнитная проницаемость магнитной жидкости, R – радиус капли. Величина σ выступает в качестве параметра аппроксимации.

В табл. 1 представлены физические параметры магнитных жидкостей, использованных для приготовления образцов, а также дисперсионных сред эмульсий.

Структурные превращения в системе микрокапель эмульсий в электрическом поле изучали с помощью оптического микроскопа типа Биолам, не содержащего намагничивающихся деталей.

Микроскоп был снабжен видеокамерой, сопряженной с компьютером. Для исследования структуры эмульсий использовали кювету, представляющую собой две прозрачные прямоугольные стеклянные пластины с токопроводящим покрытием (рис. 1). Между проводящими поверхностями стекол помещалась фторопластовая пленка с круглым отверстием посредине, которое заполнялось магнитной эмульсией. Толщина слоя жидкости составляла 50–70 мкм и регулировалась подбором пленок полимера разной толщины. Для создания между пластинами переменного электрического поля на них подавали напряжение от генератора, эффективное значение напряженности поля оценивалось по значению напряжения U и расстоянию между проводящими поверхностями стекол d ($E_{эф} = \frac{U}{d}$). Кювету с исследуемой жидкостью прижимали с помощью механического зажима к термостатирующей системе 7, которая представляла собой массивный медный параллелепипед, через пазы в толще которого прокачивалась вода с заданной температурой.

Температуру контролировали с помощью медь-константановой термопары, расположенной под прижатой к термостатирующей системе стенкой кюветы с эмульсией. Для осуществления дополнительного воздействия магнитным полем, ячейка была снабжена намагничивающей системой (катушками Гельмгольца), создающей однородное поле в объеме, в несколько раз превышающем габариты кюветы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Первоначально был исследован образец № 1 магнитной эмульсии, в котором (как и в образце № 2) микрокапли сохраняли сферическую форму в отсутствие внешних воздействий (рис. 2а). Установлено, что воздействие переменного электрического поля приводит к структурным изменениям эмульсии, характер которых существенно зависит от амплитуды и частоты поля, а также температуры. Так, при постоянной температуре воздействие низкочастотного поля (20–30 Гц) при малых значениях напряжения на ячейке (до 40 В) приводит к деформации капель (сплющиванию вдоль направления поля), исследование особенностей которой проводилось нами ранее [4, 6, 7].

При повышении напряженности поля происходит развитие электрогидродинамических течений и разрушение микрокапельной структуры (рис. 2б). Специально проведенные наблюдения за процессом разрушения капель в подобных условиях показали, что при увеличении напряженности поля устойчивое положение капель нарушается: первоначально они переходят в коле-

Таблица 1. Физические параметры магнитных эмульсий

Дисперсная фаза образца № 1	
Плотность, кг/м ³	1326
Проводимость, См/м	3.3×10^{-6}
Диэлектрическая проницаемость	5.2
Динамическая вязкость, мПа с	10.9
Межфазное натяжение на границе капля/среда, Н/м	3.05×10^{-7}
Дисперсная фаза образца № 2	
Плотность, кг/м ³	1293
Проводимость, См/м	1.7×10^{-6}
Диэлектрическая проницаемость	4.6
Динамическая вязкость, мПа с	3.9
Межфазное натяжение на границе капля/среда, Н/м	2.1×10^{-7}
Дисперсионная среда образцов (масло АМГ-10)	
Плотность, кг/м ³	776
Проводимость, См/м	10^{-14}
Диэлектрическая проницаемость	2.2
Динамическая вязкость, мПа с	14.5

бательное движение и одновременно начинают испускать струйки, состоящие из более мелких капелек. В дальнейшем наблюдается развитие электрогидродинамических течений и окончательное разрушение исходных капель. Из-за малого размера образовавшихся капелек и их непрерывного перемешивания электрогидродинамическими течениями они становятся малоразличимыми. Однако последующее повышение частоты поля приводит к уменьшению интенсивности течений и, при некотором пороговом значении частоты (около 1.5 кГц), формированию лабиринтной структурной сетки (рис. 2в). При продолжении увеличения частоты происходило утоньшение ее фрагментов с последующими разрывами и, при некотором значении частоты (около 2 кГц), трансформация в систему микрокапель, равномерно распределенных в плоскости слоя эмульсии (рис. 2г).

Аналогичные результаты были получены также для образца № 2 магнитной эмульсии. В качестве примера на рис. 3 приведены фотографии лабиринтной и микрокапельной структур, полученных при использовании этого образца.

Следует отметить, что формирование структурных решеток для обоих образцов магнитной эмульсии наблюдается в одном и том же частотном диапазоне электрического поля, однако пороговые значения их возникновения несколько различаются. Так, пороговые значения для лаби-

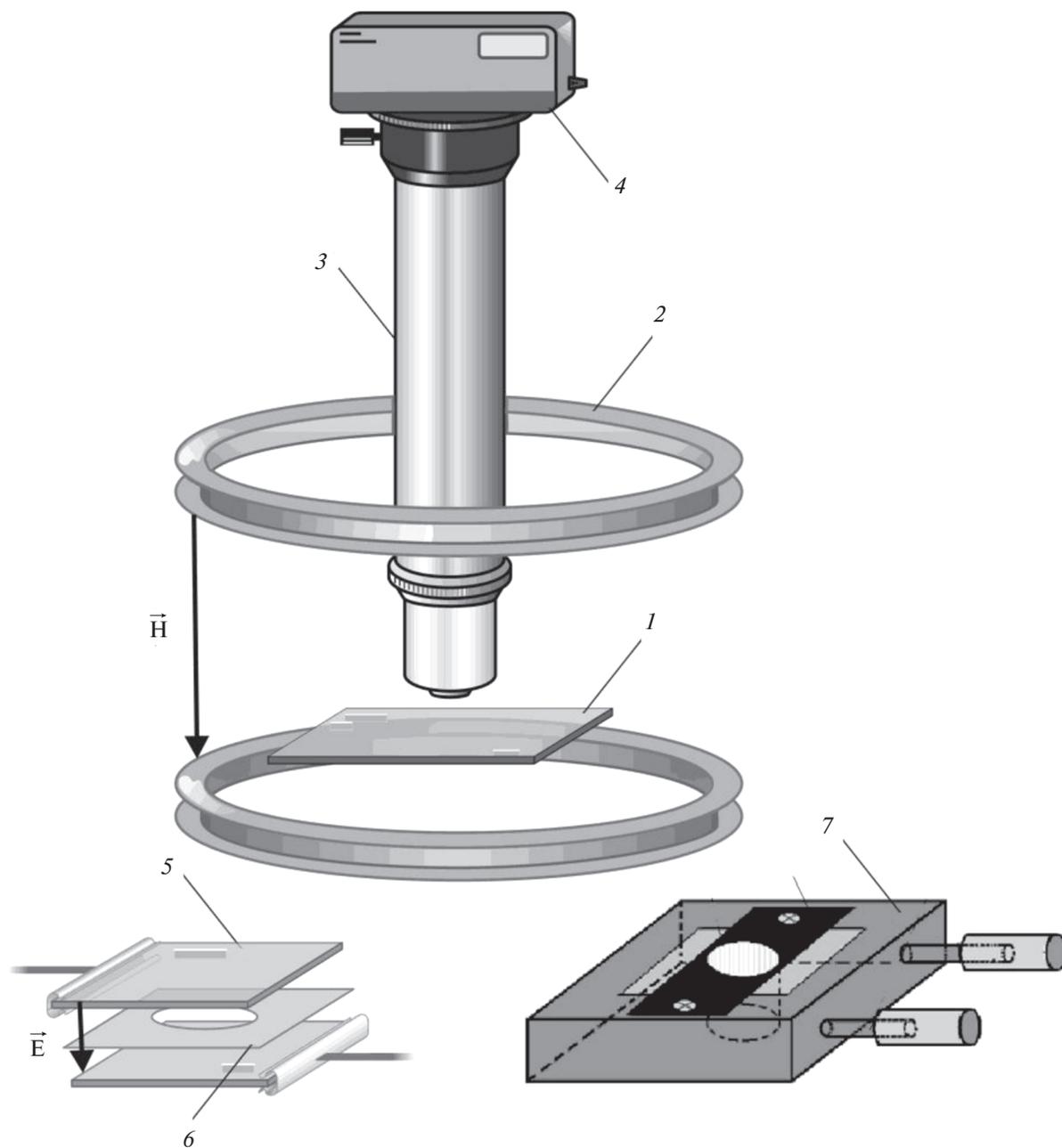


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – предметный стол, 2 – катушки Гельмгольца, 3 – оптический микроскоп, 4 – видеокамера, 5 – прозрачное токопроводящее покрытие, 6 – фторопластовая пленка, 7 – термостатирующая система.

ринтной и микрокапельной структур в случае образца № 1 составляют 1.5 и 2 кГц соответственно, а для образца № 2 – 0.4 и 0.9 кГц. Кроме того, различаются и размерные параметры решеток, образующихся в разных образцах.

Выяснено, что пороговые частоты образования как лабиринтной, так и микрокапельной структурных решеток в переменном электрическом поле существенно зависят от температуры. Так, при повышении температуры образца поро-

говая частота образования лабиринтной структуры увеличивается, как и частота, при которой эта структура трансформируется в систему отдельных микрокапель. На рис. 4 приведены температурные зависимости частоты, соответствующей возникновению лабиринтной структуры (кривая 1) и ее переходу в систему микрокапель (кривая 2).

Таким образом, оказывается возможным регулировать структурное состояние исследованной магнитной жидкости, находящейся в переменном

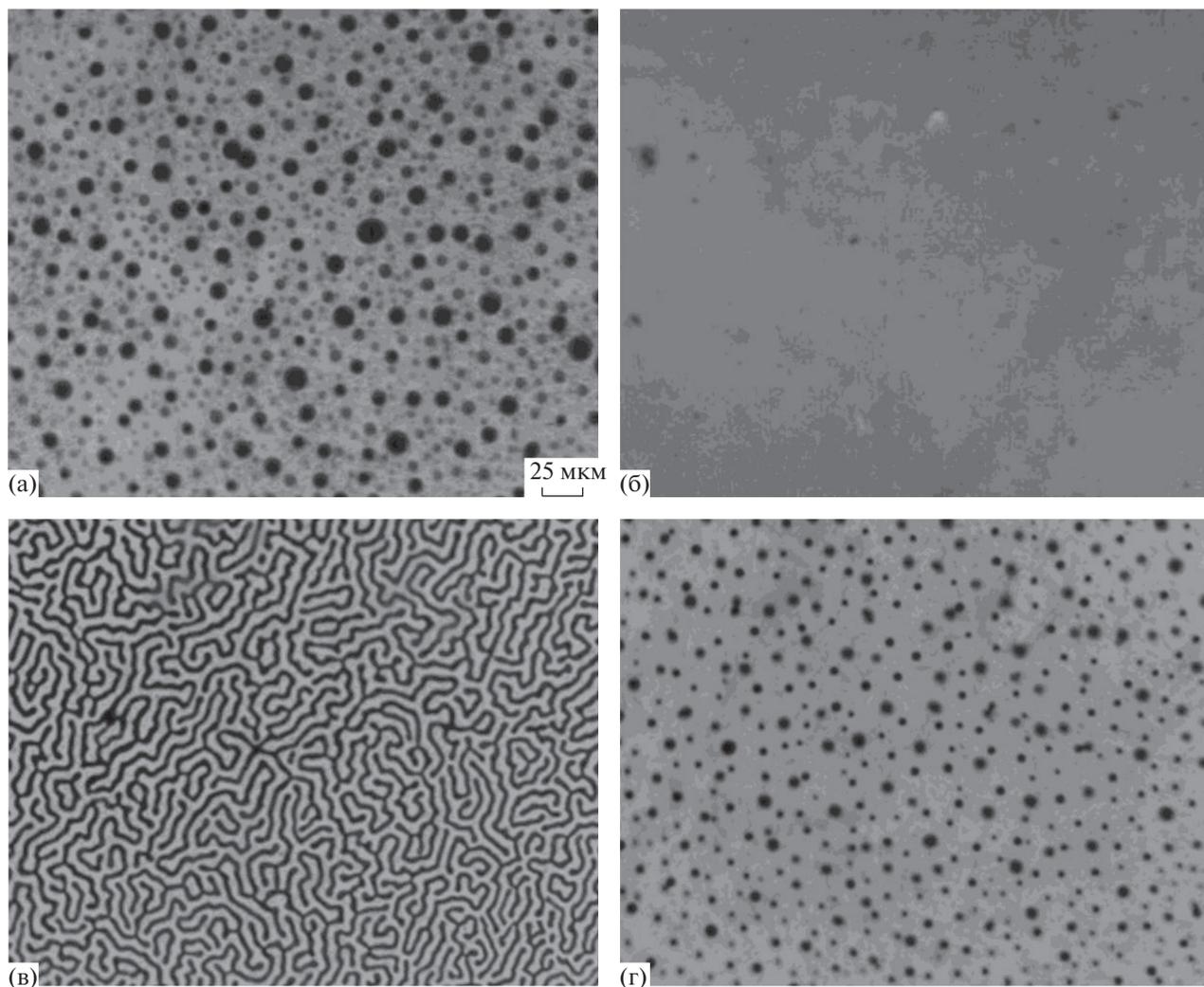


Рис. 2. Последовательная трансформация структуры образца № 1 в переменном электрическом поле. (а) Первоначальный вид эмульсии в отсутствие внешних воздействий; (б) $E = 300$ кВ/м, $f = 500$ Гц; (в) $E = 300$ кВ/м, $f = 1.5$ кГц; (г) $E = 300$ кВ/м, $f = 2$ кГц.

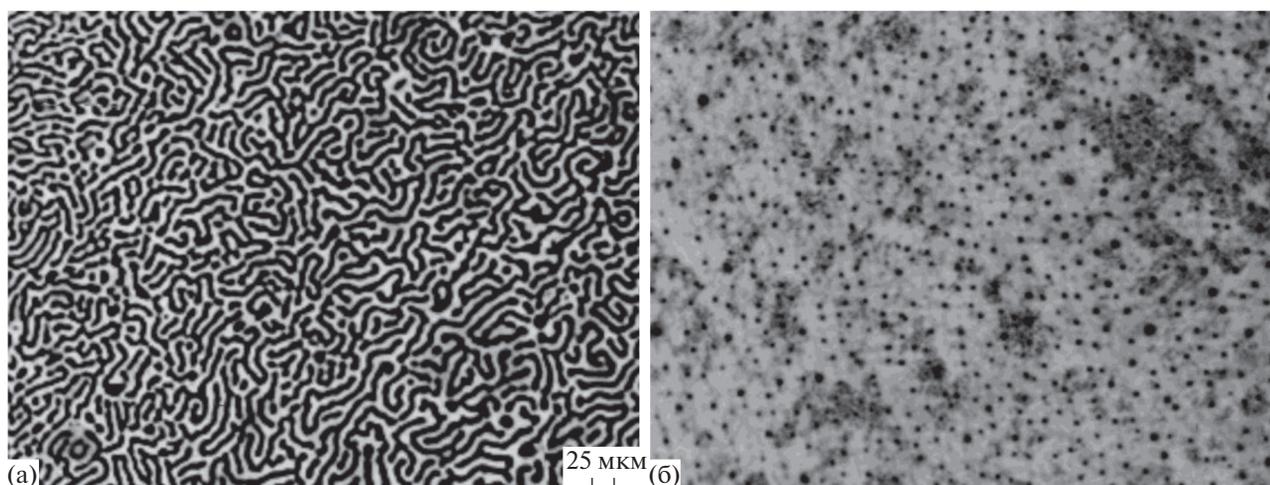


Рис. 3. Структурные решетки, полученные при использовании образца № 2. (а) $E = 300$ кВ/м, $f = 400$ Гц; (б) $E = 300$ кВ/м, $f = 900$ Гц.

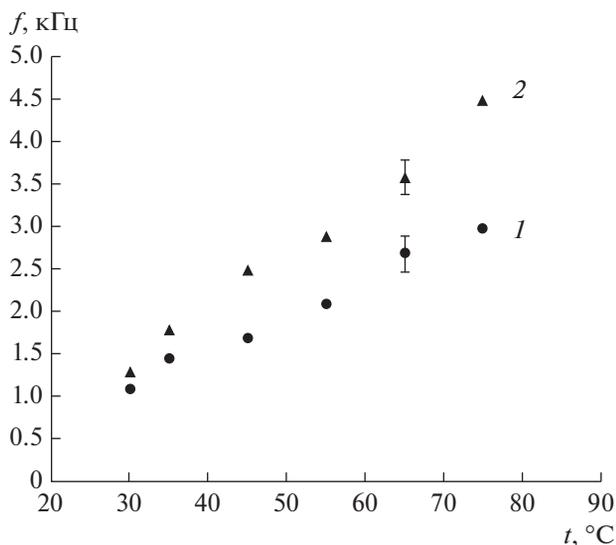


Рис. 4. Температурные зависимости пороговой частоты возникновения лабиринтной структуры, а также ее трансформации в систему отдельных капель в образце № 1 (кривые 1 и 2 соответственно).

электрическом поле фиксированной частоты, путем варьирования температуры. Так, нагревание образца со сформировавшейся под воздействием электрического поля относительно высокой частоты структурой в виде системы отдельных капель приводит при достижении некоторого критического значения температуры к ее переходу в лабиринтную и полному разрушению при дальнейшем повышении температуры (рис. 5, образец № 1). Последующее охлаждение позволяет воспроизвести процесс в обратном направлении — при некотором значении температуры возникает лабиринтная структура, преобразующаяся в систему капель при понижении температуры до первоначального значения.

Аналогичным образом при изменении температуры происходит трансформация структуры, образующейся во втором образце. В подтверждение этого на рис. 6 продемонстрирован переход структурной решетки, образовавшейся в этом образце № 2 при воздействии переменного поля частотой 2 кГц, в лабиринтную при повышении температуры от 30 (а) до 40°C (б).

Была также установлена температурная зависимость критических частот возникновения наблюдаемых структурных решеток от концентрации микрокапель в эмульсии. Оказалось, что увеличение концентрации капель приводит к образованию обеих структур при более высоких частотах. В качестве примера на рис. 7 представлена зависимость пороговой частоты возникновения лабиринтной структуры от температуры при разных значениях объемной концентрации эмульсии (образец № 1).

Далее была исследована температурная зависимость пороговой частоты возникновения лабиринтной структуры в электрическом поле при дополнительном воздействии постоянного магнитного поля, сонаправленного с электрическим. Установлено, что в этом случае наблюдается уменьшение критической частоты возникновения лабиринтной структуры во всем изученном температурном диапазоне (рис. 8).

На рис. 9 продемонстрировано изменение структуры образца № 1 при повышении частоты электрического поля в отсутствие (а) и при дополнительном воздействии магнитного поля напряженностью 4.8 кА/м (б). Аналогичный характер трансформации структуры в таких условиях наблюдается и для образца № 2.

Следует отметить, что в тех случаях, когда лабиринтная структура в переменном электрическом поле возникает при дополнительном воздействии постоянного магнитного поля, она всегда подвижна (происходит перетекание жидкости от узла к узлу). При этом все протекающие процессы обратимы: при уменьшении напряженности магнитного поля до нуля структура возвращается к исходному состоянию. Заметим также, что включение только магнитного поля, перпендикулярного слою образца и такой же напряженности, не приводит к образованию лабиринтов в отсутствие переменного электрического поля.

Определение размерных параметров структурных решеток проводилось как с помощью наблюдений в оптический микроскоп, так и исследования дифракционного рассеяния света. С этой целью через слой эмульсии пропускать лазерный луч перпендикулярно плоскости слоя. Оказалось, что лабиринтная структура дает дифракционную картину в виде концентрических колец (рис. 10а, образец № 1). При этом расчеты периода структурной решетки лабиринтного типа при использовании условия максимума $d \sin \varphi = k \lambda$ дали значение $d = 8.5$ мкм, близкое к измеренному с помощью оптического микроскопа, снабженного объективом-микрометром, и равному 10 мкм. В случае структуры в виде системы микрокапель, полученной при более высокой частоте поля, дифракционная картина также представляет собой дифракционное кольцо, диаметр и характер которого, однако, отличаются от таковых для колец, полученных при дифракции света на лабиринтной структуре (рис. 10б).

Аналогичные дифракционные картины наблюдаются также при использовании образца № 2. В качестве сравнения на рис. 11а и 11б представлены дифракционные картины, полученные на лабиринтных решетках образцов № 1 и № 2 соответственно. Очевидно, их некоторые различия связаны с особенностями и размерными параметрами структурных решеток.

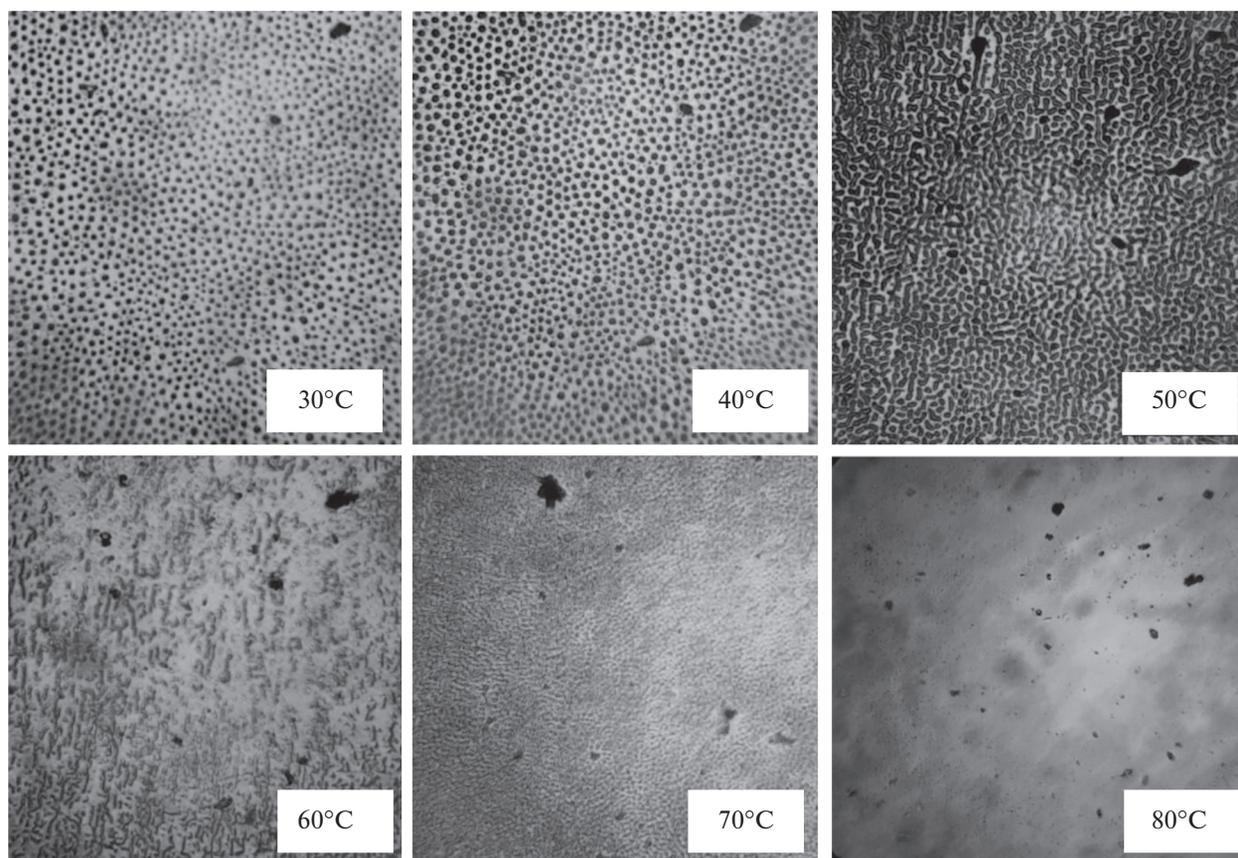


Рис. 5. Трансформация структуры в тонком слое магнитной эмульсии (образец № 1) при повышении температуры; $f = 2$ кГц, $U = 46$ В.

Явление дифракции света на микрокапельной структуре, формирующейся в тонком слое при воздействии перпендикулярного слою постоянного магнитного поля, ранее рассматривалось в работе [15]. Используемый для этого подход может быть применен и для изучения дифракции на системе подобных агрегатов, полученных в электрическом поле. Интенсивность дифрагированного света определяется значениями функций интерференции на сфере Эвальда [16], из построения которых вытекает условие для углового диаметра дифракционного кольца $\theta = 7\lambda/2\pi l$ (l расстояние между соседними каплями). Расчет I при использовании экспериментальных результатов исследования дифракции на структурных решетках, полученных в настоящей работе, дает значение 9.3 мкм, удовлетворительно согласующееся с определенным с помощью оптической микроскопии (10.9 мкм).

Для дополнительного анализа процесса рассеяния света исследуемыми структурами был выполнен численный расчет дифракционной картины на основе полученных микроскопических изображений структур. Для реализации расчета фотография структуры агрегатов преобразовыва-

лась в монохромный формат. Случайным образом размещались вторичные точечные источники сферических волн в координатах изображения, соответствующих белым пикселям. Всего в расчете использовалось 10^5 вторичных источников. Далее находилось суммарное распределение интенсивности от этих источников в интересующей области пространства:

$$I(\mathbf{r}) = \int_0^1 \left(\sum_{i=1}^N \frac{A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda}|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i| - 2\pi\zeta\right) \right)^2 d\zeta,$$

где $\zeta = \frac{t}{T}$, T – период волны, \mathbf{r} – координаты точек пространства, в которых вычисляется интенсивность, \mathbf{R}_i – координаты вторичных источников. В расчете также принималось во внимание, что интенсивность падающего луча лазера распределена по его сечению по закону Гаусса. На рис. 12 представлены результаты расчетов при помощи описанного алгоритма, которые подтверждают наблюдаемую визуально дифракционную картину.

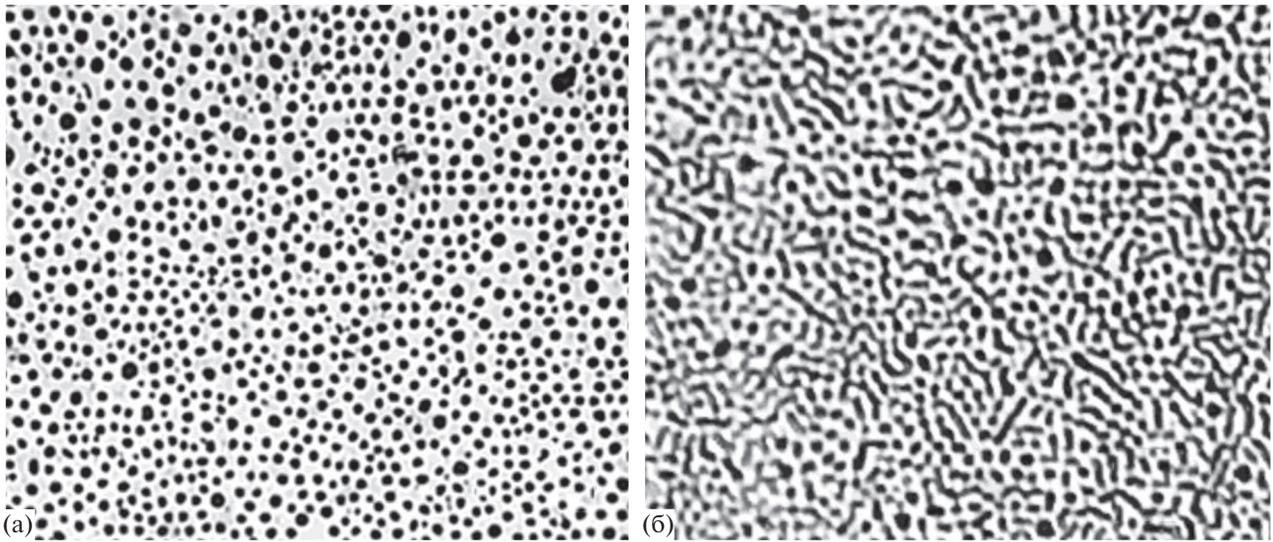


Рис. 6. Переход микрокапельной структурной решетки, образовавшейся в переменном поле частотой 2 кГц (а), в лабиринтную (б) при повышении температуры от 30 до 40°C (образец № 2).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как уже указывалось выше, воздействие низкочастотного электрического поля с небольшой напряженностью приводит к деформации микрокапель исследованных эмульсий (сплющиванию вдоль линий напряженности поля). Возможность такого рода деформации диэлектрических капель гомогенной жидкости, помещенных в несмешивающуюся с ними электропроводную среду, при

воздействии постоянного электрического поля ранее было показана в [12]. Она связывается с процессами накопления свободного заряда на межфазных поверхностях, характеризующихся максвелловским временем релаксации заряда:

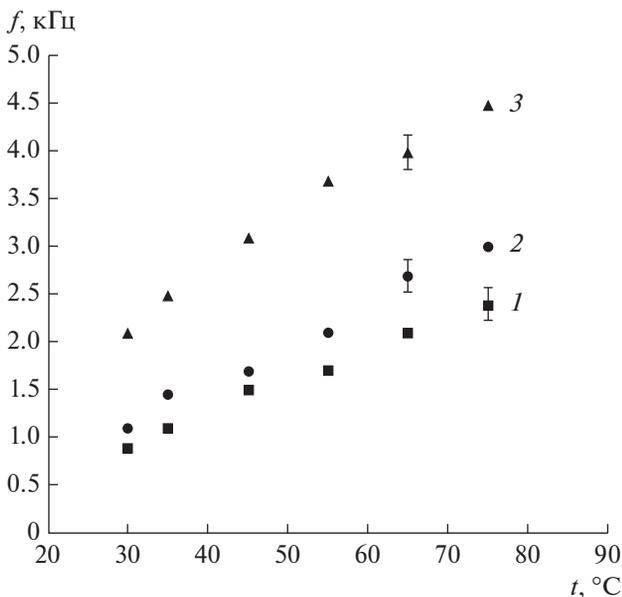


Рис. 7. Зависимость пороговой частоты возникновения лабиринтной структуры от температуры при разной объемной концентрации эмульсии (образец № 1): 1 – 5.7, 2 – 6.8, 3 – 9.3%.

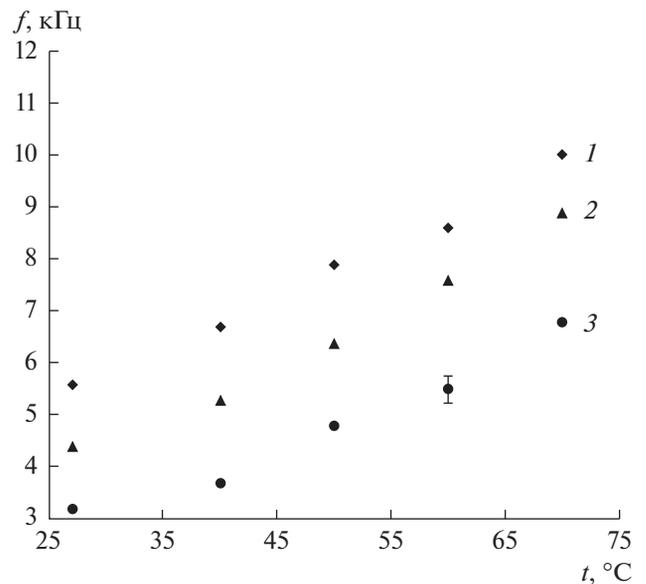


Рис. 8. Температурная зависимость пороговой частоты возникновения лабиринтной структуры в магнитной эмульсии в переменном электрическом поле при дополнительном воздействии постоянного магнитного поля, сонаправленного с электрическим (перпендикулярного плоскости слоя образца). 1 – $H = 0$, 2 – 2.8, 3 – 4.8 кА/м. Образец № 1, объемная концентрация дисперсной фазы – 20%.

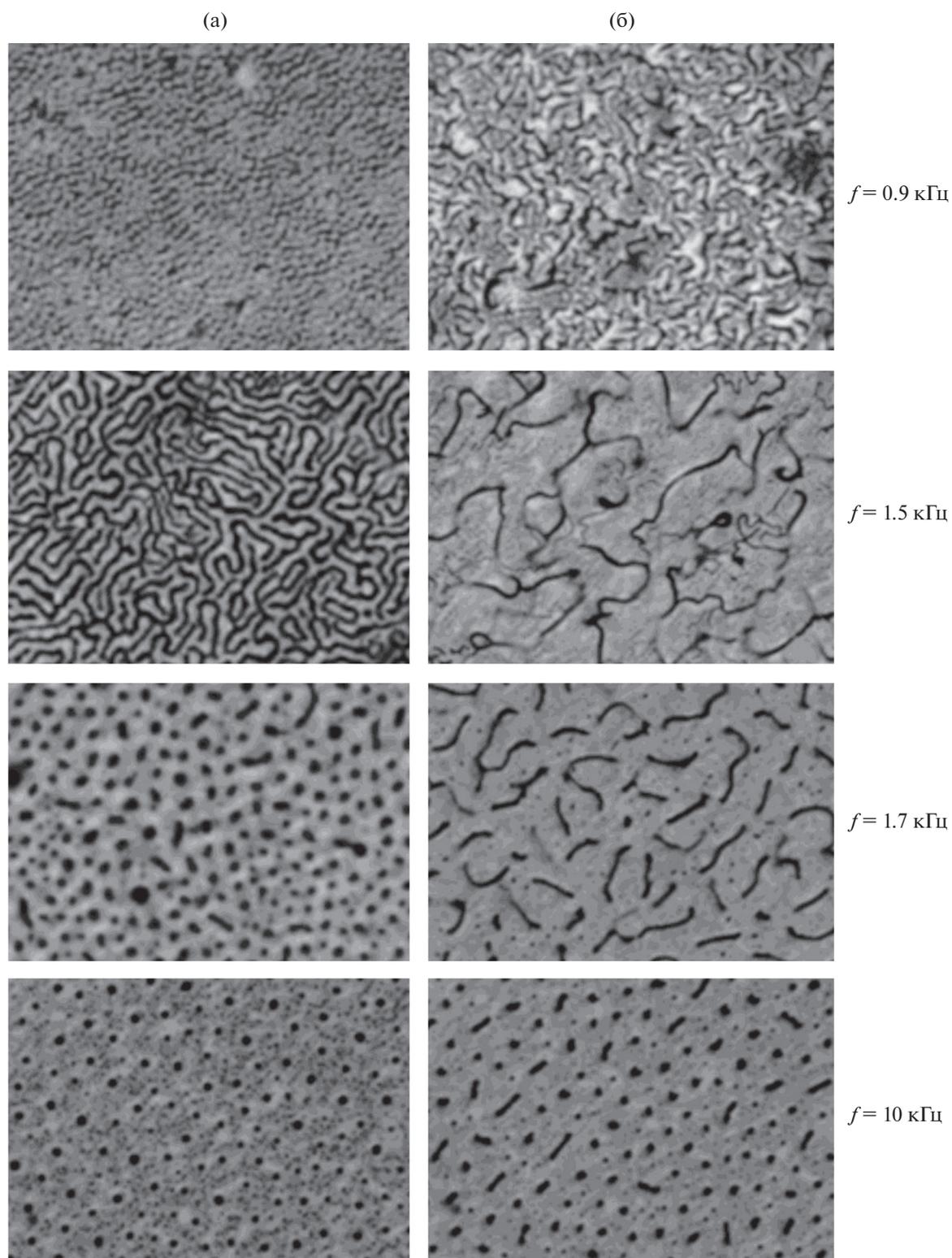


Рис. 9. Трансформация структуры эмульсии (образец № 2) при увеличении частоты электрического поля в отсутствие (а) и при дополнительном воздействии магнитного поля $H = 4.8$ кА/м (б).

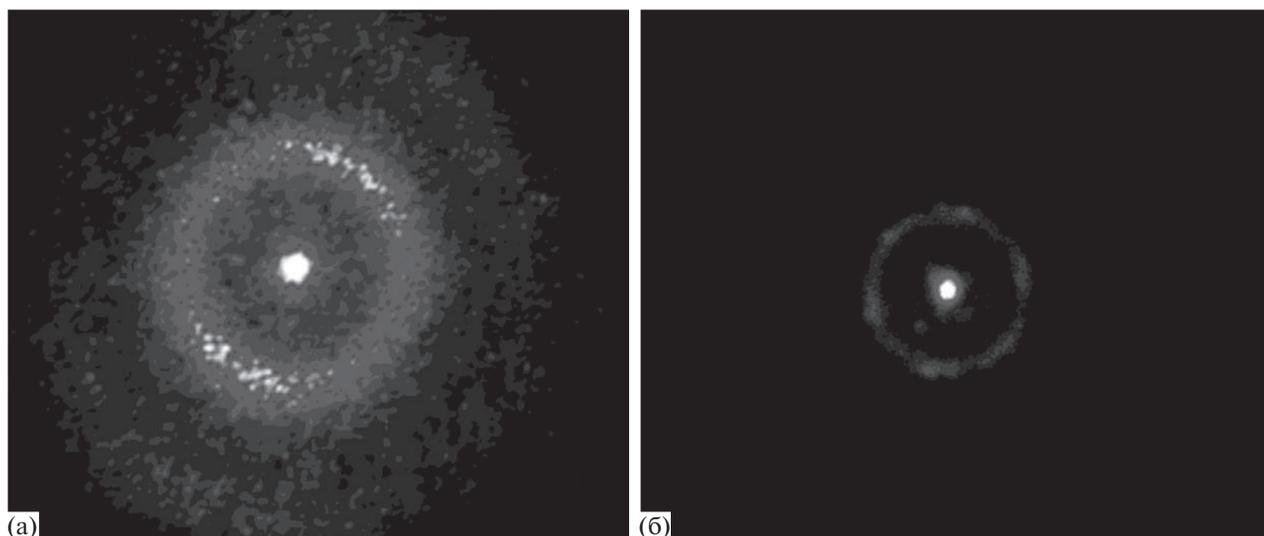


Рис. 10. Дифракция света на лабиринтной (а) и микрокапельной (б) структурных решетках.

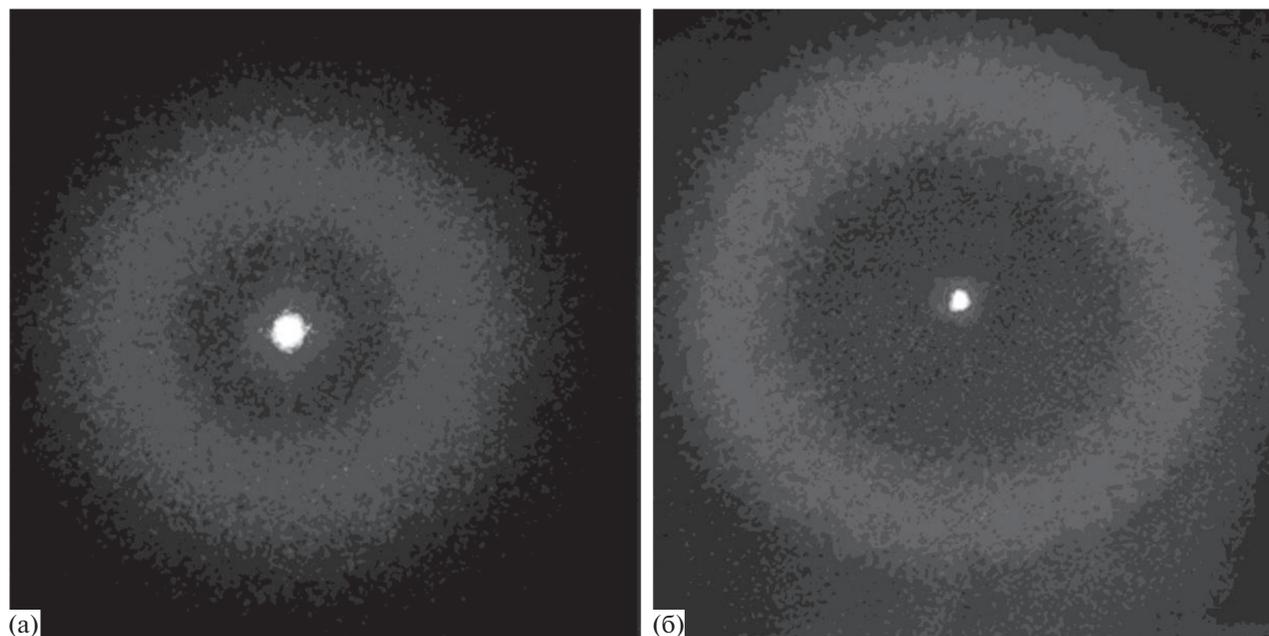


Рис. 11. Сравнение дифракционных картин, полученных на лабиринтных решетках образцов № 1 (а) и № 2 (б).

$$\tau_M = \frac{\varepsilon_0(2\varepsilon_e + \varepsilon_i)}{(2\gamma_e + \gamma_i)}, \quad (1)$$

где ε_i и ε_e – диэлектрические проницаемости, а γ_i и γ_e – проводимости капли и окружающей их дисперсионной среды соответственно.

Вследствие этого на поверхности капли возникает трансверсальное электрическое напряжение, которое генерирует течение внутри и вне

капли. В работах [17, 18] теоретически показано, что в таких ситуациях возможны отрицательная эффективная вязкость и колебательная электрогидродинамическая неустойчивость. При этом существенное значение имеет жидкое состояние гетерогенных включений (микрокапель). В противном случае, вследствие стремления тела анизотропной формы ориентироваться в электрическом поле в направлении, соответствующем минимальному значению коэффициента деполя-

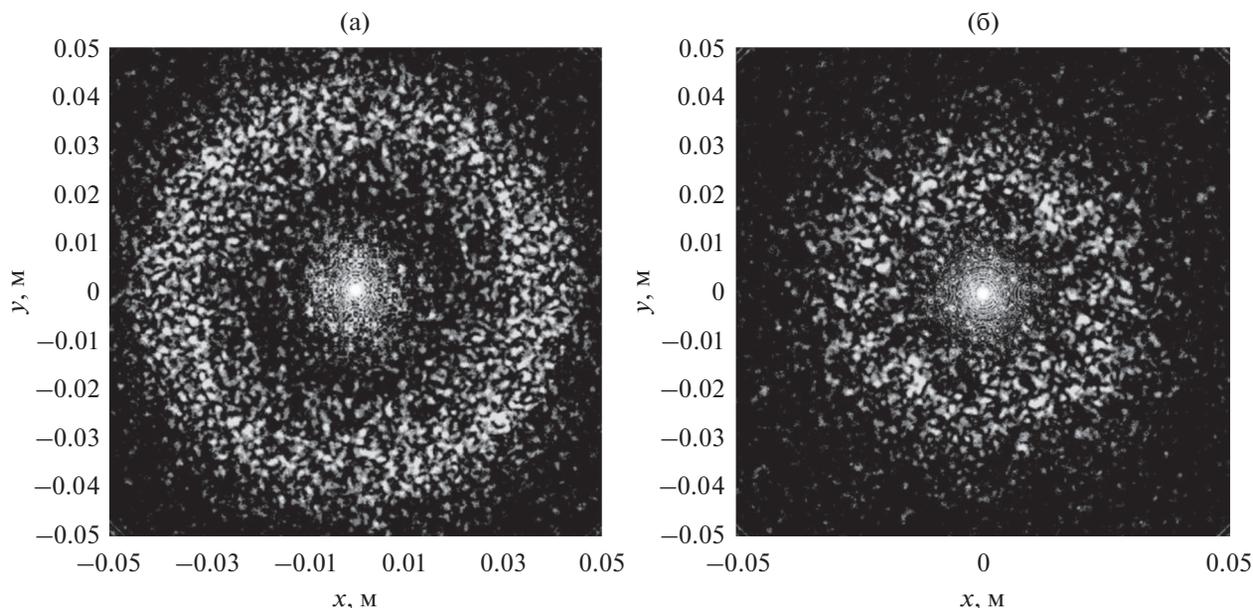


Рис. 12. Результаты расчета дифракционной картины на лабиринтной (а) и микрокапельной структуре (б).

ризации, устойчивое состояние тела в виде сплюснутого вдоль поля эллипсоида было бы невозможным. Для капли жидкости оно реализуется в достаточно слабых полях благодаря явлению релаксации анизотропии формы капли и зависит от соотношения ее времени и времени собственного поворота деформированной капли в электрическом поле. Время релаксации анизотропии формы капли зависит от коэффициентов вязкости вещества капли и омывающей среды (η_i , η_e), радиуса невозмущенной капли r_0 и коэффициента межфазного натяжения σ [19]:

$$\tau_a = \frac{r_0(16\eta_e + 19\eta_i)(3\eta_e + 2\eta_i)}{40\sigma(\eta_i + \eta_e)}. \quad (2)$$

Если характерное время поворота капли в электрическом поле $\tau_m = \delta/(\epsilon_0 r_0^3 E^2)$ (δ – коэффициент вращательного трения эллипсоидальной капли) больше времени релаксации ее формы, то может сохраняться устойчивое положение капли, сплюснутой вдоль направления поля.

Однако повышение напряженности электрического поля может привести к колебательной неустойчивости положения деформированных каплей, теоретическое рассмотрение которой для твердых эллипсоидальных частиц ранее проводилось Цеберсом [17]. В частности, им показано, что колебательная неустойчивость таких объектов наступает при условии

$$E^2 > E_c^2 = \delta/\tau_\perp (\kappa_\perp^\infty - \kappa_\parallel^0), \quad (3)$$

где κ^0 и κ^∞ – статическая и высокочастотная поляризуемости.

Возможность проявления колебательной неустойчивости для жидких микрокапель ранее показана в работе [20]. Вместе с тем, в этом случае она может иметь другие причины и более сложный характер, чем ее аналог для жестких эллипсоидов.

Для выяснения возможности использования рассмотренных выше подходов при объяснении полученных в настоящей работе результатов были проведены расчеты времени релаксации формы каплей τ_a и максвелловского времени релаксации свободных зарядов τ_m , которые дали для первого и второго образцов значения $\tau_a = 1.02$ с, $\tau_m = 2.6 \times 10^{-5}$ с и $\tau_a = 0.81$ с, $\tau_m = 4.7 \times 10^{-5}$ с соответственно.

Кроме того, был проведен расчет зависимости времени поворота исследованных микрокапель от напряженности электрического поля. В этом случае использовалась приведенная выше формула $\tau_m = \delta/(\epsilon_0 r_0^3 E^2)$, при этом коэффициент вращательного трения эллипсоидальной капли определялся с учетом ее жидкого состояния с помощью выражения [21]

$$\delta = \eta_e V \frac{(n_{\parallel} - n_{\perp}) \frac{N}{2} \left(\frac{a-b}{b} - \frac{a}{a} \right) - n'(a^2 + b^2) \left[1 + \frac{N}{2} \left(\frac{a+b}{b} + \frac{b}{a} \right) \right]}{(a^2 n_{\perp} + b^2 n_{\parallel}) n'}$$

$$N = \frac{4abn'}{\left(\frac{a-b}{b} - \frac{a}{a} \right)^2 \left(1 - \frac{n_{\parallel}}{\eta_e} \right) (a^2 n_{\perp} + b^2 n_{\parallel}) n' - \left(\frac{a-b}{b} - \frac{a}{a} \right) \left(\frac{a}{b} n_{\perp} - \frac{b}{a} n_{\parallel} \right) - 2abn' \left(\frac{a+b}{b} + \frac{b}{a} \right)}, \quad (4)$$

$$n' = \frac{n_{\parallel} - n_{\perp}}{a^2 - b^2},$$

где V – объем капли, n_{\perp} и n_{\parallel} – деполяризующие факторы вдоль соответствующих осей:

$$n_{\perp} = \frac{1 + e^2}{e^3} (e - \operatorname{arctg} e),$$

$$n_{\parallel} = (1 - n_{\perp})/2, \quad e = \sqrt{\frac{a^2}{b^2} - 1}.$$

На рис. 13 приведен график зависимости времени поворота деформированной капли среднего размера от напряженности электрического поля. Здесь же прямой линией, параллельной оси абсцисс, показано значение времени релаксации анизотропии формы такой капли.

Как следует из рисунка, при достаточно малых напряженностях поля (до ≈ 180 кВ/м) время поворота капель, действительно, может быть меньше времени релаксации их формы. При повышении напряженности поля время поворота капель становится меньше времени релаксации формы, оставаясь, однако, больше, чем максвелловское время релаксации заряда во всем исследованном

интервале значений напряженности поля. Отметим, что согласно результатам проведенных экспериментальных исследований подача на ячейку напряжения выше 30 В приводит к развитию электрогидродинамических течений в межэлектродном пространстве и полному разрушению микрокапель эмульсии.

Следует отметить, что в работах [4, 12, 17] рассматривалось возникновение электрогидродинамических течений вокруг капель без учета их местоположения относительно электродов. Однако при проведении экспериментов используются тонкие слои эмульсий, так как в противном случае наблюдения за микрокаплями затруднены. Очевидно, в этом случае нельзя пренебрегать влиянием на структурные превращения процессов, связанных с формированием вблизи электродов объемного заряда. Действительно, в слабо проводящих неоднородных жидких средах в межэлектродном пространстве характерно развитие электрогидродинамических вихревых течений [22], что также наблюдается в исследованных средах. Одной из характеристик подобных электроконвекционных явлений является время гидродинамической релаксации жидкости в слое. Его оценка возможна при использовании выражения [23]

$$\tau_r = \frac{2\rho d^2}{\eta}, \quad (5)$$

где ρ и η – плотность и вязкость жидкой среды соответственно, d – толщина слоя. Проведенные расчеты для исследованных эмульсий дали значение $\tau_r = 2.9 \times 10^{-4}$ с.

Очевидно, рассмотренные механизмы деформации капель, а также развитие электрогидродинамических течений в межэлектродном пространстве возможны в случае низкочастотного электрического поля, когда время релаксации свободного заряда существенно меньше периода воздействующего поля. Увеличение частоты поля должно приводить к подавлению электрогидродинамических течений в объеме слоя эмульсии, при этом условием существенного подавления течений может быть соизмеримость произведения частоты поля на время гидродинамической релаксации $\omega\tau_r$ с единицей. Расчеты, проведен-

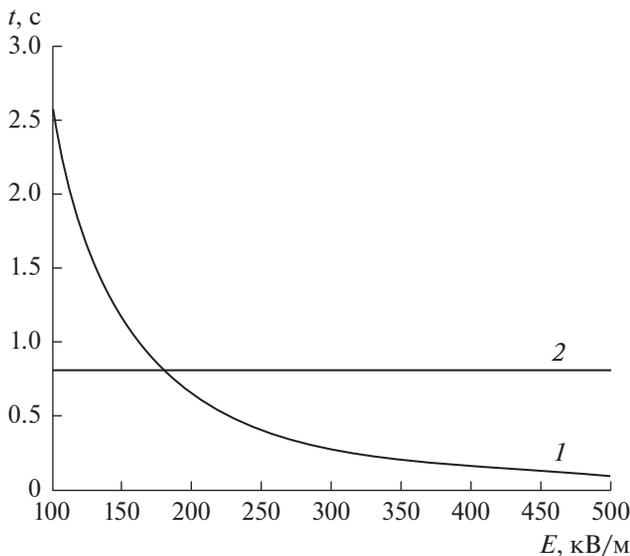


Рис. 13. Зависимость времени поворота эллипсоидальной капли от напряженности электрического поля (1) и время релаксации анизотропии формы этой же капли (2).

ные при использовании этого условия, дали для частоты прекращения межэлектродных течений значение, удовлетворительно согласующееся с данными экспериментальных наблюдений. После видимого прекращения межэлектродных течений, последующее повышение частоты приводит к восстановлению микрокапель до первоначальных размеров за счет коалесценции мельчайших капелек, образовавшихся ранее в результате разрушения исходных микрокапель при низких частотах. Очевидно, эти микрокапли первоначально принимают дискообразную форму, так как максвелловское время релаксации свободных зарядов оказывается намного меньшим периода поля и вокруг и внутри капель сохраняется течение жидкости. Последующее образование из таких восстановивших свои размеры капель лабиринтной структуры связано с невозможностью поворота эллипсоидальной капли под действием поля в положение, соответствующее минимальному значению деполяризующего фактора вследствие превышения временем поворота капли периода поля. В этом случае снижение деполяризующего фактора возможно при формировании из сплюснутых капель лабиринтной структуры, что следует из известных результатов исследования формирования лабиринтной структуры из тонких пленок магнитных жидкостей при воздействии магнитного поля [24].

При более высоких частотах, когда на форму структурных образований, вследствие уменьшения интенсивности движения зарядов, начинают существенно влиять поляризационные эффекты, лабиринтная структурная сетка трансформируется в систему микрокапель, равномерно распределенных в плоскости слоя. При этом микрокапли, согласно [3], могут при достаточно высоких частотах принимать вытянутую вдоль направления поля форму. Вследствие поляризации в электрическом поле капли приобретают дипольные моменты, их взаимодействие в первом приближении можно считать дипольным. Поскольку движение капель ограничено в плоском слое, а поле направлено перпендикулярно слою, взаимодействие капель носит характер отталкивания. Как показано в [14], устойчивая конфигурация системы диполей в этом случае может реализоваться в виде гексагональной решетки. Степень упорядоченности при этом зависит от параметра межчастичного взаимодействия и возрастает с ростом напряженности внешнего поля, индуцирующего наведенные моменты капель. Очевидно, с недостаточной большой поляризацией и связано отсутствие высокой степени упорядоченности в наблюдаемой системе микрокапель, сформированной в высокочастотном электрическом поле.

Следует отметить, что подтверждением связи типа структурных решеток с процессами релаксации заряда является тот факт, что для эмульсии с

большим максвелловским временем релаксации пороговые значения частоты образования как лабиринтной, так и микрокапельной структуры оказываются ниже, чем для эмульсии с меньшим значением этого времени. Очевидно, характер структуры определяется значением параметра $\omega\tau_m$. Проведенные расчеты показали, что значения этого параметра при частоте возникновения лабиринтной структуры в обоих образцах различаются незначительно и практически совпадают при частоте формирования микрокапельной структурной решетки. Отметим, что значение $\omega\tau_m$ при этом остается меньшим единицы (0.2), что может указывать на неполное подавление течений вокруг и внутри капли.

Пороговые значения частоты поля, соответствующие изменению типа структурных решеток, должны зависеть от температуры вследствие зависимости от нее максвелловского времени релаксации заряда. Действительно, изменение температуры приводит к изменению диэлектрической проницаемости и проводимости вещества капель и окружающей их среды. Изменение диэлектрической проницаемости при повышении температуры характерно для полярных диэлектриков, для которых $\epsilon \sim 1/T$. При этом изменение удельной электропроводности является более существенным. Ее увеличение при повышении температуры связано с понижением вязкости раствора и увеличением степени диссоциации молекул жидкости либо примесей. В естественных условиях проводимость слабо проводящих жидкостей обусловлена термоионизацией молекул примесей. Связь между проводимостью среды и ее температурой может быть представлена формулой Френкеля [25]:

$$\gamma \approx \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right). \quad (6)$$

Учитывая, что множитель $1/T$ изменяется при варьировании температуры гораздо медленней, чем $\exp(-T_0/T)$, можно сделать вывод, что зависимость электропроводности от температуры во всех случаях является более выраженной, чем температурная зависимость диэлектрической проницаемости. Кроме того, повышение температуры приводит к уменьшению диэлектрической проницаемости, тогда как проводимость при этом растет. Все это приводит к изменению максвелловского времени релаксации заряда и, как следствие, к обнаруженному изменению критических значений частоты, соответствующих формированию структурных решеток обоих типов при повышении температуры.

Влияние дополнительно приложенного перпендикулярно плоскости слоя магнитного поля на критические значения частоты, соответствующие формированию структурных решеток в элек-

трическом поле (проиллюстрированное для лабиринтной решетки на рис. 9), очевидно, связано с объединением мельчайших капельных фрагментов, образовавшихся ранее в результате разрушения исходных микрокапель в низкочастотном поле. В этом случае его воздействие приводит к эффекту противоположному возникающему при повышении температуры. В пользу этого утверждения могут свидетельствовать результаты работы [26], где рассмотрены структурные превращения в магнитной жидкости при варьировании концентрации дисперсной фазы, напряженности магнитного поля и температуры. Вместе с тем, не исключено влияние магнитного поля и непосредственно на движение свободных зарядов, создающего электрогидродинамические течения в таких средах. Вероятно, с этим связана подвижность лабиринтной структуры (перетекание жидкости от узла к узлу), наблюдающаяся при дополнительном воздействии магнитного поля. Особенности влияния перпендикулярно направленного плоскости слоя магнитного поля на форму микрокапельных агрегатов при достаточно высокой частоте электрического поля (рис. 9б, $f = 1.7$ и 10 кГц) также могут указывать на неполное подавление электрогидродинамических течений вокруг капель в исследованном частотном диапазоне переменного электрического поля.

Таким образом, в настоящей работе исследованы особенности взаимодействия магнитных эмульсий с переменным электрическим полем. Установлено, что воздействие переменного электрического поля приводит к изменениям структуры эмульсии, характер которых существенно зависит от амплитуды и частоты поля, а также температуры. В частности, показана возможность формирования в таких средах различных структурных решеток, изменение типа которых возможно путем варьирования частоты поля, изменения температуры и дополнительного воздействия постоянным магнитным полем. Исследование параметров образующихся структур проведено с помощью оптической микроскопии и дифракционного рассеяния света. Обнаруженные эффекты связаны с движением жидких фаз под воздействием касательных электрических напряжений, возникающих на межфазных границах. При этом при анализе результатов учитывались соотношения характерных времен релаксации исследованных процессов и периода воздействующего переменного электрического поля.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках базовой части государственного задания вузам в сфере научной деятельности (проект № 0795-2020-0030).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bacri J.-C., Salin D., Massart R.* // J. Phys. (Paris) Lett. 1982. V. 43. P. 179.
2. *Bacri J.-C., Salin D.* // J. Phys. (Paris) Lett. 1982. V. 43. P. 649.
3. *Диканский Ю.И., Цеберс А.О.* // Магнитная гидродинамика. 1990. № 2. С. 47.
4. *Диканский Ю.И., Цеберс А.О., Шацкий В.П.* // Магнитная гидродинамика. 1990. № 1. С. 32.
5. *Диканский Ю.И., Нечаева О.А.* // Коллоид. журн. 2003. Т. 65. С. 338.
6. *Dikansky Y.I., Nechaeva O.A.* // J. Magn. Magn. Mater. 2005. V. 289. P. 90.
7. *Tyatyushkin A.N., Velarde M.G.* // J. Colloid Interface Sci. 2001. V. 235. P. 46.
8. *Dikansky Y.I., Zakinyan A.R., Tyatyushkin A.N.* // Phys. Rev. E. 2011. V. 84. 031402.
9. *Timonen J.V.I., Latikka M., Leibler L., Ras R.H.A., Ikkala O.* // Science. 2013. V. 341. P. 253.
10. *Bashtovoi V., Reks A., Baev A., Mansoor, A.-J.T.M.* // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 431. P. 42.
11. *Kvasov D., Naletova V., Beketova E., Dikanskii Yu.* // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 431. P. 161.
12. *Торза С., Кокс Р., Мейсон С.* // Реология суспензий / Под ред. Гогосова В.В., Николаевского В.Н. М.: Мир, 1975. С. 285.
13. *Zakinyan A., Dikansky Y.* // Colloids Surf. A. 2011. V. 380. P. 314.
14. *Блум Э.Я., Майоров М.М., Цеберс А.О.* Магнитные жидкости. Рига: Зинатне, 1989.
15. *Bacri J.C., Salin D.* // J. Phys. (Paris) Lett. 1982. V. 43. P. 771.
16. *Гинье А.* Рентгенография кристаллов М.: Физматгиз, 1961.
17. *Цеберс А.О.* // Магнитная гидродинамика. 1980. № 2. С. 81.
18. *Цеберс А.О.* // Механика жидкости и газа. 1980. № 2. С. 86.
19. *Rallison J.M.* // Annu. Rev. Fluid Mech. 1984. V. 16. P. 45.
20. *Нечаева О.А.* Структурная организация магнитных коллоидов в электрическом и магнитном полях. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Ставрополь: СГУ, 2003.
21. *Morozov K.I.* // J. Exp. Theor. Phys. 1997. V. 84. P. 728.
22. *Болога М.К., Гросу Ф.П., Кожухарь И.А.* Электроконвекция и теплообмен. Кишинев: Изд-во Штиинца, 1977.
23. *Tóth-Katona T., Éber N., Vuka Á., Krekhov A.* // Phys. Rev. E. 2008. V. 78. 036306.
24. *Розенцвейг Р.* Феррогидродинамика. М.: Мир, 1989.
25. *Остроумов Г.А.* Взаимодействие электрических и гидродинамических полей. М.: Наука, 1979.
26. *Балабанов К.А., Диканский Ю.И., Полихрониди Н.Г.* // Магнитная гидродинамика. 1989. № 1. С. 117.

УДК 544.723

АДСОРБЦИЯ КАТЕХОЛАМИНОВ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ТИТАНА

© 2021 г. Н. Н. Власова¹, *, О. В. Маркитан¹

¹Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,
ул. Генерала Наумова 17, Киев, 03164 Украина

*e-mail: natalie.vlasova@gmail.com

Поступила в редакцию 14.09.2020 г.

После доработки 28.09.2020 г.

Принята к публикации 05.10.2020 г.

Изучена адсорбция некоторых катехоламинов из водных растворов на поверхности диоксида титана в зависимости от pH и концентрации сорбента. Экспериментальные данные интерпретированы на основе теории комплексообразования на поверхности. Рассчитаны константы устойчивости внутрисферных ковалентных комплексов, образующихся в результате взаимодействия гидроксильных групп катехоламинов с функциональными группами диоксида титана.

DOI: 10.31857/S0023291221020129

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря превосходной биосовместимости, физико-химической стабильности, нетоксичности диоксид титана является многообещающим материалом для широкого применения в различных областях науки, технологии и медицины [1–14]. Использование титановых имплантатов оказалось весьма успешным благодаря тому, что на их поверхности образуется слой оксида титана, совместимого с тканями организма [9, 10]. При контакте оксида и биологических систем особенно важны знания о механизме взаимодействия компонентов клеток и биомолекул с поверхностью оксида [15, 16]. Функционализация наночастиц на основе диоксида титана приводит к созданию материалов, которые обладают большим сродством к биологическим и природным системам. Одним из способов получения таких материалов является закрепление на поверхности оксида органических молекул, которые при этом играют роль якоря, например, для присоединения биополимеров.

Широкое применение в качестве модификаторов поверхности диоксида титана нашли производные пирокатехина – катехоламины [7, 11–13]. Одним из них является дофамин – гормон и нейротрансмиттер, необходимый для нормального функционирования центральной нервной системы [15–18]. Диоксифенилаланин (ДОФА), предшественник дофамина при его синтезе в организме [19, 20], применяется в качестве лекарственного препарата. Было установлено, что именно эта аминокислота определяет биоадгезивные свой-

ства особых белков, содержащихся в мидиях и используемых ими для прикрепления к камням [21, 22]. Это открытие стимулировало многочисленные исследования в области разработки новых клеев и противообрастающих материалов [23, 24]. Большинство имеющихся литературных данных посвящено изучению строения и физико-химических свойств материалов, полученных при закреплении биомолекул на поверхности диоксида титана [25–30]. Гораздо меньше внимания уделено процессу создания таких композитных материалов, а именно количественной характеристике адсорбционных равновесий на межфазной поверхности диоксид титана/водный раствор электролита. Замечательная работа по адсорбции диоксифенилаланина на поверхности рутила из водных растворов [31] является, скорее, исключением.

В настоящей работе изучена адсорбция некоторых катехоламинов (дофамина, норадреналина и их предшественника – ДОФА) из водных растворов на поверхности нанокристаллического диоксида титана (анатаза), и на основании теории комплексообразования определены термодинамические параметры адсорбционных равновесий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали нанокристаллический порошок диоксида титана (Aldrich) с удельной поверхностью 62 ± 5 м²/г (NOVA 1200, Quanta-chrome), который по данным рентгенофазового анализа представляет собой анатаз с размером ча-

стиц 30 нм, что соответствует величине, заявленной производителем (<25 нм).

Катехоламины – 2-(3,4-диоксифенил)-этиламина гидрохлорид (дофамин, “ч. д. а”, Sigma-Aldrich), 1-(3,4-диоксифенил)-2-аминоэтанола гидрохлорид (норадреналин, “ч. д. а”, Sigma-Aldrich), 3,4-диоксифенилаланина гидрохлорид (ДОФА, “ч.”, Reanal), аминокислоты – β -фенил- α -аланина гидрохлорид, тирозина гидрохлорид (“ч.”, Reanal) и биогенные амины – 2-(4-оксифенил)-этиламина гидрохлорид (тирамин, “ч. д. а”, Fluka) и 2-индолилэтиламин гидрохлорид (триптамин, “ч. д. а”, Fluka) использовались без дополнительной очистки. Для установления необходимых значений pH растворов и суспензий применяли стандарт-титры HCl и NaOH (Titrisol, Merck, Германия).

Все растворы и суспензии были приготовлены на бидистиллированной воде, через которую предварительно пропускали аргон для предотвращения окисления катехоламинов.

Для изучения зависимости адсорбции катехоламинов от pH были приготовлены серии суспензий с различными значениями pH на фоне 0.01 M NaCl (“ч. д. а”, Merck). Концентрация диоксида титана в таких суспензиях составляла 1 или 5 г/л, катехоламинов – 1 ммоль/л. Во время приготовления суспензий и регулирования их pH через растворы пропускали аргон. Суспензии выдерживали при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ в закрытых пробирках, обернутых алюминиевой фольгой для предотвращения воздействия света, в течение 1–1.5 ч. После проверки значений pH (иономер ЭВ-74) отделяли твердую фазу центрифугированием (8000 об./мин, 20 мин).

Концентрации катехоламинов в растворе определяли спектрофотометрически (Specord M-40, Carl Zeiss), предварительно изучив зависимости спектров поглощения от концентрации и pH раствора. Величины адсорбции были рассчитаны по разности концентраций в суспензии до и после адсорбции и выражены в процентах от исходной концентрации катехоламина.

Осадки, отделенные при центрифугировании, промывали 0.01 M водным раствором NaCl, промокали и высушивали в эксикаторе, заполненном аргоном, при комнатной температуре в темноте. Спектры поглощения твердых образцов диоксида титана с адсорбированными катехоламинами регистрировали в режиме диффузного отражения на спектрофотометре Specord M-40, используя специальную приставку.

Для количественной обработки экспериментальных данных по адсорбции катехоламинов в зависимости от pH в рамках теории комплексообразования на поверхности [32] нами были использованы базовая модель Штерна [33] и программа GRFIT [34]. При моделировании адсорбционных

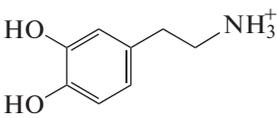
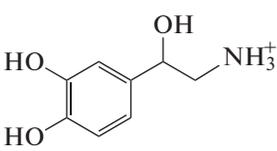
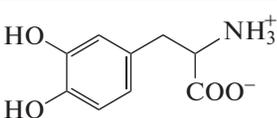
кривых по программе GRFIT составляется матрица компонентов, взаимодействие которых приводит к образованию всех частиц в системе. К материальным компонентам относятся гидроксильные группы диоксида титана, ионы фонового электролита, адсорбат (в исходной форме) и протоны. Электрические составляющие $\text{exp}0$ и $\text{exp}1$, которые соответствуют величинам зарядов частиц в плоскостях 0 и 1 [33], дополняют матрицу. Константы равновесия реакций протонирования и ионизации поверхностных функциональных групп и их взаимодействия с ионами Na^+ и Cl^- были определены нами ранее по данным потенциометрического титрования суспензий диоксида титана при разных значениях ионной силы [35]. Константы равновесия реакций образования комплексов на поверхности рассчитываются методом итерации при обработке экспериментальных данных с помощью программы GRFIT.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Дофамин, норадреналин и диоксифенилаланин, структурные формулы которых представлены в табл. 1, относятся к группе катехоламинов, т.е. являются производными 1,2-диоксибензола (пирокатехина). Эти молекулы представляют собой звенья биохимической цепи: ДОФА является предшественником дофамина, из которого затем образуется норадреналин.

В молекулах дофамина и норадреналина, помимо двух гидроксильных групп в бензольном кольце, содержатся аминогруппы, склонные к протонированию, поэтому в широком интервале значений pH эти катехоламины присутствуют в водных растворах в виде катионов. ДОФА является аминокислотой, производным фенилаланина, и в водных растворах ($2 < \text{pH} < 8$) существует преимущественно в виде цвиттер-иона. Определение последовательности отщепления протонов при изменении pH и величин констант ионизации было предметом многочисленных исследований [36–50]. Константы ионизации гидроксильных групп в пирокатехиновом кольце, $\text{p}K(\text{OH}_{\text{цикл}})$, и протонированных аминогрупп, $\text{p}K(\text{NH}_3^+)$, близки по величине, поэтому наибольшее затруднение вызывал вопрос определения центров отщепления протонов. В настоящее время доказано, что первым отщепляется протон гидроксильной группы пирокатехина, вторым – протонированной аминогруппы. В области высоких значений $\text{pH} > 12$ происходит ионизация второй гидроксильной группы пирокатехина. Определение точной величины этой константы ионизации является сложной задачей, однако в наших экспериментальных условиях (интервал pH 2–9) ионизацией второй гидроксильной группы пирокатехинового кольца можно пренебречь. В случае ДОФА пер-

Таблица 1. Константы ионизации катехоламинов (0.01 M NaCl)

Катехоламин	$pK(\text{OH}_{\text{цикл}})$	$pK(\text{NH}_3^+)$
 дофамин	8.81	10.52
 норадреналин	8.53	9.75
 диоксифенилаланин	8.93	10.15

вым отщепляется протон карбоксильной группы ($pK = 2.2-2.4$), затем ионизация проходит по той же схеме, что и для других исследованных катехоламинов. В табл. 1 представлены константы ионизации изученных нами катехоламинов, пересчитанные на ионную силу 0.01 M.

Ионизация катехоламинов приводит к заметным изменениям в УФ-спектрах поглощения. В спектрах водных растворов исследованных соединений наблюдается полоса поглощения средней интенсивности (коэффициент молярного поглощения 2700–2800 л/(моль см)) с максимумом вблизи 280 нм, который несколько сдвигается в сторону больших длин волн при $pH > 8$. На рис. 1 представлены спектры поглощения водных растворов дофамина и ДОФА в зависимости от pH. Изменения в спектрах поглощения соответствуют ионизации гидроксильной группы, при этом π -электронная система ароматического кольца увеличивается в результате появления дополнительной пары n -электронов [51]. Полосы поглощения в спектрах норадреналина также претерпевают bathochromic сдвиг при повышении pH, подтверждая, таким образом, положение о том, что первой ионизируется гидроксильная группа пирокатехинового кольца. Эти изменения в спектрах катехоламинов — положения полосы поглощения и ее интенсивности — были учтены при определении их равновесной концентрации после адсорбции на поверхности диоксида титана.

На рис. 2 показаны результаты изучения адсорбции катехоламинов из водных растворов в зависимости от pH и концентрации диоксида титана. Адсорбция всех изученных катехоламинов повышается при увеличении pH, степень извле-

чения сорбатов из раствора существенно возрастает при повышении концентрации диоксида титана.

Для выбора возможных реакций комплексообразования на поверхности были проанализированы имеющиеся литературные данные по адсорбции пирокатехина и его производных [52–57]. В этих работах было установлено, что гидроксильные группы катехолов непосредственно взаимодействуют с функциональными группами поверхности диоксида титана с образованием ковалентных связей Ti–O–C. Открытым остается вопрос о точной стехиометрии реакций комплексообразования, так как принимать участие в связывании с поверхностью могут либо одна, либо обе гидроксильные группы катехолов. Результатом взаимодействия одной гидроксильной группы с одной поверхностной TiOH-группой является моодентатный комплекс. Участие в комплексообразовании двух гидроксильных групп приводит к образованию нескольких структур. При связывании двух OH-групп пирокатехина с одним и тем же атомом титана образуется хелатный комплекс; следствием взаимодействия двух OH-групп пирокатехина с двумя соседними TiOH-группами является образование бидентатного мостикового (или биядерного) комплекса. Наиболее вероятным нам представляется образование бидентатных комплексов в соответствии со следующей схемой:

Таблица 2. Константы равновесия реакций комплексообразования катехоламинов на поверхности диоксида титана ($\lg K \pm 0.05$)

№ реакции	Реакция на поверхности	Константа равновесия реакции	Дофамин		Норадреналин		ДОФА	
			1 г/л	5 г/л	1 г/л	5 г/л	1 г/л	5 г/л
1	$2(\equiv\text{TiOH}) + (\text{HO})_2\text{LH}^+ \rightleftharpoons (\equiv\text{TiO})_2\text{LH}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	$K = \frac{[(\text{TiO})_2\text{LH}^+]}{[\text{TiOH}][(\text{HO})_2\text{LH}^+]} \exp(F\Psi_1/RT)$	5.40	5.35	5.33	5.30		
2	$2(\equiv\text{TiOH}) + (\text{HO})_2\text{LH}^+ \rightleftharpoons (\equiv\text{TiO})_2\text{L} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	$K = \frac{[(\text{TiO})_2\text{L}][\text{H}^+]}{[\text{TiOH}][(\text{HO})_2\text{LH}^+]}$	-3.19	-3.24	-3.91	-3.94		
3	$2(\equiv\text{TiOH}) + (\text{HO})_2\text{L} \rightleftharpoons (\equiv\text{TiO})_2\text{L} + 2\text{H}_2\text{O}$	$K = \frac{[(\text{TiO})_2\text{L}]}{[\text{TiOH}][(\text{HO})_2\text{L}]}$	5.62	5.57	4.62	4.58		
4	$2(\equiv\text{TiOH}) + (\text{HO})_2\text{LH}^\pm \rightleftharpoons (\equiv\text{TiO})_2\text{LH}^\pm + 2\text{H}_2\text{O}$	$K = \frac{[(\text{TiO})_2\text{LH}^\pm]}{[\text{TiOH}][(\text{HO})_2\text{LH}^\pm]}$					2.55	2.68
5	$2(\equiv\text{TiOH}) + (\text{HO})_2\text{LH}^\pm \rightleftharpoons (\equiv\text{TiO})_2\text{L}^- + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	$K = \frac{[(\text{TiO})_2\text{L}^-][\text{H}^+]}{[\text{TiOH}][(\text{HO})_2\text{LH}^\pm]} \exp(-F\Psi_1/RT)$					-3.48	-3.34
6	$2(\equiv\text{TiOH}) + (\text{HO})_2\text{L}^- \rightleftharpoons (\equiv\text{TiO})_2\text{L}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	$K = \frac{[(\text{TiO})_2\text{L}^-]}{[\text{TiOH}][(\text{HO})_2\text{L}^-]} \exp(-F\Psi_1/RT)$					5.35	5.49

Заместитель R в молекуле катехоламина представляет собой $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ для дофамина, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{NH}_3^+$ для норадреналина и $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{COO}^-)\text{NH}_3^+$ для ДОФА.

Возможность образования таких бидентатных комплексов подтверждается соответствием расстояний между атомами кислорода соседних TiOH групп на поверхности оксида (0.32 нм) и атомами кислорода в катехолах (0.29 нм) [27]. В работе [28] методом NEXAFS было установлено, что молекула дофамина адсорбируется бидентатно на поверхности диоксида титана, при этом бензольное кольцо ориентировано относительно поверхности перпендикулярно.

Зависимость адсорбции изученных катехоламинов от pH можно объяснить следующим образом: в кислой области взаимодействию адсорбирующихся молекул и поверхностных гидроксильных групп препятствует взаимное отталкивание положительно заряженных групп $\equiv\text{TiOH}_2^+$ диоксида титана и NH_3^+ -групп адсорбатов. При увеличении pH концентрация протонированных групп на поверхности TiO_2 уменьшается и вероятность образования бидентатного комплекса повышается. На рассчитанных адсорбционных кривых наблюдаются максимумы при $\text{pH} > 9$, после которых величины адсорбции несколько уменьшаются. Это может быть связано с образованием в растворе анионных форм катехоламинов, которые

испытывают отталкивание от отрицательно заряженной поверхности диоксида титана. Именно поэтому экспериментальные условия были ограничены значениями $\text{pH} < 9$, так как анионные формы катехоламинов подвергаются окислению в большей степени.

В табл. 2 приведены реакции комплексообразования катехоламинов на поверхности диоксида титана, при учете которых достигается наилучшее соответствие экспериментальных и рассчитанных адсорбционных кривых. Для воспроизведения кривой адсорбции необходимо учитывать две реакции комплексообразования, одна из которых протекает с отщеплением протона и изменением заряда частицы, связанной с поверхностью диоксида титана. Все комплексы относятся к внутрисферным, поскольку при их формировании функциональные группы адсорбатов непосредственно взаимодействуют с поверхностными группами диоксида титана с образованием ковалентных связей $\equiv\text{Ti}-\text{O}-\text{C}$.

Дофамин и норадреналин адсорбируются на поверхности в виде катионов и нейтральных молекул. При исследовании методом NEXAFS [28] строения дофамина, адсорбированного на поверхности TiO_2 , были обнаружены два сигнала 1s электронов атомов азота, один из которых относится к NH_2 -группе, а второй, скорее всего, отвечает протонированной группе NH_3^+ .

Цвиттер-ионная форма ДОФА в составе поверхностного комплекса при дальнейшей иони-

зации превращается в анион. Авторы работы [31], посвященной изучению адсорбции ДОФА на поверхности рутила, для моделирования адсорбционной кривой также предположили образование комплексов двух типов. Один из них, так называемый “lying down”, характеризуется 4-мя центрами взаимодействия с поверхностью за счет образования трех ковалентных и одной водородной связи. Второй комплекс, названный ими “standing up”, связан с поверхностью одной ковалентной и одной водородной связями. По нашему мнению, такое строение комплексов, а именно образование связей определенного типа, ковалентных или водородных, требует дополнительного подтверждения физико-химическими методами. Следует также отметить, что предположенная нами стехиометрия реакций комплексообразования не противоречит допущениям авторов этой статьи. Образование бидентатных комплексов с участием ОН-групп пирокатехинового кольца не исключает возможности формирования дополнительных связей между функциональными группами катехоламинов и поверхностью TiO_2 .

Комплексы аминов и аминокислоты различаются величинами заряда и вследствие этого уравнениями констант равновесия реакций. В большинстве моделей комплексообразования на поверхности в уравнение константы равновесия реакции концентрация активных групп оксида входит в такой степени, которая соответствует стехиометрии его взаимодействия с адсорбируемыми молекулами. Нам кажется более правильным, по аналогии с положениями координационной химии, рассматривать поверхность оксида как полидентатный лиганд, показатель степени концентрации которого не зависит от того, сколько активных групп принимают участие в связывании адсорбата. Необходимо принять во внимание, что наличие 2-х функциональных групп в непосредственной близости друг от друга приводит к уменьшению их концентрации на поверхности вдвое. Для расчета констант равновесия реакций комплексообразования была использована величина концентрации поверхностных групп, в два раза меньшая, чем та, что была определена путем титрования суспензий диоксида титана [35].

В табл. 2 представлены константы равновесия реакций комплексообразования, рассчитанные по программе GRFIT на основании экспериментальных данных об адсорбции катехоламинов из суспензий с концентрацией диоксида титана 1 и 5 г/л. Величины константы равновесия довольно близки для обоих значений концентрации оксида.

Константы равновесия реакций 1 и 4 можно рассматривать как константы устойчивости соответствующих комплексов, образующихся на поверхности. Логарифмы констант равновесия ре-

акций 2 и 5, протекающих с выделением протонов, являются отрицательными величинами. Они могут быть пересчитаны в константы устойчивости соответствующих поверхностных комплексов (реакции 3 и 6) с учетом констант ионизации катехоламинов.

На рис. 3 представлены диаграммы распределения адсорбционных комплексов катехоламинов на поверхности диоксида титана в зависимости от pH, рассчитанные с использованием констант равновесия реакций комплексообразования.

Для того чтобы подтвердить важную роль гидроксильных групп катехоламинов в реакции образования комплексов, мы изучили адсорбцию родственных соединений. Для ДОФА в качестве таковых были выбраны 2 аминокислоты – фенилаланин, не содержащий в бензольном кольце гидроксильных групп, и тирозин, в бензольном кольце которого имеется только одна гидроксильная группа. Оказалось, что эти вещества практически не адсорбируются на поверхности диоксида титана в аналогичных экспериментальных условиях, так же как и тирамин – амин, в ароматическом кольце которого в отличие от дофамина присутствует одна гидроксильная группа. Степень взаимодействия других биогенных аминов с поверхностью диоксида титана удалось оценить на примере триптамина, в состав которого входит индольное кольцо. На рис. 2б (кривая 4) показана адсорбция триптамина из водных растворов на поверхности анатаза. Адсорбционная кривая воспроизводится при условии образования внешнесферного комплекса $\equiv TiO-LH^+$ (константа устойчивости $\lg K = 2.08$), компоненты которого связаны электростатическими взаимодействиями. Очевидно, что форма адсорбционной кривой и величины адсорбции существенно отличаются от таковых для катехоламинов.

Участие гидроксильных групп пирокатехинового кольца в комплексообразовании подтверждается спектрами поглощения твердых образцов TiO_2 с адсорбированными катехоламинами: все они окрашены в желто-коричневый цвет в большей или меньшей степени. На рис. 4 представлены спектры поглощения образцов оксида с дофамином и ДОФА, адсорбированными из растворов с различными значениями pH. Окрашивание этих образцов определяется появлением полосы переноса заряда от катехоламина на ион металла. Перекрываясь с интенсивными полосами поглощения самого диоксида титана в УФ-области, эта полоса проявляется в видимой области спектра в виде “хвоста”, интенсивность которого повышается при увеличении концентрации адсорбированного катехоламина. Аналогичные полосы появляются в спектрах адсорбированного норадреналина. Полученные результаты согласо-

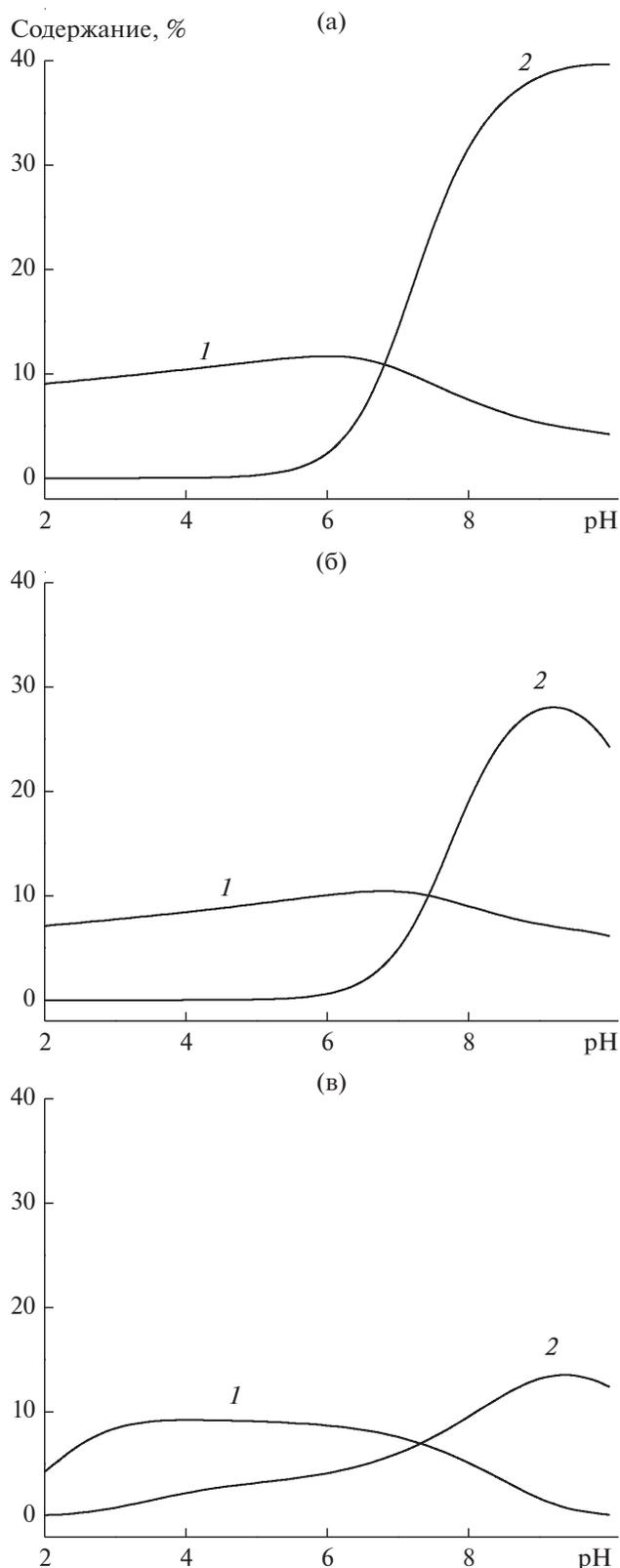


Рис. 3. Диаграммы распределения комплексов катехоламинов на поверхности диоксида титана в зависимости от pH. (а) Комплексы $\equiv(\text{TiO})_2\text{LH}^+$ (1) и $\equiv(\text{TiO})_2\text{L}$ (2) дофамина, (б) комплексы $\equiv(\text{TiO})_2\text{LH}^+$ (1) и $\equiv(\text{TiO})_2\text{L}$ (2) норадrenalина, (в) комплексы $\equiv(\text{TiO})_2\text{LH}^+$ (1) и $\equiv(\text{TiO})_2\text{L}^-$ (2) диоксифенилаланина.

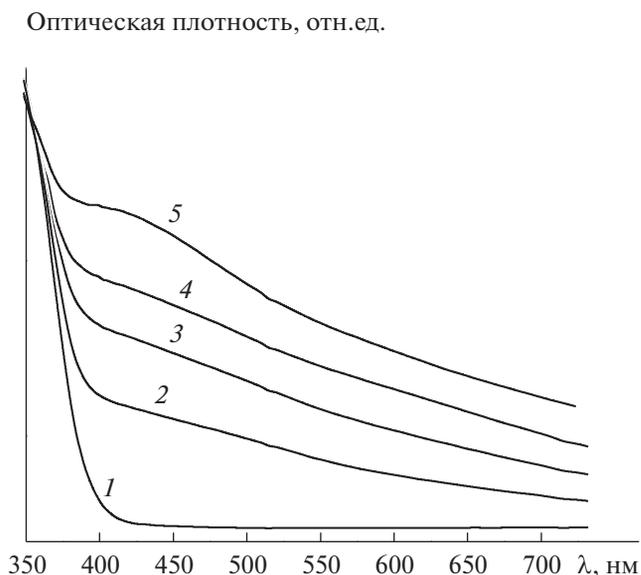


Рис. 4. Спектры поглощения порошков “чистого” диоксида титана (1), с дофамином, адсорбированным из растворов с pH 3 (2), 5 (3), 7 (4), и с диоксифенилаланином, адсорбированным из раствора с pH 7.9 (5).

ются со спектрами поглощения комплексных соединений катехолов, образующихся при их связывании с ионами титана(IV) в водных растворах [58, 59] и с наноразмерными (1 и 5 нм) частицами TiO_2 [60].

Таким образом, количественно охарактеризована адсорбция некоторых катехоламинов на поверхности диоксида титана, объяснена зависимость их адсорбции от pH. Показано, что основной вклад в образование адсорбционных комплексов вносят ковалентные взаимодействия гидроксильных групп катехоламинов и поверхности оксида, хотя возможна реализация и других типов взаимодействия между функциональными группами сорбента и сорбатов. На основании полученных результатов могут быть выбраны условия синтеза новых гибридных бионеорганических материалов на основе диоксида титана, которые весьма востребованы во многих отраслях биомедицины.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ye Q., Zhou F., Lin W. // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. P. 4244.
2. Rajh N., Dimitrijevic N.M., Bissonnette M. et al. // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 10177.
3. Wu S., Weng Z., Liu X. et al. // Adv. Funct. Mater. 2014. V. 24. P. 5464.

4. *Langer R., Vacanti J.P.* // Science. 1993. V. 260. P. 920.
5. *Brammer K.S., Oh S., Gallagher J.O. et al.* // Nano Lett. 2008. V. 8. P. 786.
6. *Signoretto M., Ghedini E., Nichele V. et al.* // Micropor. Mesopor. Mater. 2011. V. 139. P. 189.
7. *Chen W.J., Tsai P.J., Chen Y.C.* // Small. 2008. V. 4. P. 485.
8. *Chen Z.Y., Hu Y., Liu T.C. et al.* // Thin Solid Films. 2009. V. 517. P. 4998.
9. *Tengvall P., Lundstrom I.* // Clin. Mater. 1992. V. 9. P. 115.
10. *Kasemo B., Lausmaa J.* // Crit. Rev. Biocompat. 1986. V. 2. P. 335.
11. *Lee H., Scherer N.F., Messersmith P.B.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2006. V. 103. P. 12999.
12. *Liu J.Q., de la Garza L., Zhang L. G. et al.* // Chem. Phys. 2007. V. 339. P. 154.
13. *Vega-Arroyo M., LeBreton P.R., Zapol P. et al.* // Chem. Phys. 2007. V. 339. P. 164.
14. *Rajh T., Saponjic Z., Liu J.Q. et al.* // Nano Lett. 2004. V. 4. P. 1017.
15. *Wightman R.M., May L.J., Michael A.C.* // Anal. Chem. 1988. V. 60. P. 729.
16. *Ellingsen J.E.* // Biomaterials. 1991. V.12. P. 593.
17. *Martin J.Y., Schwartz Z., Hummert T.W.* // J. Biomed. Mater. Res. 1995. V. 29. P. 389.
18. *Zhang A., Naumeyer J., Baldessarini R.J.* // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 274.
19. *Kojima K., Parvez H., Parvez S., Nagatsu T.* // Techniques in the Behavioral and Neural Sciences. Ed. by Parvez S.H., Naoi M., Nagatsu T., Parvez S. 1993. V. 11. Part 1. P. 349.
20. *Guvendiren M., Brass D.A., Messersmith P.B., Shull K.R.* // J. Adhes. 2009. V. 85. P. 631.
21. *Waite J.H.* // Bioartificial Organs: Technology, Medicine, and Materials. Ed. by Hunkeler D., Prokop A., Cherrington A.D., Rajotte R.V., Sefton M. New York: Academic Sciences, 1999. V. 875. P. 301.
22. *Lin Q., Gourdon D., Sun C.J. et al.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2007. V. 104. P. 3782.
23. *Hwang D.S., Zeng H.B., Masic A. et al.* // J. Biol. Chem. 2010. V. 285. P. 25850.
24. *Statz A.R., Meagher R.J., Barron A.E., Messersmith P.B.* // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 7972.
25. *Rajh T., Chen L.X., Lukas K. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 10543.
26. *Vega-Arroyo M., LeBreton P.R., Rajh T. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2005. V. 406. P. 306.
27. *Anderson T.H., Yu J., Estrada A. et al.* // Adv. Funct. Mater. 2010. V. 20. P. 4196.
28. *Syres K., Thomas A., Bondino F. et al.* // Langmuir. 2010. V. 26. P. 14548.
29. *Urdaneta I., Keller A., Atabek O. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 20688.
30. *Ronchi C., Seli D., Pipompong W., Di Valentin C.* // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. P. 7682.
31. *Bahri S., Jonsson C.M., Jonsson C.L. et al.* // Environ. Sci. Technol. 2011. V. 45. P. 3959.
32. *Davis J.A., Kent D.B.* // Rev. Mineral. 1990. V. 23. P. 177.
33. *Westall J.C., Hohl H.* // Adv. Colloid Interface Sci. 1980. V. 12. P. 265.
34. *Ludwig C.* GRFIT, a Program for Solving Speciation Problems, Evaluation of Equilibrium Constants, Concentrations, and Other Physical Parameters. Internal Report of University of Bern, 1992.
35. *Власова Н.Н., Маркитан О.В., Головкова Л.П.* // Коллоид. журн. 2015. Т. 77. С. 441.
36. *Gorton J.E., Jameson R.F.* // J. Chem. Soc. A. 1968. P. 2615.
37. *Antikainen P.J., Witikainen U.* // Acta Chem. Scand. 1973. V. 27. P. 2075.
38. *Grgaz-Kuznar B., Simeon Vl., Weber O.A.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1974. V. 36. P. 2151.
39. *Gergely A., Kiss T.* // Inorg. Chim. Acta. 1976. V. 51. P. 16.
40. *Armstrong J., Barlow R.B.* // Br. J. Pharmacol. 1976. V. 57. P. 501.
41. *Rajan K.S., Davis J.M.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1976. V. 38. P. 897.
42. *Rajan K.S., Skripkus A., Marks G.E., Davis J.M.* // Bioinorg. Chem. 1976. V. 6. P. 93.
43. *Mack F., Bönisch H.* // Naunyn-Schmiedeberg's Arch. Pharmacol. 1979. V. 310. P. 1.
44. *Kiss T., Gergely A.* // Inorg. Chim. Acta. 1979. V. 36. P. 31.
45. *Gergely A., Kiss T., Deak G., Sovago I.* // Inorg. Chim. Acta. 1981. V. 56. P. 35.
46. *Sandmann B.J., Luk T.H.* // J. Pharm. Sci. 1986. 7V. 5. P. 73.
47. *Gerard C., Chennal H., Hugel R.P.* // Polyhedron. 1994. V. 13. P. 591.
48. *Sanchez-Rivera A.E., Corona-Avedano S., Alarcon-Angeles G. et al.* // Spectrochim Acta A. 2003. V. 59. P. 3193.
49. *Mirzahassemi A., Palla T., Orgovan G. et al.* // J. Pharm. Biomed. Analysis. 2018. V. 158. P. 346.
50. *Mirzahassemi A., Palla T., Orgovan G. et al.* // J. Pharm. Biomed. Analysis. 2019. V. 170. P. 215.
51. *Штерн Э., Тиммонс К.* Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии. М.: Мир, 1974.
52. *Roudriguez R., Blesa M.A., Regazzoni A.E.* // J. Colloid Interface Sci. 1996. V. 177. P. 122.
53. *Vasudevan D., Stone A.T.* // Environ. Sci. Technol. 1996. V. 30. P. 1604.
54. *Araujo P.Z., Morando P.J., Blesa M.A.* // Langmuir. 2005. V. 21. P. 3470.
55. *Lana-Villarreal T., Rodes A., Perez J., Gomez R.* // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 12601.
56. *Murata Y., Hori H., Taga A., Tada H.* // J. Colloid Interface Sci. 2015. V. 458. P. 305.
57. *Finkelstein-Shapiro D., Davidowski S., Lee P. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. P. 23625.
58. *Borgias B.A., Cooper S.R., Koh Y.B., Raymond K.M.* // Inorg. Chem. 1984. V. 23. P. 1009.
59. *Sever M.J., Wielker J.J.* // Dalton Trans. 2004. P. 1061.
60. *Creutz C., Chou M.H.* // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 3509.

УДК 532.6+544.72+547.288.4

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ДИКАТИОННЫХ ИМИДАЗОЛИЕВЫХ ПАВ С КОРОТКИМИ МОСТИКОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ

© 2021 г. А. А. Котенко¹, С. Л. Хилько¹, *

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

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

Поступила в редакцию 22.07.2020 г.

После доработки 07.09.2020 г.

Принята к публикации 25.09.2020 г.

Методами формы висячей капли и осциллирующей капли исследованы поверхностное натяжение и поверхностные дилатационные реологические характеристики водных растворов дикатионных имидазолиевых ПАВ с предельно короткими мостиковыми фрагментами на границе с воздухом. Показана высокая поверхностная активность таких ПАВ. Выявлены высокие значения дилатационного модуля вязкоупругости растворов ПАВ, которые возрастают с уменьшением длины мостикового фрагмента и увеличением длины углеводородных радикалов в молекуле ПАВ.

DOI: 10.31857/S0023291221020051

ВВЕДЕНИЕ

Димерные ПАВ представляют собой соединения, которые состоят из двух гидрофильных головных групп, двух гидрофобных “хвостов” и мостика (спейсера), который ковалентно связывает фрагменты гидрофильных молекул по полярным группам или вблизи этих групп [1–8]. Димерные ПАВ характеризуются свойствами, отличающимися от свойств их мономерных аналогов. Они обладают высокой поверхностной активностью на межфазных границах и низкими значениями критической концентрации мицеллообразования (ККМ), высокой способностью к образованию в растворе структур различной морфологии (сферические, эллипсоидальные, стержневидные и червеобразные мицеллы, а также везикулы спиральной или трубчатой формы), а также эффективной способностью к эмульгированию и солюбилизации [1–9]. Кроме того – это эффективные катализаторы в органической химии (мицеллярный катализ) [10–12], стабилизаторы наночастиц [3], средства доставки лекарственных препаратов и ДНК в клетки организмов [13, 14], а также антимикробные, противогрибковые агенты [15, 16] и ионные жидкости [17, 18]. Свойства димерных ПАВ определяют их экономическую эффективность и экологическую альтернативу мономерным ПАВ.

Свойства димерных ПАВ определяются природой всех составных частей молекул этих соединений. Головная гидрофильная часть может

иметь положительный заряд (дикатионные ПАВ), отрицательный заряд (дианионные ПАВ) или не иметь заряда (неионогенные димерные ПАВ). Гидрофобные радикалы, в основном, представлены неразветвленными насыщенными алкильными цепями. В большинстве случаев димерные ПАВ имеют симметричное строение, но известны примеры и несимметричных димерных ПАВ, молекулы которых имеют гидрофобные цепи разной длины [1–8]. В значительной степени свойства димерных ПАВ определяются природой мостикового фрагмента. Мостик может быть гидрофильным или гидрофобным, жестким или гибким, что решающим образом влияет на свойства водных растворов димерных ПАВ [2, 6, 19].

Большое количество работ посвящено димерным ПАВ с полиметиленовыми мостиковыми фрагментами [1, 6, 8, 9]. При этом основное внимание уделялось влиянию длины спейсера на поверхностное натяжение растворов димерных ПАВ и их агрегационное поведение на примере углеводородных мостиков с числом метиленовых групп больше 4 [6, 20–25]. В работе [6] отмечается, что для димерных аммониевых ПАВ величина ККМ зависит от длины мостикового фрагмента. Так, при увеличении числа метиленовых звеньев от 2 до 6 величина ККМ может несколько увеличиваться, а при дальнейшем росте числа метиленовых звеньев до 10 и более величина ККМ снижается. Это связано с тем, что структура димерных ПАВ может существенно изменяться в

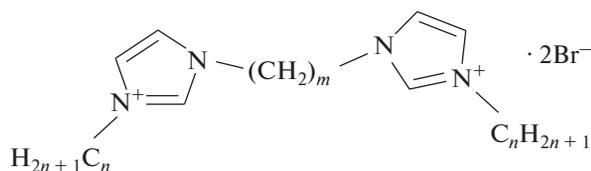


Рис. 1. Общая формула дикаатионных имидазольевых ПАВ (дибромиды 1,3-бис(3'-алкилимидазолий-1'-ил)-2-алканов). $n = 10, 12, 14, 16$; $m = 2, 3, 4$.

зависимости от формы мостикового фрагмента. Возможен переход молекулы ПАВ с числом метиленовых групп в мостике 8–10 в форму “шпильки”. Когда число CH_2 -групп в мостиковом фрагменте превышает 10, он начинает сворачиваться так, что его средняя часть погружается внутрь мицеллы и это повышает гидрофобный эффект при мицеллообразовании [26]. В работе [27] оценивалось влияние длины полиметиленового спейсера на форму агрегатов на примере диимидазольевых ПАВ с метильными углеводородными радикалами. Для этих ПАВ отмечены снижение ККМ с увеличением длины спейсера (от 4 до 10 CH_2 -групп) и возможность образования разнообразных агрегатов молекул в мицеллярной фазе.

Форма молекулярных агрегатов димерных ПАВ с предельно короткими жесткими мостиковыми фрагментами и длинными углеводородными радикалами на межфазной границе раствор–воздух не выявлена.

Дилатационным реологическим свойствам поверхности растворов различных димерных ПАВ с разными мостиковыми фрагментами посвящено ограниченное число работ [6, 28–35], а применительно к растворам диимидазольевых ПАВ с предельно короткими полиметиленовыми мостиковыми фрагментами эти свойства вообще не изучены.

Целью работы было исследование поверхностного натяжения водных растворов диимидазольевых ПАВ с углеводородными радикалами разной длины и короткими метиленовыми мостиковыми фрагментами и дилатационных реологических характеристик их поверхностных слоев методами динамической тензиометрии и дилатационной реометрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследованы свойства межфазных слоев дикаатионных имидазольевых ПАВ с алкильными радикалами $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n = 10–16$) и мостиковыми фрагментами с числом метиленовых групп (m) от 2 до 4.

Вещества были синтезированы по усовершенствованной общей схеме, приведенной в работах [36–38]. Идентификацию и определение степени

чистоты полученных соединений осуществляли методом ^1H ЯМР (спектры записаны на спектрометре Bruker Avance II (9.4 Тл) в D_2O). Общая формула таких ПАВ приведена на рис. 1.

Поверхностное натяжение (γ , мН/м) водных растворов имидазольевых ПАВ при постоянной (фиксированной) концентрации в зависимости от времени жизни поверхности (t , с) измеряли методом формы висячей капли (тензиометр ПАТ-2Р SINTERFACE Technologies, Германия).

Дилатационные реологические характеристики поверхностных слоев растворов имидазольевых солей изучали на тензиометре ПАТ-2Р. В этих экспериментах после достижения адсорбционно-го равновесия в системе $((5–7) \times 10^4$ с с момента формирования капли) осуществляются гармонические осцилляции капли (площадью A , объема V). Принцип работы тензиометра ПАТ-2Р (включая дилатационную реометрию) детально описан в работах [39, 40]. При варьировании частоты осцилляции капли f от 0.005 до 0.5 Гц использовали амплитуду осцилляций 6%. Результаты экспериментов с гармоническими осцилляциями капли анализировали с помощью преобразования Фурье, используя программное обеспечение тензиометра [39, 40]:

$$E(i2\pi f) = E(i\Omega) = A_0[F(\Delta\gamma)/F(\Delta A)],$$

где $E(i2\pi f)$ – дилатационный модуль вязкоупругости, $\Omega = 2\pi f$ – угловая частота осцилляции капли, A_0 – начальная площадь поверхности капли.

Дилатационный модуль E характеризует вязкоупругие свойства поверхностных слоев ПАВ и учитывает все релаксационные процессы, влияющие на поверхностное натяжение.

Модуль E выражается комплексным числом и включает реальную и мнимую компоненты: $E(i\Omega) = E_r + iE_i$ (i – мнимая единица). Реальная часть E_r (модуль упругости) отражает накопление энергии, а мнимая часть E_i – потери энергии в поверхностном слое вследствие релаксационных процессов. Выражения для модуля вязкоупругости E и фазового угла ϕ (характеризует запаздывание изменения поверхностного натяжения при изменении площади поверхности капли) имеют следующий вид [39, 40]:

$$E = [(E_r^2 + (iE_i)^2)]^{1/2}, \quad \phi = \arctg(iE_i/E_r).$$

Растворы ПАВ готовили в очищенной воде (Milli-Q), имеющей поверхностное натяжение 72.0 ± 0.2 мН/м, которое не изменялось во временном интервале до 10^5 с (около 28 ч).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование тензиометрических характеристик включало измерения динамического (γ_d) и

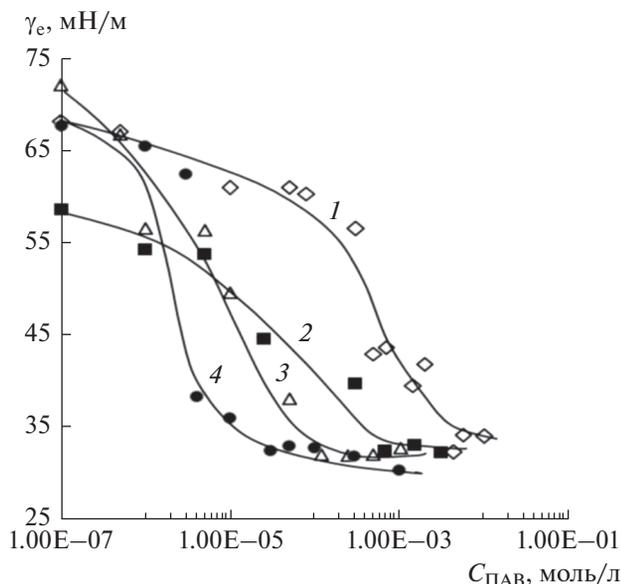


Рис. 2. Зависимости равновесного поверхностного натяжения γ_e от концентрации растворов дикатионных имидазолиевых ПАВ с мостиковым фрагментом с $m = 2$ и различной длиной углеводородного радикала n : 1 – 10, 2 – 12, 3 – 14, 4 – 16.

равновесного (γ_e) поверхностного натяжения растворов дикатионных имидазолиевых ПАВ на границе с воздухом, расчет ККМ и определение величины γ_{\min} по экспериментальным зависимостям $\gamma_e = f(C_{\text{ПАВ}})$. Были рассчитаны величины адсорбции на границе фаз раствор ПАВ–воздух по известному уравнению Гиббса

$$\Gamma = -(d\gamma/d\ln C_{\text{ПАВ}})/nRT,$$

где R – газовая постоянная, T – абсолютная температура, n – количество ионов, образующихся при полной диссоциации молекулы ПАВ в растворе (число Гиббса).

В случае полной диссоциации димерных ПАВ $n = 3$. Однако, как следует из данных, приведенных в работах [6, 33], возможна неполная диссоциация димерных ПАВ и величина n может быть равной 2. Величина n определяется природой поверхностно-активного иона и противоиона, а также концентрацией ПАВ в растворе. При расчете величины Γ в работе было использовано значение $n = 3$.

На рис. 2 приведены зависимости $\gamma_e = f(C_{\text{ПАВ}})$, откуда ожидаемо следует, что чем длиннее углеводородный радикал, тем ниже равновесное поверхностное натяжение растворов ПАВ.

Как следует из рис. 3, изменение размера мостикового фрагмента слабо влияет на величину поверхностного натяжения. В табл. 1 приведены характеристики растворов дикатионных имидазолиевых ПАВ с разной длиной углеводородного

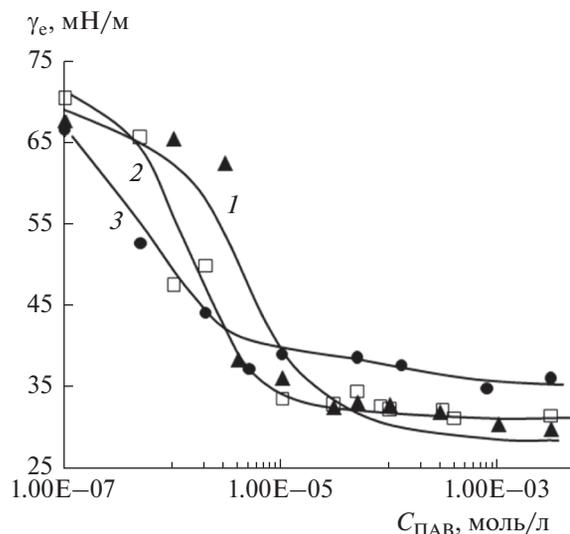


Рис. 3. Зависимости равновесного поверхностного натяжения γ_e от концентрации растворов дикатионных имидазолиевых ПАВ с углеводородными радикалами с $n = 16$ и различной длиной мостикового фрагмента m : 1 – 2, 2 – 3, 3 – 4.

радикала и предельно короткими мостиковыми фрагментами.

Отчетливо прослеживается зависимость ККМ от длины углеводородного радикала ПАВ. Величина ККМ уменьшается примерно на порядок при увеличении длины углеводородного радикала на две CH_2 -группы. Эти результаты согласуются с данными, приведенными в работах [6, 36, 38, 41], где исследованы диимидазолиевые и дипириимидиновые ПАВ с мостиковыми фрагментами разной длины, в том числе пропиленовыми, и различным числом атомов углерода в углеводородном радикале ($n = 8, 10, 12$).

Величины ККМ растворов ПАВ неоднозначно изменяются при увеличении числа метиленовых групп в мостиковом фрагменте от 2 до 4 – они могут немного увеличиваться при изменении длины спейсера (при $n = 10-14$) или оставаться практически неизменными (при $n = 16$). Зависимости минимального поверхностного натяжения (γ_{\min}) и величины адсорбции (Γ_{\max}) от параметров n и m для этих ПАВ не наблюдаются, величины γ_{\min} для всех образцов находятся в диапазоне 32–35 мН/м, а величины Γ_{\max} – в диапазоне $(0.39-0.64) \times 10^{-6}$ моль/м². Для ПАВ с $n = 16$ и $m = 2$ величина $\Gamma_{\max} = 0.91 \times 10^{-6}$ моль/м², а значение γ_{\min} несколько ниже, чем для других ПАВ, $\gamma_{\min} = 30$ мН/м.

Для получения дополнительной информации об особенностях формирования адсорбционного слоя ПАВ на границе раствор–воздух, наряду с тензиометрией, широко используется метод ди-

Таблица 1. Характеристики растворов дикаationных имидазолиевых ПАВ общей формулы $[C_nH_{2n+1} \cdot Im^+(CH_2)_m Im^+ C_nH_{2n+1}] \cdot 2Br^-$ с разным числом атомов С в углеводородных радикалах (n) и в мостиковом фрагменте (m), Im^+ – катион имидазолия

№ п/п	ПАВ	ККМ, моль/л	γ_{\min} , мН/м	Γ_{\max} , моль/м ²	E_{\max} , мН/м
1	$n = 10, m = 2$	3.8×10^{-3}	32	0.42×10^{-6}	24
2	$n = 10, m = 3$	5.4×10^{-3}	33	0.39×10^{-6}	22
3	$n = 10, m = 4$	5.1×10^{-3}	33	0.52×10^{-6}	20
4	$n = 12, m = 2$	3.9×10^{-4}	32	0.52×10^{-6}	68
5	$n = 12, m = 3$	5.0×10^{-4}	33	0.41×10^{-6}	55
6	$n = 12, m = 4$	5.2×10^{-4}	33	0.47×10^{-6}	45
7	$n = 14, m = 2$	5.2×10^{-5}	32	0.49×10^{-6}	79
8	$n = 14, m = 3$	5.1×10^{-5}	35	0.49×10^{-6}	76
9	$n = 14, m = 4$	5.6×10^{-5}	35	0.64×10^{-6}	46
10	$n = 16, m = 2$	3.5×10^{-6}	30	0.91×10^{-6}	128
11	$n = 16, m = 3$	3.2×10^{-6}	32	0.49×10^{-6}	105
12	$n = 16, m = 4$	3.5×10^{-6}	35	0.49×10^{-6}	89

латационной реологии, который более чувствителен к взаимодействиям между адсорбированными молекулами. Информация о динамических процессах адсорбции/десорбции на межфазных границах, полученная методом дилатационной реологии, позволяет судить о структурных особенностях адсорбционных слоев [42, 43]. Кроме того, дилатационные реологические характеристики позволяют прогнозировать свойства дис-

персных систем, например, стабильность эмульсий и пен [44–46].

Согласно данным, приведенным на рис. 4, величины модулей вязкоупругости, E , и упругости, E_r , возрастают при увеличении частоты осцилляции капли. Модуль E_i незначительно возрастает, а величина фазового угла (ϕ) уменьшается с ростом частоты осцилляции капли для всех ПАВ, при этом величины E_i и ϕ находятся в диапазоне меньше 20–30 ед. Близкие значения параметров E и E_r и низкие значения величин E_i и ϕ характеризуют адсорбционные слои этих ПАВ как упругие.

На рис. 5 приведены зависимости модулей вязкоупругости и упругости от частоты осцилляции капли для дикаationных имидазолиевых ПАВ при различной длине мостикового фрагмента и постоянном размере углеводородного радикала ($n = 16$) и выбранной концентрации раствора ПАВ ($C_{\text{ПАВ}} = 10^{-5}$ моль/л). Рост частоты осцилляции приводит к увеличению значений E и E_r . Прослеживается отчетливая зависимость реологических параметров от числа метиленовых групп в мостиковом фрагменте. Для дикаationного ПАВ с $m = 2$ при частоте осцилляции капли $f = 0.5$ Гц модули E и E_r достигают максимальных значений, 128 и 126 мН/м соответственно. Величины модулей E и E_r для ПАВ с $m = 4$ при увеличении частоты осцилляции капли изменяются незначительно, а для ПАВ с $m = 3$ зависимости E и E_r от f занимают промежуточное положение между соответствующими зависимостями для ПАВ с $m = 4$ и $m = 2$.

Характер зависимостей модуля вязкоупругости от концентрации ПАВ с разными углеводо-

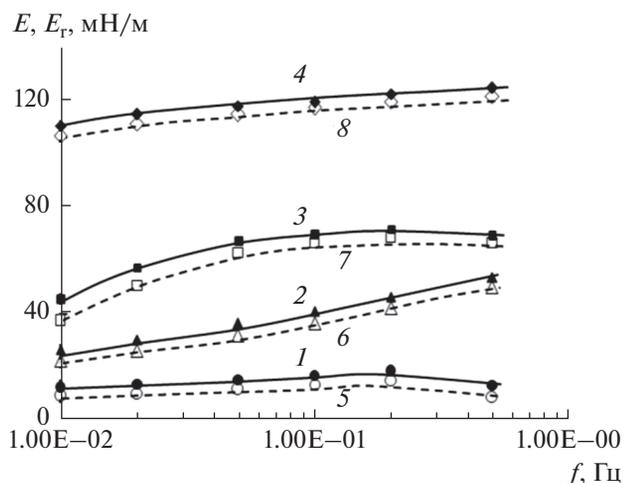


Рис. 4. Зависимости модуля вязкоупругости E (1–4) и его реальной компоненты E_r (5–8) от частоты осцилляции капель растворов дикаationных имидазолиевых ПАВ с постоянным размером мостикового фрагмента ($m = 2$) и различной длиной углеводородного радикала n : 1, 5 – 10, 2, 6 – 12, 3, 7 – 14, 4, 8 – 16. $C_{\text{ПАВ}} = 10^{-5}$ моль/л.

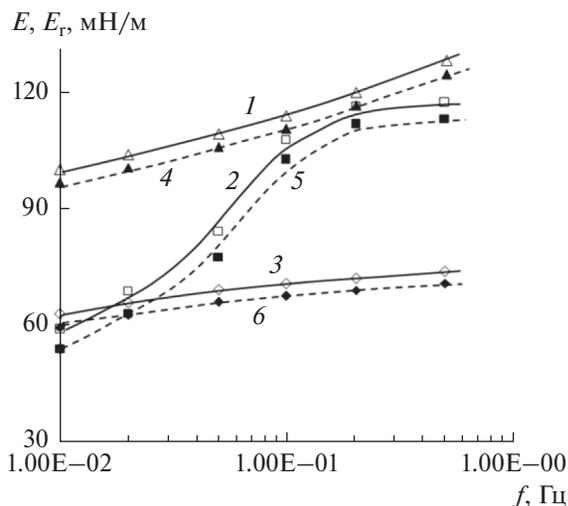


Рис. 5. Зависимости модуля вязкоупругости E (1–3) и его реальной компоненты E_r (4–6) от частоты осцилляции капель растворов дикатионных имидазолиевых ПАВ с постоянным размером углеводородного радикала ($n = 16$) и различной длиной мостикуемого фрагмента m : 1, 4 – 2, 2, 5 – 3, 3, 6 – 4. $C_{\text{ПАВ}} = 10^{-5}$ моль/л.

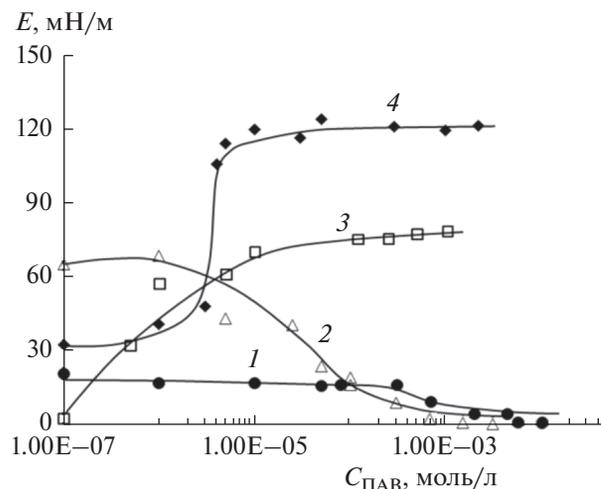


Рис. 6. Зависимости модуля вязкоупругости E при $f = 0.1$ Гц от концентрации растворов дикатионных имидазолиевых ПАВ с постоянным размером мостикуемого фрагмента ($m = 2$) и различной длиной углеводородного радикала n : 1 – 10, 2 – 12, 3 – 14, 4 – 16.

родными радикалами и постоянной длиной мостикуемого фрагмента ($m = 2$) существенно различается (рис. 6). Зависимости $E = f(C_{\text{ПАВ}})$ для ПАВ с $n = 10$ и 12 являются убывающими функциями, тогда как для ПАВ с $n = 14$ и 16 – это возрастающие функции.

Согласно данным, приведенным на рис. 7, уменьшение количества метиленовых групп в мостикуемом фрагменте дикатионных имидазолиевых ПАВ от 4 до 2 при постоянной длине углеводородного радикала ($n = 16$) приводит к заметному росту значений модуля вязкоупругости.

Такие различия в реологических свойствах дикатионных ПАВ с короткими мостиками могут быть связаны с разным влиянием обменных процессов между поверхностным слоем и объемом раствора.

Сопоставление реологических характеристик растворов дикатионных ПАВ с разной длиной углеводородного радикала ($n = 12-16$) и пропиленовыми мостиками показало, что в случае, если мостикуемые фрагменты модифицированы оксимной группой, то модуль вязкоупругости адсорбционных слоев таких ПАВ выше, чем для ПАВ с немодифицированными спейсерами (рис. 8).

Сравнение данных, приведенных на рис. 8 и в табл. 1 и 2 для растворов ПАВ с разной длиной углеводородного радикала и мостикуемыми фрагментами, модифицированными оксимной группой ($m = 3$), показало, что для них значения модуля вязкоупругости ближе к значениям для ПАВ с этиленовыми мостиками, чем к значениям для ПАВ с пропиленовыми мостиками.

В работах [47–49] было отмечено, что сравнительно небольшие изменения в строении молекул имидазолиевых солей могут оказывать существенное влияние на свойства их агрегатов в растворах и поведение таких ПАВ на границе фаз. Влияние гибридизации атома углерода в составе мостикуемого фрагмента на строение и свойства дикатионных имидазолиевых солей в растворах было отмечено в работах [1, 19]. В молекулах дикатионных оксимов присутствуют sp^2 - и sp^3 -гибридизованные атомы уг-

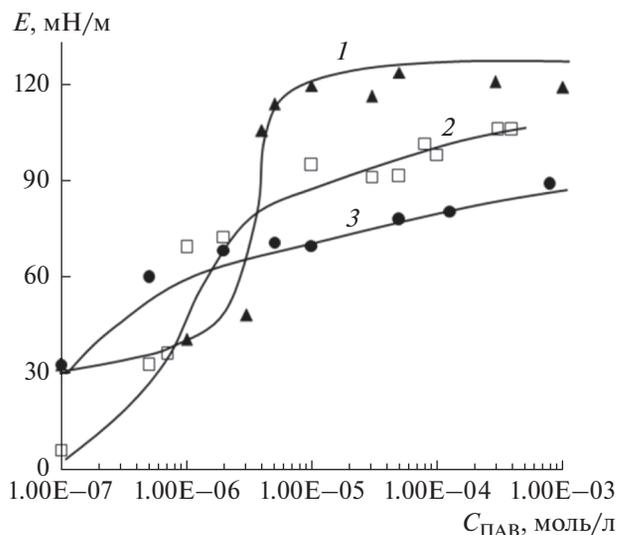


Рис. 7. Зависимости модуля вязкоупругости E при $f = 0.1$ Гц от концентрации растворов дикатионных имидазолиевых ПАВ с постоянным размером углеводородного радикала ($n = 16$) и различной длиной мостикуемого фрагмента m : 1 – 2, 2 – 3, 3 – 4.

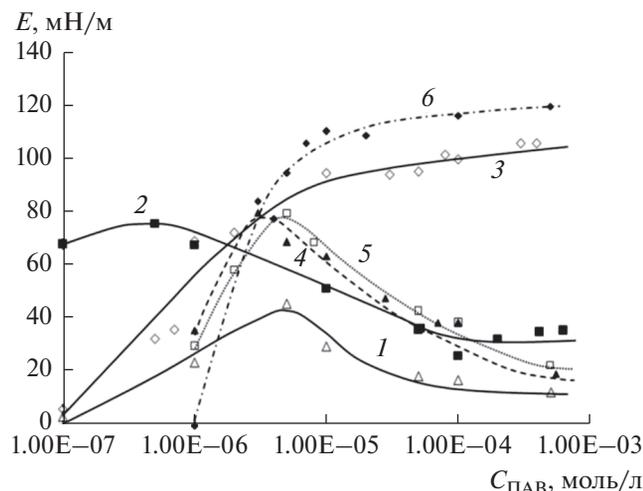


Рис. 8. Зависимости модуля вязкоупругости E при $f = 0.1$ Гц от концентрации растворов дикаатионных имидазолиевых ПАВ с постоянным размером мостикового фрагмента ($m = 3$) и различной длиной углеводородного радикала n : 1, 4 – 12, 2, 5 – 14, 3, 6 – 16; 1–3 – ПАВ с метиленовыми мостиковыми фрагментами, 4–6 – ПАВ с оксимными мостиковыми фрагментами.

лерода, что придает мостиковым фрагментам дополнительную жесткость, возможность образования внутримолекулярной водородной связи и, в силу этого, вероятно, уменьшения его длины по сравнению с немодифицированным пропиленовым мостиком.

Таким образом, отчетливо прослеживается влияние размера мостикового фрагмента на дилатационные реологические характеристики адсорбционных слоев дикаатионных имидазолиевых ПАВ.

Значение модуля вязкоупругости для дикаатионных имидазолиевых ПАВ с метиленовым мостиковым фрагментом $m = 2$ и углеводородным радикалом с $n = 16$ превышает значения E_{\max} для некоторых дикаатионных ПАВ, выбранных в качестве примеров (табл. 2). При этом были использованы литературные данные и данные, полученные для дикаатионных оксимов с углеводородными радикалами $n = 12$ и 14 при $m = 3$.

Можно отметить близкие значения E_{\max} для дикаатионных имидазолиевых (68 мН/м) и аммонийного (65 мН/м) ПАВ с одинаковыми значениями $n = 12$ и $m = 2$ (образцы 4 в табл. 1 и 2).

Высокие значения модуля вязкоупругости для димерных ПАВ могут быть связаны со способностью их молекул к образованию прочных адсорбционных слоев. Известно, что свойства адсорбционных пленок ПАВ определяются не только концентрацией молекул в поверхностном слое, но и их строением и расположением молекул на межфазной поверхности. Согласно данным, приведенным в табл. 2, разветвленные гидрофобные алкильные заместители бетаиновых молекул способны усиливать межмолекулярные взаимодействия в адсорбционном слое и, тем самым, способствовать росту динамического модуля вязкоупругости, причем увеличение размеров угле-

Таблица 2. Экспериментальные значения максимального модуля вязкоупругости (E_{\max} при $f = 0.1$ Гц) для некоторых димерных ПАВ

№ п/п	ПАВ	E_{\max} , мН/м
1	$[C_{16}H_{33}Im^+CH_2(C=N-OH)CH_2Im^+C_{16}H_{33}] \cdot 2Cl^-$ 1,3-бис(3'-цетилимидазолий-1'-ил)-2-оксиминопропана дихлорид, $n = 16, m = 3$ [28]	120
2	$[C_{14}H_{29}Im^+CH_2(C=N-OH)CH_2Im^+C_{14}H_{29}] \cdot 2Cl^-$ 1,3-бис(3'-тетрадецилимидазолий-1'-ил)-2-оксиминопропана дихлорид, $n = 14, m = 3$	85
3	$[C_{12}H_{25}Im^+CH_2(C=N-OH)CH_2Im^+C_{12}H_{25}] \cdot 2Cl^-$ 1,3-бис(3'-додецилимидазолий-1'-ил)-2-оксиминопропана дихлорид, $n = 12, m = 3$	80
4	$[C_{12}H_{25}(CH_3)_3N^+(CH_2)_2N^+(CH_3)_3C_{12}H_{25}] \cdot 2Br^-$, $n = 12, m = 2$ 1,2-этан-бис(диметилдодециламмония) дибромид [29]	65
5	Смесь желатина и $[C_{12}H_{25}Im^+(CH_2)_4Im^+C_{12}H_{25}] \cdot 2Br^-$ [30]	100
6	$[C_{12}H_{25}N^+(CH_2CH_2OH)_2(CH_2)_3(CH_2CH_2OH)_2N^+C_{12}H_{25}] \cdot 2Br^-$ 1,3-пропан-бис[ди(2-гидроксилэтил)додециламмония] дибромид [31]	55
Бетаины:		
7	$CH_3(CH_2)_{14}CH_2O(CH_2CH_2O)_3CH_2CH(OH)CH_2N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$ [32]	80
8	$[CH_3(CH_2)_6CH_2]_2CHCH_2OCH_2CH(OH)CH_2N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$ [32]	100

водородных радикалов приводит к значительно-му росту E_{\max} (образцы 7 и 8) [33].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом формы висячей капли исследованы динамическое и равновесное поверхностное натяжение водных растворов дикатионных имидазолиевых солей (дибромидов 1,3-бис(3'-алкилимидазолий-1'-ил)-2-алканов) на границе с воздухом.

Показано, что ККМ этих ПАВ уменьшается примерно на порядок при увеличении длины углеводородного радикала на две CH_2 -группы. Эти результаты согласуются с литературными данными. Четких зависимостей значений ККМ, γ_{\min} , Γ_{\max} от длины мостикового фрагмента не выявлено.

Методом формы осциллирующей капли исследованы дилатационные реологические свойства адсорбционных слоев дикатионных имидазолиевых ПАВ на границе фаз водный раствор—воздух. Установлены зависимости модуля вязкоупругости от частоты осцилляций поверхности капли для растворов дикатионных ПАВ.

Выявлена отчетливая зависимость модуля вязкоупругости от размера мостикового фрагмента диимидазолиевых ПАВ. Поверхностная вязкоупругость растворов таких ПАВ зависит и от длины углеводородного радикала. ПАВ с $m = 2$ и $n = 16$ характеризуется высоким значением модуля вязкоупругости ($E_{\max} = 128$ мН/м), который превышает величины E_{\max} , характерные для некоторых дикатионных ПАВ.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят к. х. н. В.А. Михайлова (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко), синтезировавшего использованные в работе диимидазолиевые ПАВ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Menger F.M., Keiper J. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000. V. 39. P. 1906.
2. Menger F.M., Keiper J.S., Azov V. // *Langmuir*. 2000. V. 16. P. 2062.
3. Hait S.K., Moulik S.P. // *Current Sci.* 2002. V. 82. P. 1101.
4. Sekhon B.S. // *Resonance*. 2004. V. 9. № 3. P. 42.
5. Kamal M. S. // *J. Surfact. Deterg.* 2016. V. 19. P. 23.
6. Zana R. // *J. Colloid Interface Sci.* 2002. V. 248. P. 203.
7. Menger F., Mbadugha B.N. // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. V. 123. P. 875.
8. Menger F.M., Littau C.A. // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. V. 115. P. 10083.
9. Menger F.M., Littau C.A. // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. V. 113. P. 1451.
10. Zakharova L.Ya., Mirgorodskaya A.B., Zhiltsova E.P., Kudryavtseva L., Konovalova A. // *Molecular Encapsulation: Organic Reactions in Constrained Systems* / Ed. by Brinker U.H., Mieusset J.-L. New-York: Wiley, 2010. P. 397.
11. Milton M.D., Garg P. // *Appl. Organomet. Chem.* 2016. V. 30. P. 727.
12. Прокопьева Т.М., Капитанов И.В., Белоусова И.А., Шумейко А.Е., Кострикин М.Л., Туровская М.К., Разумова Н.Г., Попов А.Ф. // *Журн. орг. химии*. 2015. Т. 51. С. 1105.
13. Sharma R., Kamal A., Abdinejad M., Mahajan R.K., Kraatz H.-B. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2017. V. 248. P. 35.
14. Mirgorodskaya A.B., Zakharova L.Ya., Khairutdinova E.I., Lukashenko S.S., Sinyashin O.G. // *Colloids Surf. A.* 2016. V. 510. P. 33.
15. Wettig S.D., Wang C., Verrall R.E., Foldvari M. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. V. 7. P. 871.
16. Sheikh M.S., Khanam A.J., Matto R.H., Kabir-ud-Din // *J. Surfact. Deterg.* 2013. V. 16. P. 503.
17. Fatma N., Panda M., Kabir-ud-Din, Beg M. // *J. Mol. Liq.* 2016. V. 222. P. 390.
18. Dong K., Liu X.M., Dong H.F., Zhang X.P., Zhang S.J. // *Chem. Rev.* 2017. V. 117. P. 6636.
19. Hayes R., Warr G.G., Atkin R. // *Chem. Rev.* 2015. V. 115. P. 6357.
20. Sood R., Alakoskela J.-M., Sood A., Vitovi P., Kinnunen P.K.J. // *J. Appl. Sol. Chem. Model.* 2012. V. 1. P. 13.
21. Anderson J.L., Ding R.F., Ellern A., Armstrong, D.W. // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. P. 593.
22. Frizzo C.P., Gindri I.M., Bender C. R., Tier A.Z., Villetti M.A., Rodrigues D.C., Machado G., Martins M.A.P. // *Colloids Surf. A.* 2015. V. 468. P. 285.
23. Hennemann B.L., Bender C.R., Salbego P.R.S., Meyer A.R., Belladonna A.L., Zanatta N., Bonacorso H.G., Villetti M.A., Martins M.A.P., Frizzo C.P. // *J. Mol. Liq.* 2018. V. 252. P. 184.
24. Moosavi M., Khashei F., Sharifi A., Mirzaei M. // *J. Chem. Thermodyn.* 2017. V. 107. P. 1.
25. Marullo S., Rizzo C., Dintcheva N.T., Giannici F., D'Anna F. // *J. Colloid Interface Sci.* 2018. V. 517. P. 182.
26. Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б., Лундман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. М.: БИНОМ, 2007.
27. Frizzo C.P., Gindri I.M., C.R. Bender, Tier A.Z., Villetti M.A., Rodrigues D.C., Machado G., Martins M.A.P. // *Colloids Surf. A.* 2015. V. 468. P. 285.
28. Хилько С.Л., Котенко А.А., Гребенюк С.А., Заречная О.М., Михайлов В.А. // *Коллоид. журн.* 2019. Т. 81. С. 344.
29. Wu D., Feng Y., Xu G., Chena Y., Cao X., Li Y. // *Colloids Surf. A.* 2007. V. 299. P. 117.
30. Ao M., Xu G., Kang W., Meng L., Gong H., Zhou T. // *Soft Matter.* 2011. V. 7. P. 1199.

31. *Pei X., Zhang Q., Liu Zh., Song B., Li R., Zhao J., Cui Z.* // Colloid Polym. Sci. 2016. V. 294. P. 1405.
32. *Zhou Zh., Ma D.-Sh., Zhang Q., Wang H.-Zh., Zhang L., Luan H., Zhu Y., Zhang L.* // Colloids Surf. A. 2018. V. 538. P. 739.
33. *Acharya D.P., Gutiérrez J.M., Aramaki K., Aratani K., Kunieda H.* // J. Colloid Interface Sci. 2005. V. 291. P. 236.
34. *Cao X.L., Feng J., Guo L.L., Zhu Y., Zhang L., Zhang L., Luo L., Zhao S.* // Colloids Surf. A. 2016. V. 490. P. 41.
35. *Liu X.P., Feng J., Zhang L., Zhao S., Yu J.* // Acta Phys.-Chim. Sin. 2010. V. 26. P. 1277.
36. *Ao M., Huang P., Xu G., Yang X., Wang Y.* // Colloid Polym. Sci. 2009. V. 287. P. 395.
37. *Ao M., Xu G., Zhu Y., Bai Y.* // J. Colloid Interface Sci. 2008. V. 326. P. 490.
38. *Ren C., Wang F., Zhang Z., Nie H., Li N., Cui M.* // Colloids Surf. A. 2015. V. 467. P. 1.
39. *Loglio G., Pandolfini P., Miller R., Makievski A.V., Ravera F., Ferrari M., Liggieri L.* Novel Methods to Study Interfacial Layers. Amsterdam: Elsevier, 2001.
40. *Zholob S.A., Makievski A.V., Miller R., Fainerman V.B.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2007. V. 322. P. 134.
41. *Hao J., Wang P., Zhang Y., Zhang Y.* // J. Surfact. Deterg. 2016. V. 19. P. 915.
42. *Miller R., Fainerman V.B., Makievski A.V., Kragel J., Grigoriev D.O., Kazakov V.N., Sinyachenko O.V.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2000. V. 86. P. 39.
43. *Murray B.S., Dickinson E.* // Food Sci. Technol. Int. 1996. V. 2. P. 131.
44. *Aksenenko E.V., Kovalchuk V.I., Fainerman V.B., Miller R.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2006. V. 122. P. 57.
45. *Ducel V., Richard J., Popineau Y., Boury F.* // Biomacromolecules. 2004. V. 5. P. 2088.
46. *Miller R., Alahverdjiyeva V.S., Fainerman V.B.* // Soft Matter. 2008. V. 4. P. 1141.
47. *Singh T., Kumar A.* // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 12. P. 7843.
48. *Shi L., Zheng L.* // J. Phys. Chem. B. 2012. V. 116. P. 2162.
49. *Frizzo C.P., Bender C.R., Gindri I.M., Villetti M.A., Machado G., Bianchi O., Martins M.A.P.* // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. P. 14402.

УДК 54-14/-16+661.185

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОЛЮБИЛИЗАЦИИ КРАУНЗАМЕЩЕННОГО ФТАЛОЦИАНИНАТА МАГНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КАТИОННЫХ ПАВ

© 2021 г. Т. Г. Мовчан^{1, *}, А. И. Русанов^{1, 2}, Е. В. Плотникова¹¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский просп., 31, Москва, 119071 Россия²Менделеевский центр, Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: movchan_tamara@mail.ru

Поступила в редакцию 20.10.2020 г.

После доработки 26.10.2020 г.

Принята к публикации 30.10.2020 г.

Проведено спектрофотометрическое исследование солюбилизации краунзамещенного фталоцианината магния(I) в водных растворах бромидов тетрадецилтриметиламмония(II), гексадецилтриметиламмония(III) и гексадецилтрифенилфосфония. Опыты проводились с насыщенными растворами I в условиях термодинамического равновесия раствора с осадком 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. Показано, что, несмотря на все различия в структуре ПАВ, стандартная работа внесения молекулы I в мицеллы всех трех ПАВ почти одинакова. В расчете на одну молекулу I в мицеллах II и III найденные значения солюбилизационной емкости приводят к аномально большим числам агрегации. 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/S0023291221020075

ВВЕДЕНИЕ

Фталоцианины и их производные применяются в самых разных областях, включая молекулярную электронику, химию и медицину. Среди функционально замещенных фталоцианинов одним из перспективных для широкого использования является сравнительно новый и еще мало изученный окта[(4'-бензо-15-краун-5)окси]фталоцианинат магния (I) [1–6]. По целому ряду причин (например, для проявления хромофорных свойств молекул) желательно иметь его в мономерной форме. В [1–3] было показано, что I находится преимущественно в мономерной форме в дихлорметане, которой на спектрах поглощения отвечает резкий пик с длиной волны 690 нм и сопутствующий малый максимум при длине волны 616 нм. Для коэффициента экстинкции ϵ в дихлорметане приводятся значения (в единицах $10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$): 1.64 [1] и 2.09 [3]. Характерные полосы мономеров I при длине волны 686 нм наблюдались в спектрах поглощения I, растворенного в водных мицеллярных средах анионных

ПАВ: додецилсульфата натрия, ДСН ($\epsilon = 1.7 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) [1, 2], дезоксихолата натрия [2] и додецилбензолсульфоната натрия ($\epsilon = 1.89 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) [3]. Однако в растворах бромида гексадецилтриметиламмония концентрации 8.6 мМ в работах [1, 3] фиксировали преимущественно агрегированное состояние I. Согласно работе [4], в спектрах поглощения широкая полоса поглощения с максимумом в области 634 нм отвечает димерам.

Эффект мономеризации I в мицеллярных средах анионных ПАВ достигается с помощью солюбилизации и поэтому мог бы проявиться и в растворах катионных ПАВ. Впервые удалось обнаружить его для I в присутствии бромида гексадецилтрифенилфосфония (IV на рис. 1) и его гомологов [5, 6]. Переход от димеров I к мономерам в процессе солюбилизации под влиянием ПАВ более детально был изучен на примере ДСН [7]. Установлено, что мономеризация I начинается при концентрациях гораздо ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ) ДСН,

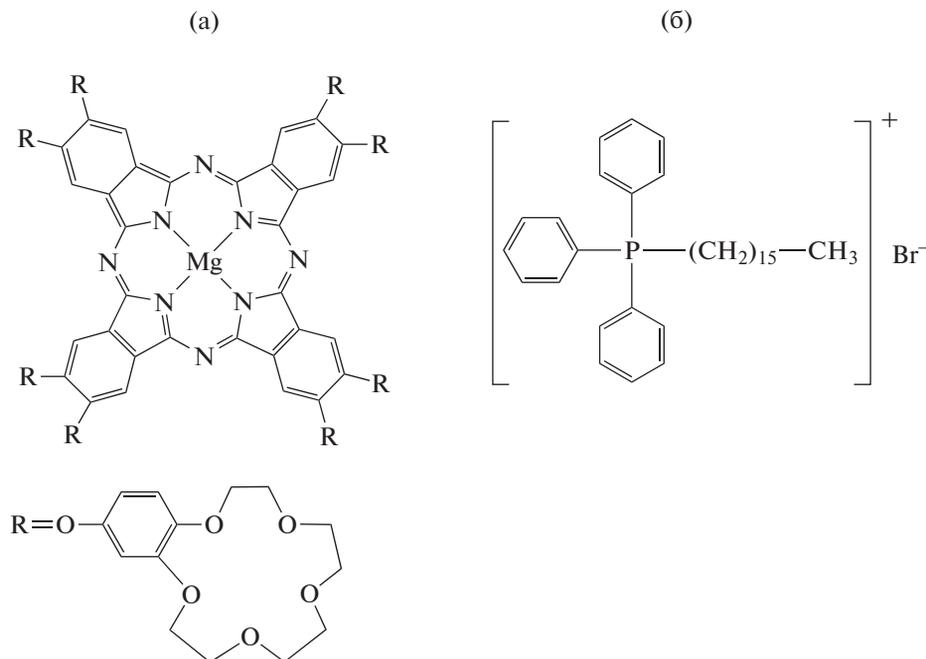


Рис. 1. Структурные формулы молекул I (а) и IV (б).

а при еще меньших концентрациях специфическое действие ДСН повышает растворимость димеров I. Найдена растворимость I в чистой воде, которая составила 7.38 мкМ. В [7] были определены термодинамические характеристики солюбилизации: солюбилизационная емкость мицелл, коэффициент распределения солюбилизата между мицеллами и окружающим раствором, а также стандартное средство солюбилизации I.

Данная работа продолжает начатое в [7] исследование солюбилизации краунзамещенного фталоцианината магния в водных растворах ПАВ, но теперь уже на примере катионных ПАВ: бромидов тетрадецилтриметиламмония (II), гексадецилтриметиламмония (III) и гексадецилтрифенилфосфония (IV).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы

Вещество I представляет собой довольно сложное комплексное соединение металла с плоской молекулярной структурой макроцикла и подвижными (благодаря связи через кислородный мостик) бензо-краун-группами (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 поступил в виде кристаллического порошка, что свидетельствует о его достаточно высокой чистоте.

Вещества II, III и IV – препараты фирмы “Acros Organics” с содержанием 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.

Методика измерений и результаты

Главной задачей эксперимента было определение равновесной концентрации I в мицеллярных растворах II, III и IV. Для этого использовался спектрофотометрический метод, подразумевающий измерение оптической плотности A раствора для характерной длины волны. Как уже отмечалось ранее [1–6], I может находиться в растворах в агрегированном (в виде димеров) и мономерном состояниях. Для нас особый интерес представляли мономеры. Мономерам I отвечает резкий пик в видимой части спектра при длине волны 690 нм в дихлорметане [1–3], 686 нм – в водных мицеллярных растворах ДСН и додецилбензолсульфоната натрия [1–3], 683 нм – в мицеллярных средах IV [5, 6], а димерам – широкая полоса с максимумом при длине волны 634 нм [4]. Для определения характерной длины волны I в растворах II и III (наша первая методическая задача) были измерены электронные спектры поглощения при разной концентрации ПАВ и заданной концентрации I. Здесь и в дальнейшем условимся обозначать концентрацию солюбилизатора (ПАВ) как c_1 , а концентрацию солюбилизата как c_2 .

Приведенные на рис. 2а спектры поглощения I в растворах II (с концентрацией $c_1 \leq 1.36$ мМ) имеют широкую полосу с максимумом при длине волны 634 нм, что характерно для димеров I [4]. Увеличение концентрации II сначала повышает растворимость I в виде димеров, т.е. первичная стадия солюбилизации происходит на уровне димеров. При дальнейшем повышении содержания II ситуация меняется: при той же концентрации I ($c_2 = 1.1$ мкМ) при $c_1 = 3$ мМ наряду с присутствием максимума димеров заметен пик мономеров I (кривая 1 на рис. 2б), высота которого резко возрастает уже при $c_1 = 4$ мМ (кривая 2 на рис. 2б). Заметим, что появление полосы мономера происходит в области концентраций ниже ККМ II, составляющей около 3.8 мМ [8, 9]. Подобный эффект наблюдался в растворах додецилбензолсульфоната натрия [3] и ДСН [7]. На рис. 2в видно, что при всех значениях c_2 мономерам I в растворах II соответствует хорошо выраженный пик при $\lambda = 683$ нм.

На рис. 3 и 4 приведены электронные спектры поглощения I в растворах III и IV [5]. При низкой ($c_1 = 0.1$ мМ) концентрации III, как и в случае II, это — полоса димеров (кривая 1 на рис. 3). Но в растворе IV в спектре поглощения I четко просматривается полоса мономера (кривая 1 на рис. 4) при $c_1 = 0.037$ мМ, т.е. значительно ниже ККМ IV (0.197 мМ [9], 0.17 мМ [10, 11] при 30°C и 0.14 мМ [12] при 25°C). В мицеллярных средах III (ККМ при 30°C около 1 мМ [8, 9, 13]) и IV измеренные спектры демонстрируют высокоинтенсивные полосы, характерные для мономера I (кривые 2 на рис. 3 и 4) с положением максимума при $\lambda = 683$ нм. Таким образом, была решена первая методическая задача — нахождение длины волны, соответствующей поглощению мономера в растворах катионных ПАВ II, III и IV.

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

$$A = \epsilon cl, \quad (1)$$

где l — длина пути светового луча. Из (1) видно, что для определения концентрации по оптической плотности необходимо знать коэффициент экстинкции ϵ . Эта важная характеристика вещества должна быть найдена из независимого эксперимента, что составляло вторую методическую задачу данной работы. В литературе имеются значения ϵ в единицах $10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, полученные для I в дихлорметане (1.64 [1], 2.09 [2, 3] (при длине волны $\lambda = 690$ нм) и 4.43 [7], в диметилсульфоксиде (2.9) [7]). Однако, как указывалось в [7], разницей в этих данных указывает на нецелесообразность использования органических растворителей для калибровки I.

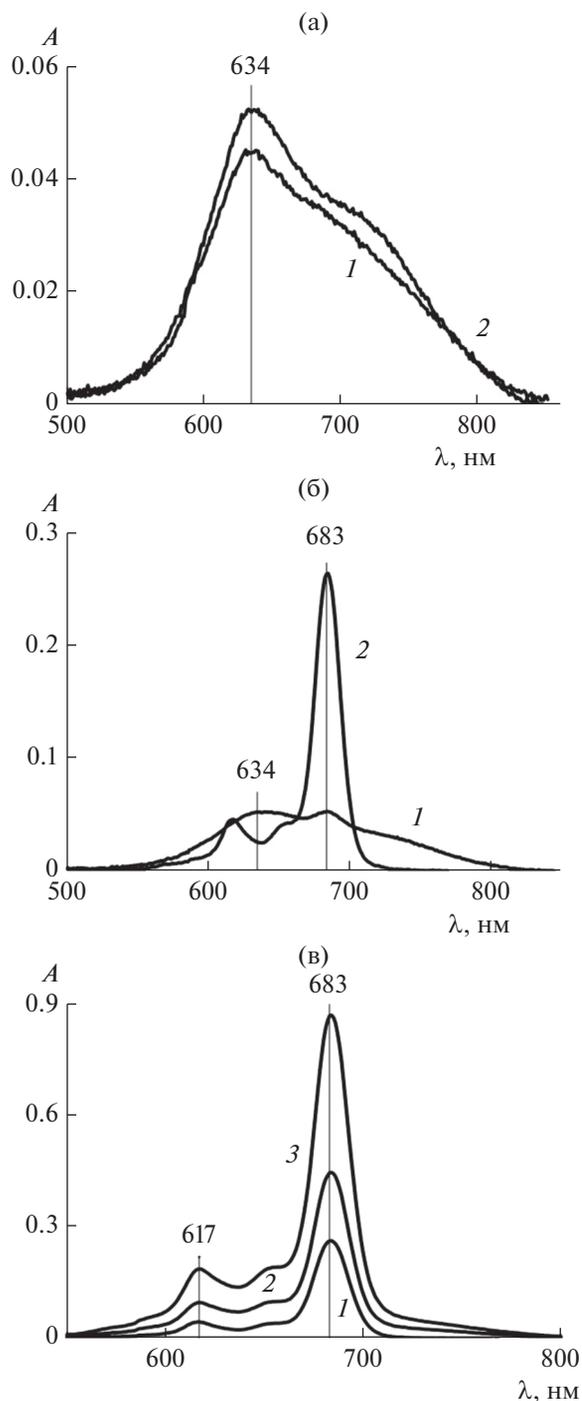


Рис. 2. Электронные спектры поглощения I при $c_2 = 1.1$ мкМ в водных растворах II: (а) в домицеллярной области при $c_1 = 0.16$ (1) и 1.36 мМ (2), (б) в домицеллярной при $c_1 = 3$ мМ (1) и мицеллярной при $c_1 = 4$ мМ (2) областях, (в) в мицеллярной области при $c_1 = 4$ (1) и 12 мМ (2, 3) и $c_2 = 1.1$ (1), 2 (2) и 4 мкМ (3). $l = 1$ см.

Если коэффициент экстинкции вещества зависит от природы среды, возникает естественное желание найти его при использовании такой сре-

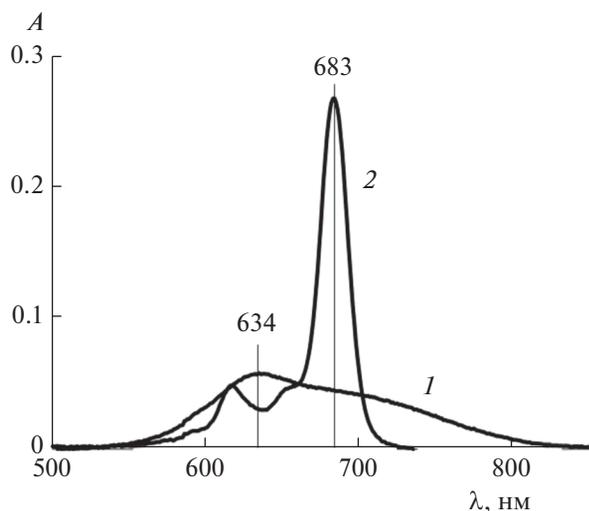


Рис. 3. Электронные спектры поглощения I ($c_2 = 1.1$ мкМ) в диапазоне длин волн 500–850 нм в водных растворах III: в домицеллярной области при $c_1 = 0.1$ мМ (1) и в мицеллярной – при $c_1 = 5$ мМ (2). Длина оптического пути 1 см.

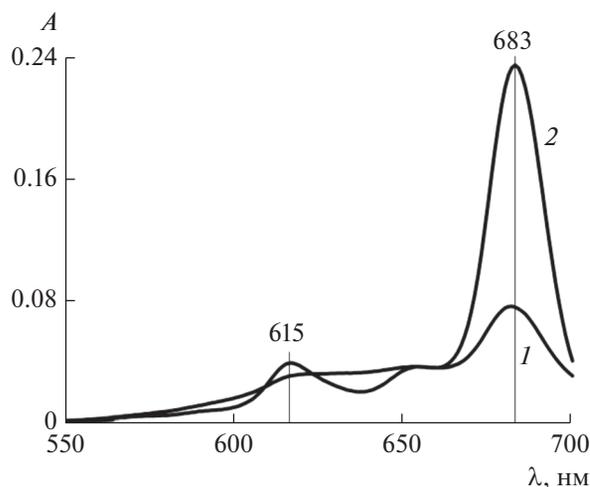


Рис. 4. Электронные спектры поглощения I (в диапазоне длин волн 550–700 нм) в водных растворах IV при $c_2 = 1.1$ мкМ: в домицеллярной области ПАВ при $c_1 = 0.037$ мМ (1) и в мицеллярной области при $c_1 = 0.4$ мМ (2) [5]. $l = 1$ см.

ды, в которой и будет проводиться эксперимент. В работе [7] для нахождения коэффициента экстинкции I как константы закона Ламберта–Бера была построена калибровочная кривая при разном его содержании в мицеллярном растворе ДСН (задание концентрации ПАВ определяет среду), показывающая (своей прямолинейностью), что этот закон действительно выполняется. Известно, что после прохождения ККМ свойства мицеллярной системы меняются 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 изменяется совсем. Очень слабо меняется и средняя активность ионного ПАВ, а потому можно надеяться, что калибровка, проведенная при некоторой концентрации ПАВ выше ККМ, работает в довольно широком интервале концентраций мицеллярного раствора.

В соответствии со сказанным выше, оптическую плотность полосы поглощения I в растворах II, III и IV измеряли при постоянной концентрации ПАВ, значение которой (естественно, выше ККМ) выбирали из условия полного растворения взятого количества солюбилизата. На рис. 5 показана калибровочная кривая для I в растворах II при $c_1 = 12$ мМ, III при $c_1 = 10$ мМ и IV при $c_1 = 1$ мМ. Видно, что экспериментальные зависимости $A(c_2)$ при $\lambda = 683$ нм в интервале $c_2 = 1–15$ мкМ хорошо (с квадратом смешанной корреляции около 0.995) отображается прямыми линиями, наклон которых однозначно определяет значение молярного

коэффициента экстинкции. Результаты калибровки суммированы в табл. 1. Эти значения и использовались для определения концентрации мономеров I во всех наших опытах при $\lambda = 683$ нм.

Что касается домицеллярного раствора ПАВ, то для него 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. В данной работе были рассчитаны “точеч-

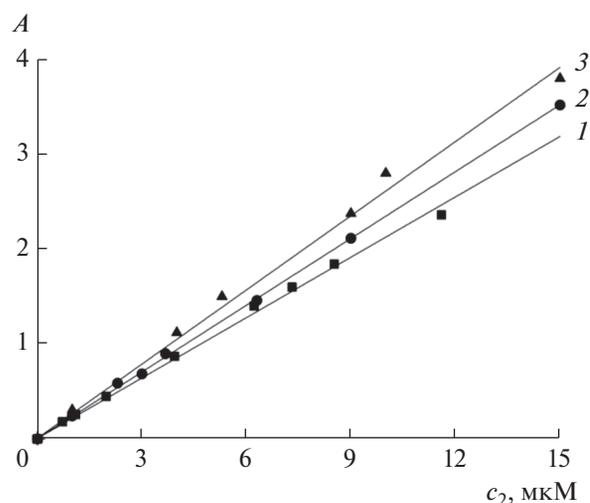


Рис. 5. Калибровочные зависимости оптической плотности I в водных растворах II при $c_1 = 12$ мМ (1), III при $c_1 = 10$ мМ (3) и IV при $c_1 = 1$ мМ (2).

ные” значения коэффициентов экстинкции димеров I по заданным концентрациям (c_2) и измеренным значениям оптической плотности (A) в максимуме полосы димера ($\lambda = 634$ нм). Так, в растворе II при $c_2 = 1.1$ мкМ для $c_1 = 1$ мМ получено значение $A = 0.04785$. Отсюда по формуле (1) $\epsilon = 0.435 \times 10^5 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1}$. В случае III аналогичные расчеты при $c_2 = 1.13$ мкМ, $c_1 = 0.1$ мМ и $A = 0.0644$ дают значение $\epsilon = 0.57 \times 10^5 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1}$, а при $c_2 = 0.21$ мкМ, $c_1 = 0.4$ мМ и $A = 0.0195$ имеем $\epsilon = 0.93 \times 10^5 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1}$ (табл. 1).

После проведения калибровки можно было начать эксперимент по исследованию солюбилизации. Его процедура была той же, что и в [7]. В насыщенный водный раствор I добавляли навеску сухого ПАВ (II, III или IV) и выдерживали его в закрытой емкости при комнатной температуре в защищенном от света месте в течение двух-трех суток (до установления равновесия), после чего измеряли оптическую плотность раствора. На рис. 6 в качестве примера приведены спектры поглощения I в растворе III, измеренные через полчаса и через сутки после добавления ПАВ в водный насыщенный раствор I. Следует отметить не только количественное изменение оптической плотности раствора, произошедшее за сутки, но и существенное изменение самого спектра: переход от широкой полосы с двумя слабо выраженными максимумами к интенсивной полосе с максимумом при 683 нм, характерной для мономера. Далее величина оптической плотности при 683 нм (кривая 2 на рис. 6) практически не изменялась.

С помощью коэффициента экстинкции рассчитывали концентрацию солюбилизата. Процедура повторялась несколько раз, в результате чего строилась изотерма солюбилизации. 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 UV-2800 (UNICO, США) в диапазоне длин волн 190–900 нм с использованием стандартных кварцевых кювет с длиной l оптического пути 1 мм и 1 см. Для облучения выбран интервал 500–850 нм (Q -диапазон), в котором проявляются полосы поглощения димеров и мономеров I. 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.

На рис. 7 приведены спектры поглощения I в его насыщенных водных растворах без ПАВ (1) и

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

Среда	c_1 , мМ	λ , нм	ϵ , $10^5 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1}$
Водный раствор II	0	634	0.435
	1	683	2.13
Водный раствор III	0.1	634	0.57
	0.4	683	0.93
Водный раствор IV	10	683	2.64
	0	634	0.435
	1	683	2.35

при концентрации III $c_1 = 0.4$ мМ, соответствующей домицеллярной области (2). Поскольку в присутствии ПАВ оптическая плотность раствора I существенно больше, чем в чистой воде, то можно говорить об увеличении растворимости вещества I даже при концентрации ПАВ меньше ККМ. В то же время в спектре еще отсутствует характерный пик мономеров I. Это означает, что сначала присутствие III в воде повышает растворимость I в виде димеров, т.е. первичная стадия солюбилизации происходит на уровне димеров. При увеличении содержания III до $c_1 = 1.9$ мМ растворимость I в воде повышается за счет роста концентрации мономеров (кривая 2 на рис. 6).

На рис. 8, 9 приведены экспериментальные данные об оптической плотности (A), полученные для насыщенных растворов I в присутствии II, III и IV с концентрациями в интервале 0.2–10 ККМ. При этом данные, представленные от-

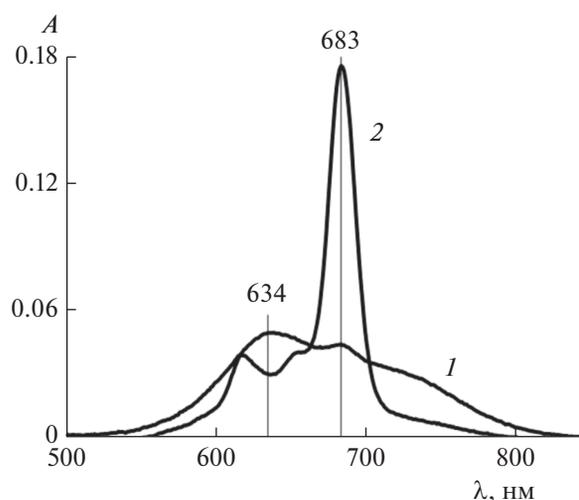


Рис. 6. Электронные спектры поглощения I в его насыщенном водном растворе после введения 1.9 мМ III: через 30 мин (1) и через сутки (2). $l = 1$ см.

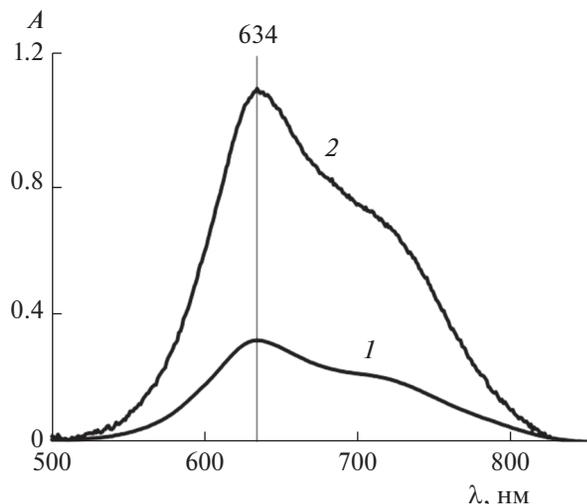


Рис. 7. Электронные спектры поглощения I (в диапазоне длин волн 500–850 нм) в его насыщенных водных растворах без ПАВ (1) и в домицеллярной области III при $c_1 = 0.4$ мМ (2). $l = 1$ см.

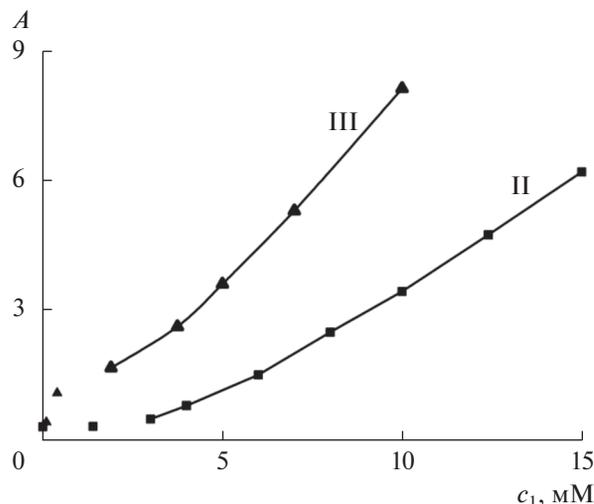


Рис. 8. Зависимость оптической плотности (A) насыщенных водных растворов I от концентрации c_1 II (квадраты) и III (треугольники) при значениях λ 683 и 634 нм (соответствующие символы вне кривых II и III).

дельными точками, относятся к димерам I, а кривыми и точками — к его мономерам.

Из значений оптической плотности и коэффициента экстинкции (из табл. 1) вычислялась концентрация I в растворах исследуемых ПАВ. Полученные величины приведены в табл. 2. Ее первые две (для II и III) и первая одна (для IV) численные строки отвечают концентрациям ПАВ ниже ККМ. В этой области расчет велся с использованием значений коэффициента экстинкции $(4.35\text{--}9.3) \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, приведенных в табл. 1 для димеров. Такие значения с гарантией действуют в первой строке для раствора III в табл. 2, но полученное во второй строке явно завышенное значение $c_2 = 11.8$ мкМ (при $c_1 = 0.4$ мМ) свидетельствует о том, что в растворе уже появляются мономеры. Ввиду того, что коэффициент экстинкции для мономеров примерно в пять раз больше, чем для димеров, даже незначительное присутствие мономеров при $c_1 = 0.4$ мМ может при расчете снизить концентрацию $c_2 = 11.8$ мкМ до разумных значений. Фактически при $c_1 = 0.4$ мМ и выше в растворе III присутствует смесь димеров и мономеров, и коэффициент экстинкции должен иметь эффективное значение между значениями $(0.5 \text{ и } 0.93) \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, указанными в табл. 1. Это значение нам не известно, а потому для III ($c_1 = 1.9$ мМ) в третьей строке табл. 2 расчет c_2 не проводился.

Как было отмечено выше, при заданной концентрации I в растворах II при $c_1 = 3$ мМ наряду с димерами присутствуют мономеры (рис. 26). Подобная ситуация наблюдается и в насыщенных растворах I при $c_1 = 3$ мМ. Расчет c_2 не проводился

из-за отсутствия данных о коэффициенте экстинкции I в смеси димеров с мономерами при $c_1 = 3$ и 4 мМ. Начиная же с четвертой строки табл. 2, а для IV — с третьей, расчет относится к концентрациям ПАВ выше ККМ, где с гарантией работают значения ϵ для мономеров, которые присутствуют в растворе с большим преобладанием.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В ряде работ изучалась зависимость оптической плотности водных растворов ПАВ от их кон-

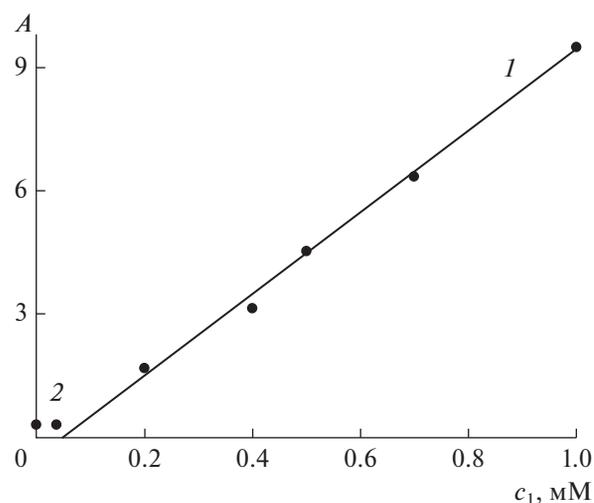


Рис. 9. Зависимость оптической плотности (A) насыщенных водных растворов I от концентрации IV (c_1) при значениях λ 683 (1) и 634 нм (2).

центрации при заданной брутто-концентрации I [1–6]. При этом, очевидно, в процессе прибавления ПАВ идет солюбилизация и мономеризация I до тех пор, пока все количество I не перейдет в мономерную форму. Мы же 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 переходом 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).

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. На рис. 10 показана солюбилизационная кривая $c_2(c_1)$ в мицеллярной области II, III и IV. Для последних четырех (в случае III) или пяти (в случае II и IV) значений $c_2(c_1)$ в табл. 2 точки хорошо (с квадратом смешанной корреляции 0.998) ложатся на прямые линии, для которых аппроксимация дает следующие уравнения (обе концентрации в мМ):

$$c_2 = 0.0024c_1 - 0.0078 \text{ (II)}, \tag{2}$$

$$c_2 = 0.0033c_1 - 0.0029 \text{ (III)}, \tag{3}$$

$$c_2 = 0.0409c_1 - 0.0018 \text{ (IV)}. \tag{4}$$

Из уравнений (2)–(4) следует, что пересечение этих прямых с осью абсцисс происходит соответственно при 3.25, 0.88 и 0.075 мМ, и это были бы ККМ II, III и IV, определенные классическим методом солюбилизации (причем весьма правдоподобные: немного меньше известных значений 3.8 мМ [8, 9], 1 мМ [8, 9, 13] и 0.17 мМ [10, 11] для II, III и IV соответственно). Ведь было установлено [9, 17] и подтверждено теоретически [18], что солюбилизат всегда понижает ККМ ПАВ.

Следуя стандартной процедуре, мы должны положить наклоны каждой солюбилизационной прямой (т.е. коэффициенты при c_1 в уравнениях (2)–(4)) равными солюбилизационным емкостям s мицелл II, III и IV. Каждая из них является отношением чисел агрегации солюбилизата z и солюбилизатора n :

$$s \equiv \frac{z}{n}. \tag{5}$$

Таблица 2. Оптическая плотность (A) и концентрация солюбилизата I (c_2 , мкМ) как функция концентрации II, III и IV (c_1 , мМ) в водном растворе при заданном коэффициенте экстинкции (ϵ , $10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

Среда	Параметры			
	c_1	A	ϵ	c_2
Вода	0	0.321	0.435	7.38
	1.4	0.33		7.59
	3.0	0.50	–	–
Водный раствор II	4.0	0.80	2.13	–
	6.0	1.52		7.10
	8.0	2.50		11.70
	10.0	3.44		16.20
	12.4	4.75		22.30
	15.0	6.20		29.10
	0.1	0.425		0.57
Водный раствор III	0.4	1.1	0.93	11.8
	1.9	1.75	2.64	–
	3.75	2.63		9.96
	5.0	3.61		13.67
	7.0	5.3		20.1
	10.0	8.12		30.76
	0.037	0.330		0.435
Водный раствор IV	0.20	1.698		2.35
	0.40	3.16	13.45	
	0.50	4.534	19.29	
	0.70	6.344	27.00	
	1.00	9.485	40.36	

В данном случае мы заранее знали, что в каждую мицеллу II, III и IV входит лишь одна молекула I (в этом суть явления мономеризации). Положив $z = 1$, находим значения n 417, 303 и 23 для II, III и IV соответственно.

Здесь уже есть, что обсудить. ПАВ II и III отличаются друг от друга только длиной углеводородной цепи: у III она больше на две группы CH_2 . Как известно из физикохимии ПАВ, чем длиннее неполярный хвост молекулы ПАВ, тем больше его число агрегации в прямых мицеллах. В согласии с этим правилом, из опыта имеем $n \approx 67$ для II [19] и $n \approx 90$ для III [20]. У нас же получилось, что число агрегации II (417), наоборот, гораздо больше числа агрегации III (303). Как это понимать? Дело в том, что указанное правило относится к обычным прямым мицеллам без солюбилизата, когда радиус углеводородного ядра мицеллы приравнивается длине растянутой углеводородной цепи. Чем больше радиус, тем больше объем угле-

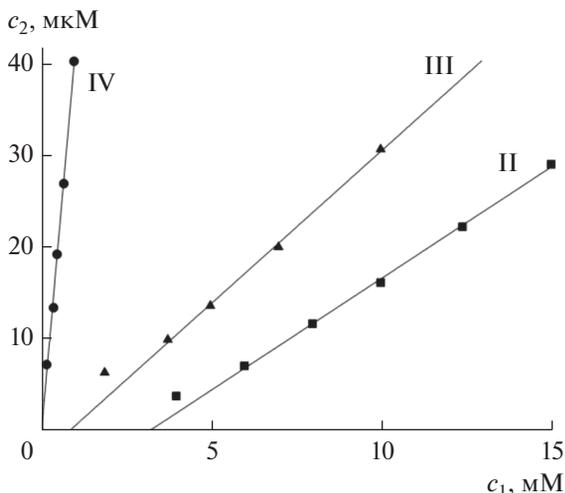


Рис. 10. Изотермы солюбилизации I в растворах II, III и IV.

водородного ядра, а значит, тем больше и число агрегации. У нас же роль ядра мицеллы ПАВ играет посторонняя молекула I, причем размер ядра один и тот же для обоих ПАВ II и III. Очевидно, чем крупнее молекулы ПАВ, тем меньше их может поместиться на поверхности ядра. Таким образом, мы приходим к прямо противоположному правилу: для мицелл разных ПАВ с одним и тем же солюбилизационным ядром, чем крупнее молекулы ПАВ, тем меньше их число агрегации. Что касается IV, то длина углеводородного радикала у этого ПАВ та же, что и у III, но полярная головная часть значительно объемнее. Видимо, это заметно увеличивает посадочную площадь молекулы IV (по сравнению с III) и приводит к числу агрегации 23, близкому к числу агрегации для обычных мицелл IV: $n \approx 15$ [12] и 18 [9]. Однако для таких малых чисел агрегации как 1 для I и 23 для IV вряд ли годятся общие рассуждения. Нужно просто смотреть с химической точки зрения, какие агрегативные структуры здесь возможны.

Проблема правдоподобности большого числа агрегации для мицеллы с солюбилизатором I обсуждалась в [7] с попыткой оценить число посадочных мест для углеводородных радикалов. Хотя расчеты касались лишь самого макроцикла молекулы I и дали величину в три раза меньше (110 против 309 для ДСН), но все же это была величина того же порядка. Трудно сказать, сколько еще ионов ДСН могут повиснуть гроздьями на периферийных краунзамещенных функциональных группах молекулы I. В пользу сильного возрастания числа агрегации говорят, например, данные работы [21] по солюбилизации мономеров замещенного фталоцианината цинка (структура I с заменой Mg на Zn при R = SO₃H на рис. 1). При использовании в качестве солюбилизаторов II и III

методом динамического рассеяния света было установлено, что при солюбилизации диаметр мицелл возрастает от 2.69 до 255 и 295 нм соответственно, т.е. примерно в 100 раз!

Как было отмечено в [7], нельзя исключать и того, что число агрегации ПАВ в мицелле с солюбилизатором I является завышенным по той простой причине, что мы вместо какого-то распределения агрегатов по числам агрегации рассматриваем только один вид мицелл (одномодалное распределение). Если, например, в реальной мицеллярной системе мицеллы с солюбилизатором I сосуществуют с “пустыми” мицеллами (бимодалное распределение), то на языке одномодалного распределения это означает, что среднее число молекул солюбилизатора в мицелле (число z в формуле (5)) может быть дробным. Тогда и число агрегации n для II и III будет меньше. Числа же 417 и 303 приобретают другой смысл – это среднее соотношение чисел молекул ПАВ и I в системе.

Перейдем теперь к рассмотрению общих термодинамических характеристик солюбилизации – коэффициента распределения солюбилизатора и стандартного сродства солюбилизации. Коэффициент распределения (в общем случае любого вещества i) между мицеллами (область внутри мицеллы обозначается символом фазы α) и раствором (фаза β) определяется из опыта как

$$K_x = \frac{x_i^\alpha}{x_i^\beta}, \quad (6)$$

где x_i – мольная доля солюбилизатора, индекс x показывает, что коэффициент распределения выражен в формализме мольных долей. Сформулированная недавно [18] термодинамическая теория солюбилизации с участием реальных мицелл связывает коэффициент распределения со стандартным сродством солюбилизации A_{is} соотношением

$$kT \ln K_x = \mu_{is}^\beta - \mu_{is}^\alpha \equiv A_{is}, \quad (7)$$

где kT имеет обычный смысл и μ_{is} – стандартная часть химического потенциала μ_i . Взятое с обратным знаком, стандартное сродство солюбилизации представляет собой стандартную работу переноса молекулы солюбилизатора из раствора в мицеллу.

Полученные нами экспериментальные данные позволяют рассчитать величины (6) и (7) для II, III и IV. 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 ПАВ, то число компонентов мицелл сокращается до двух (I и ПАВ). Ввиду того, что мольная доля I в мицеллах очень мала, она практически равна солюбилиза-

Таблица 3. Термодинамические параметры солюбилизации I в мицеллярных растворах II, III и IV

Параметры	ПАВ		
	II	III	IV
ККМ, мМ	3.8	1	0.17
ККМ', мМ	3.25	0.88	0.083
$s, 10^{-3}$	2.4	3.3	43.6
$n (z = 0)$	67	90	18
$n (z = 1)$	417	303	23
$x_2^\alpha, 10^{-3}$	2.394	3.289	41.778
$x_2^\beta, 10^{-7}$	1.33	1.33	1.33
K_x	18045	24812	327820
$-A_{is}, kT$	9.8	10.1	12.7

ционной емкости (5) и мы можем оценить x_2^α примерно равной ее величине (табл. 3). Что касается мольной доли I в растворе (за вычетом мицелл) x_2^β , опять же очень малой, то здесь нужно учесть, что концентрация ПАВ, 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 [7]. Делением этого числа на 55.56 М находим $x_2^\beta \approx 1.33 \times 10^{-7}$. Рассчитанные по формулам (6) и (7) значения коэффициента распределения K_x и стандартного сродства солюбилизации A_{is} для II, III и IV приведены в табл. 3. Значение A_{is} представлено в единицах kT , что создает определенные удобства с физической точки зрения.

При просмотре табл. 3 бросаются в глаза две примечательности. Первая относится к значениям солюбилизационной емкости и числам агрегации. В дополнение к сказанному выше о сравнении данных для гомологов II и III, особо выделяется ПАВ IV. Имея ту же длину углеводородного радикала, что и III, IV резко отличается своими характеристиками, что указывает на исключительную роль громоздкой полярной группы молекулы IV. Вторая примечательность видна в последней строке табл. 4 и состоит в том, что, несмотря на все различия, стандартная работа внесения молекулы I в мицеллы всех трех ПАВ почти одинакова. Исключительность IV в этой строке проявляется разве что в наибольшей величине этой работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Главный вывод, который можно сделать из представленного материала, состоит в том, что особенности и закономерности солюбилизации I в мицеллах ПАВ, установленные в [7] для анионного ПАВ ДСН, подтверждаются и для катионных ПАВ. Это относится, например, к такому феномену как связанное с влиянием ПАВ повышение растворимости димеров I прежде чем они распадутся. Так же как и для ДСН, найдены весьма большие числа агрегации в мицеллах II и III с солюбилизированными мономерами I. Возможные варианты объяснения, уже рассмотренные в [7], приложимы и к этому случаю. Однако для вынесения окончательного суждения необходимы дополнительные исследования.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят В.Е. Баулина, любезно предоставившего образец фталоцианината магния для исследования.

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. Овсянникова Е.В., Ширяев А.А., Калашикова И.П., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю., Андреев В.Н., Алпатова Н.М. // Макрогетероциклы. 2013. Т. 6. С. 274.
5. 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.
6. 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.
7. Мовчан Т.Г., Русанов А.И., Плотникова Е.В. // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. С. 75.

8. Мовчан Т.Г., Русанов А.И., Плотникова Е.В. // Коллоид. журн. 2016. Т. 78. С. 750.
9. Dubey N. // Fluid Phase Equilib. 2014. V. 368. P. 51.
10. Мовчан Т.Г., Русанов А.И., Плотникова Е.В., Соболева И.В. // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 308.
11. Tikariha D., Ghosh K.K., Quagliotto P., Ghosh S. // J. Chem. Eng. Data. 2010. V. 55. P. 4162.
12. Prasad M., Moulik S.P., MacDonald A., Palepu R. // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. P. 355.
13. Крюкова Г.Н., Касаикин Б.А., Синева А.В., Маркина З.Н. // Коллоид. журн. 1978. Т. 40. С. 457.
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. Werawatganone P., Wurster D.E. // J. Pharm. Sci. 2007. V. 96. P. 448.
18. Русанов А.И. // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. С. 98.
19. Evans D.F., Mukherjee S., Mitchell D.J., Ninham B.W. // J. Colloid Interface Sci. 1983. V. 93. P. 184.
20. Lianos P., Zana R. // J. Colloid Interface Sci. 1981. V. 84. P. 100.
21. Jadhao M., Mukherjee S., Joshi R., Kumar H., Ghosh S.K. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 77161.

УДК 544.344.015.22

ИНКАПСУЛИРОВАНИЕ МАСЛЯНЫХ ФАЗ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА В ОБОЛОЧКУ ИЗ НАНОЧАСТИЦ ПРИРОДНОГО ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО КРЕМНЕЗЕМА И ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ СЛОЕВ

© 2021 г. К. В. Паламарчук^{1, *}, Т. В. Букреева^{1, 2}, И. В. Калашникова¹,
В. Н. Зеленков³, В. В. Потапов⁴

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

²Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН,
Ленинский просп., 59, Москва, 119333 Россия

³Всероссийский научно-исследовательский институт лекарственных и ароматических растений,
ул. Грина, 7, Москва, 117216 Россия

⁴Научно-исследовательский геотехнологический центр ДВО РАН,
Северо-Восточное ш., 30, Петропавловск-Камчатский, 683002 Россия

*e-mail: kyp1239@mail.ru

Поступила в редакцию 14.10.2020 г.

После доработки 02.11.2020 г.

Принята к публикации 04.11.2020 г.

Охарактеризованы частицы природного гидротермального нанокремнезема, выбраны условия их самоорганизации для стабилизации прямых эмульсий с использованием катионного ПАВ. Созданы микрокапсулы на основе эмульсий Пикеринга с оболочкой из последовательно нанесенных слоев хитозана и альгината кальция, содержащие додекан, соевое и кунжутное масла, 30%-ный раствор ацетата α -токоферола в масле подсолнечника и масло ши. По изменениям в результате центрифугирования коллоидной системы при 27000g сделаны выводы о механической устойчивости эмульсий Пикеринга и капсул на их основе. Капсулы с растительными маслами продемонстрировали более высокую устойчивость по сравнению с додеканом. Трехслойная полимерная оболочка предотвращала коалесценцию и разрушение коллоидосом в результате центрифугирования.

DOI: 10.31857/S0023291221020087

ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных объектов в области разработок новых средств доставки лекарств являются микрокапсулы-коллоидосомы на основе эмульсий Пикеринга – эмульсий, стабилизированных путем самосборки коллоидных частиц на поверхности капель дисперсной фазы [1, 2]. Условием формирования таких эмульсий является умеренная смачиваемость наночастиц обеими жидкими фазами, которая обычно достигается модификацией поверхности частиц путем адсорбции ПАВ [3]. Самосборка коллоидных частиц на границе двух несмешивающихся жидкостей, минимизирующая общую межфазную энергию, приводит к формированию системы с высокой термодинамической устойчивостью. Однако часто при этом адсорбционный слой наночастиц теряет свою стабильность в результате замены или удаления дисперсионной среды. Использование метода послойного (“layer-by-layer”) нанесения полиэлектролитов позволяет закреп-

пить частицы на поверхности капель дисперсной фазы [4–6]. Кроме того, такой подход повышает механическую устойчивость капсул [7].

В настоящее время послойное нанесение полиэлектролитов активно используется в научных разработках в области создания новых средств доставки лекарств [8, 9]. Этим методом могут быть получены капсулы с регулируемыми размерами и поверхностными свойствами и управляемой толщиной и проницаемостью оболочки. Широкие возможности открывает комбинирование методики “layer-by-layer” с другими способами формирования капсул, однако существует лишь несколько работ, в которых этот метод применен для получения коллоидосом на основе эмульсий Пикеринга. В [4] для формирования капсул использовали нанесение многослойной оболочки из полидиаллилдиметиламмония хлорида (ПДАДМАХ) и полистиролсульфоната натрия (ПСС) на капли ксиллола в его водной эмульсии, стабилизированной наночастицами положительно заряженного

диоксида кремния марки Ludox Cl. При этом для самоорганизации наночастиц на границе жидких фаз их поверхность сначала модифицировали ПСС. В процессе нанесения многослойной полиэлектролитной оболочки капсулы частично коалесцировали и разрушались, поэтому с целью повышения их устойчивости на слой поликатиона вместо ПСС адсорбировали отрицательно заряженные коллоидные частицы Ludox HS. Наночастицы закрывали поры оболочки, формируя плотные стенки капсулы. Устойчивые эмульсии Пикеринга, стабилизированные наночастицами Ludox Cl, были созданы также с использованием других органических растворителей различной полярности: перфторгептана, гептана, *n*-бутилацетата, хлороформа. Однако коллоидосомы с многослойной оболочкой были получены только при инкапсулировании ксилола [4]. Кроме того, ориентируя разработанный подход на создание средств доставки лекарств, в качестве ядер формируемых капсул целесообразно использовать природные масла.

В работе [5] сначала капли толуола в воде стабилизировали додецилбензолсульфонатом натрия и на их поверхность адсорбировали латексные частицы, модифицированные ПДАДМАХ. Далее, чтобы закрепить адсорбционный слой, поочередно наносили ПСС и ПДАДМАХ. Было показано, что вместо толуола может быть инкапсулировано оливковое масло или жидкий парафин с включением красителя Судана 1. Полноту и скорость высвобождения инкапсулированного красителя регулировали изменением pH среды, а также нанесением дополнительных полиэлектролитных слоев. Авторы утверждают [5], что выбранные полимеры подходят для биомедицинских применений, однако больший интерес с этой точки зрения вызывает использование биополимеров для формирования полиэлектролитной оболочки.

Ранее с участием авторов данной статьи были получены коллоидосомы из наночастиц диоксида титана с оболочкой, состоящей как из традиционных синтетических полиэлектролитов (полиаллиламина, ПСС), так и с включением биополимера (хитозана) [6]. В другой нашей работе [7] на каплях додекана были созданы коллоидосомы из наночастиц SiO₂ и биodeградируемых полимеров альгината и хитозана. При этом в качестве коллоидных частиц, стабилизирующих эмульсию Пикеринга, был взят уникальный природный материал – гидротермальный нанокремнезем (ГНК) [10].

Работы по выделению и использованию нанодисперсного кремнезема гидротермального происхождения активно развиваются в России последние 20 лет [10, 11]. Сырьем для получения этого материала служат глубинные воды из скважин геотермальных электростанций (ГеоЭС)

Камчатки. Использование наночастиц кремнезема из природных геотермальных вод открывает перспективы широкомасштабного применения новых природных ресурсов для развития нанотехнологий создания инновационных продуктов. Существенным моментом для таких перспектив являются выявленные в результате многолетних исследований авторов биологически активные свойства ГНК, способствующие повышению продуктивности сельскохозяйственных растений и животных [12–16]. Важным аспектом является экологическая безопасность этого природного наноматериала [12, 14–16].

Нами была показана возможность создания устойчивых коллоидосом из ГНК и биополиэлектролитов [7], однако в качестве ядра брали только модельный углеводород додекан. Для биомедицинского использования предложенной системы необходимо исследовать самоорганизацию наночастиц природного кремнезема на каплях эмульсий растительных масел. В отличие от углеводов, эти масла проявляют ярко выраженные поверхностно-активные свойства из-за содержания в них до 96% триглицеридов высших жирных кислот [17], что может оказывать существенное влияние на стабилизацию эмульсий Пикеринга.

В данной статье изучены поверхностные свойства ГНК и выбраны оптимальные условия формирования коллоидосом. Исследована возможность послынного нанесения биополиэлектролитной оболочки на капли масляной фазы различного состава, стабилизированные наночастицами природного кремнезема, и изучена устойчивость полученных капсул к механическим нагрузкам на примере центрифугирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для стабилизации эмульсий использовали наночастицы SiO₂ (концентрация 37.5 мас. %), полученные в НИГТЦ ДВО РАН в 2018 г. из геотермальной воды скважин Мутновской ГеоЭС ультрафильтрацией по методике, приведенной в работе [11]. В качестве масляной фазы эмульсий были взяты додекан (Sigma-Aldrich), соевое масло (Sigma-Aldrich), кунжутное масло (Росьгруп), масло ши (O&3), раствор ацетата α-токоферола (витамина Е) в очищенном масле подсолнечника (30 мас. %, Марбиофарм). В работе были также использованы хитозан низкой молекулярной массы и альгинат натрия, а также цетилтриметиламмония бромид (ЦТАБ) – все Sigma-Aldrich.

Многослойные капсулы получали за счет самоорганизации наночастиц на границе фаз масло–вода и поэтапной адсорбции слоев полиэлектролитов – хитозана и альгината [7]. Для получения эмульсий в качестве дисперсной фазы брали 10 об. % масла, дисперсионная среда при этом

представляла собой водную дисперсию наночастиц SiO_2 (0.25 мас. %) в растворе ЦТАБ с концентрацией 0.1 мМ. В случае масла ши его предварительно растапливали при 50°C , помещая в термошкаф. Смесь диспергировали на ультразвуковом гомогенизаторе Hielscher UP400S при амплитуде 20% в течение 2 мин. pH водной фазы регулировали введением 1 М раствора HCl.

Полиэлектролитную оболочку наносили методом “layer-by-layer” [18]. К эмульсии, стабилизированной наночастицами, добавляли раствор хитозана (2 мг/мл в расчете на дисперсную фазу, pH 2). Смесь выдерживали 15 мин при перемешивании на орбитальном шейкере (MS 3 basic, 1000 об./мин). Капсулы с масляным содержимым отделяли отстаиванием, 3 раза промывали раствором HCl с pH 2. Затем, используя ту же методику, наносили слой альгината натрия из раствора с концентрацией 10 мг/мл. Слой альгината натрия желировали, добавляя после его нанесения в систему раствор CaCl_2 (10 мас. %) в соотношении 1 : 1 к общему объему 10%-ной эмульсии и интенсивно перемешивая на шейкере в течение 15 мин. Для нанесения многослойной оболочки описанные процедуры повторяли.

Размер ГНК и ζ -потенциал наночастиц и капсул определяли с помощью анализатора частиц Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments). Микрофотографии капсул были сняты на инвертированном оптическом микроскопе Eclipse Ti-S (Nikon) с увеличением $\times 40$. Исследование морфологии оболочек капсул проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе JSM-7401F (Jeol).

Для определения размера капсул анализировали не менее 500 их изображений, полученных методом оптической микроскопии. Средний размер вычисляли по формуле

$$\bar{d} = \left(\frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i} \right)^{1/3},$$

где d_i – средний диаметр частиц в интервале числа частиц n_i , $\sum n_i$ – общее число анализируемых частиц.

Коэффициент полидисперсности был рассчитан по формуле

$$k = \frac{D_{[v,90]} - D_{[v,10]}}{D_{[v,50]}}$$

где $D_{[v,90]}$ – размер (нм), меньше которого размер 90% частиц, $D_{[v,10]}$ – размер частиц (нм), меньше которого размер 10% частиц, $D_{[v,50]}$ – размер (нм), меньше которого размер 50% частиц.

Механическую устойчивость капсул оценивали по изменениям, которые происходили в результате центрифугирования коллоидной систе-

мы при 27000g в течение 10 мин (центрифуга Sigma 3-18K).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кремнезем образуется в гидротермальном растворе из молекул ортокремниевой кислоты, находящейся в недрах гидротермальных месторождений. После выхода раствора на поверхность его температура снижается, и он становится пересыщенным относительно растворимости аморфного кремнезема, что запускает нуклеацию и поликонденсацию молекул кремнекислоты. В результате в растворе формируются коллоидные частицы гидратированного кремнезема $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Из-за диссоциации поверхностных силанольных групп SiOH и отщепления протона H^+ поверхность частиц приобретает отрицательный электрический заряд. Силы электростатического отталкивания препятствуют коагуляции частиц и обуславливают устойчивость коллоидного кремнезема в гидротермальном растворе. В результате формируются сферические наночастицы кремнезема с радиусами 5–100 нм [10, 11].

Кроме кремнезема в растворе находятся и другие компоненты. Существует технологический подход к выделению полезных компонентов гидротермальных растворов на основе их баромембранного концентрирования. Использованный в работе концентрированный водный золь кремнезема получали из жидкой фазы гидротермальных теплоносителей (сепаратов) скважин ГеоЭС. Отделение жидкой фазы от паровой фазы двухфазного потока проводили в сепараторах ГеоЭС. Диапазон значений pH исходного сепарата 4.5–9.4, концентрации кремнезема 400–800 мг/кг, температура раствора от 20 до 90°C [11].

Установлено, что ультрафильтрационные мембраны имеют селективность по коллоидному кремнезему около 1.0 без предварительного добавления коагулянтов и низкую селективность по молекулам кремнекислоты и ионам [11]. Поэтому с помощью ультрафильтрации можно получить раствор с высоким содержанием SiO_2 и низкой концентрацией примесных ионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , SO_4^{2-} , Cl^- . Путем разбавления золь и повторного ультрафильтрационного концентрирования добиваются снижения концентрации примесных ионов. Содержание SiO_2 в зольях кремнезема при использовании ультрафильтрационных мембран было доведено авторами статьи до 100–600 г/дм³. Плотность зольей была в пределах 999–1325 г/дм³, динамическая вязкость – 1–150 мПа с, радиус частиц кремнезема – 5–135 нм, дзета-потенциал частиц составлял –(32.4–42.5) мВ. Ультрафильтрация обеспечивает достаточно низкое содержание примесей и стабильность гидрозольей кремнезема вплоть до самых

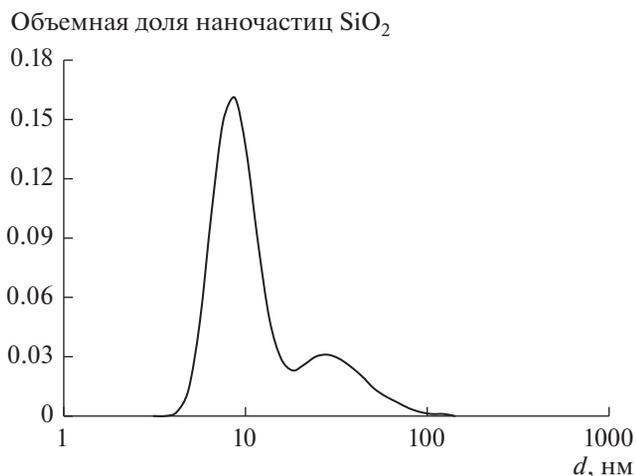


Рис. 1. Распределение частиц ГНК по размерам (рН 9.4).

высоких содержаний SiO_2 , которых нам удалось достичь в технологических экспериментах — до 600 г/дм^3 . Это соответствует степени концентрирования 1500 крат в сравнении с содержанием кремнезема в исходном гидротермальном растворе [11].

В результате проведенного исследования было установлено, что в основном модальный гидродинамический диаметр частиц ГНК, взятых для формирования эмульсий Пикеринга, составляет 9 нм. На рис. 1 представлено распределение по размерам наночастиц SiO_2 , полученное методом динамического рассеяния света (рН 9.4). Первый пик соответствует распределению самих наночастиц, второй обусловлен образованием агрегатов в системе. При снижении рН среды до 2 частицы агрегировали в большей степени. Существенного снижения агрегативной устойчивости системы не наблюдалось, поскольку агрегаты практически полностью разбивались под действием ультразвуковой кавитации в процессе гомогенизации системы. Тем не менее, нельзя исключить, что некоторое количество небольших агрегатов остается в системе и может в дальнейшем адсорбироваться на поверхности капель масла.

Частицы ГНК гидрофильны и имеют отрицательный заряд поверхности в широком диапазоне рН (рис. 2). В связи с этим частичную гидрофобизацию их поверхности, необходимую для самосборки коллоидных частиц на каплях масла, проводили с использованием катионного ПАВ. При увеличении концентрации ЦТАБ влияние рН дисперсионной среды на ζ -потенциал наночастиц уменьшается (рис. 2). При концентрации ЦТАБ 0.1 мМ зависимость ζ -потенциала от рН среды существенно не отличается от зависимости для частиц SiO_2 без ПАВ, наблюдается лишь не-

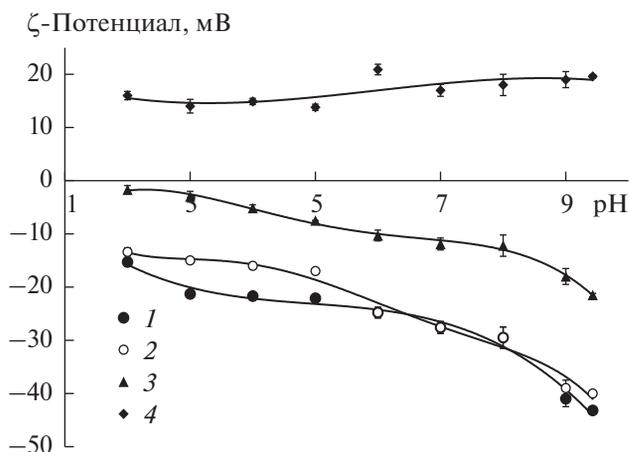


Рис. 2. Зависимость ζ -потенциала частиц ГНК от рН дисперсионной среды без ЦТАБ (1) и при концентрации ЦТАБ 0.1 (2), 0.5 (3) и 1 мМ (4).

которое смещение кривой в сторону уменьшения отрицательного заряда поверхности. Добавление в дисперсионную среду 0.5 мМ ЦТАБ приводит к значительному снижению $|\zeta|$ — практически на 20 мВ. При концентрации ЦТАБ 1 мМ происходит смена знака поверхностного заряда частиц, ζ -потенциал во всем диапазоне рН становится положительным и его значение колеблется около +18 мВ. Это свидетельствует о формировании бислоя ПАВ на поверхности частиц. Таким образом, можно предположить, что оптимальными условиями проведения эксперимента, при которых происходит частичная гидрофобизация поверхности частиц ГНК, является концентрация ЦТАБ, равная примерно 10^{-4} М , и кислая среда.

Для более точного выбора условий формирования эмульсии Пикеринга была получена зависимость ζ -потенциала частиц ГНК от концентрации ЦТАБ в кислой среде (рН 2) (рис. 3). При повышении концентрации ПАВ с 0.1 до 0.5 мМ значение $|\zeta|$ уменьшается, что свидетельствует об адсорбции ПАВ, а, следовательно, о частичной гидрофобизации поверхности наночастиц. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к перезарядке поверхности частиц (рис. 3). После прохождения изоэлектрической точки при 0.5 мМ ЦТАБ на поверхности частиц начинает формироваться бислоем из молекул ПАВ, гидрофильные “головные группы” которых ориентированы в сторону дисперсионной среды. В результате поверхность частиц опять становится гидрофильной. Также следует отметить, что при формировании эмульсий Пикеринга в таких условиях ПАВ будет конкурировать за свободную поверхность капель масла и наночастицы будут десорбироваться в водную фазу.

С учетом результатов исследования частиц ГНК эмульсии получали с использованием в ка-

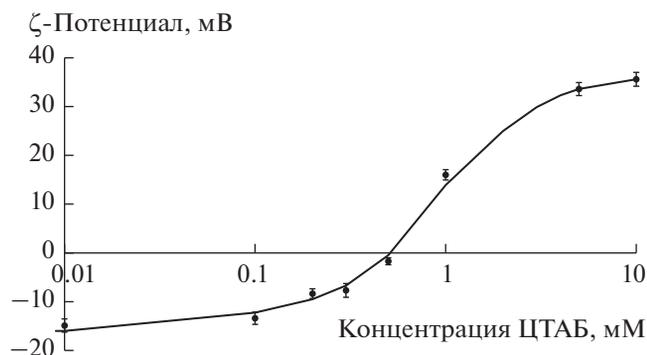


Рис. 3. Зависимость ζ -потенциала частиц ГНК от концентрации ЦТАБ при pH 2 дисперсионной среды.

честве водной фазы 0.1 мМ раствора ЦТАБ с pH 2. Сначала в качестве масляной фазы использовали модельный углеводород додекан. На капли эмульсии Пикеринга последовательно наносили полиэлектролитные слои, как указано в экспериментальной части. Показателем успешного покрытия капсулы очередным слоем полимера служили данные по изменению ζ -потенциала, представленные на рис. 4. После нанесения каждого слоя наблюдалось “переключение” (изменение знака) заряда капсулы. Низкие значения ζ -потенциала после нанесения четных слоев обусловлены желированием слоя альгината, приводящим к частичной компенсации зарядов карбоксильных групп. Однако, несмотря на наблюдающееся агрегирование капсул с верхним слоем из альгината кальция, обусловленное низким поверхностным зарядом, последующее нанесение хитозана приводило к дезагрегации капсул и успешному нанесению следующего нечетного слоя. Используемая методика позволила получить устойчивые капсулы, содержащие додекан, с толщиной оболочки до 9 биополимерных слоев.

СЭМ-изображения капсул на основе эмульсии Пикеринга демонстрируют развитую поверхность оболочек, на которой просматриваются агрегаты наночастиц (рис. 5а, 5б). В условиях вакуума капсулы из суспензии с pH 2 теряют масляное содержимое без существенного нарушения целостности оболочек (рис. 5в). При увеличении pH до 7 наблюдается разрушение большинства капсул в условиях съемки (рис. 5г). Можно заметить, что при нейтральном значении pH оболочка капсул становится менее плотной. Вероятно, это обусловлено ростом величины отрицательного поверхностного заряда частиц ГНК ($\zeta = -13$ мВ при pH 2, $\zeta = -28$ мВ при pH 7) и соответственно возрастанием электростатического отталкивания наночастиц в составе оболочки при переходе из кислой среды в нейтральную. Наблюдаемый эффект может способствовать контролируемому выходу активного вещества из капсулы при изме-

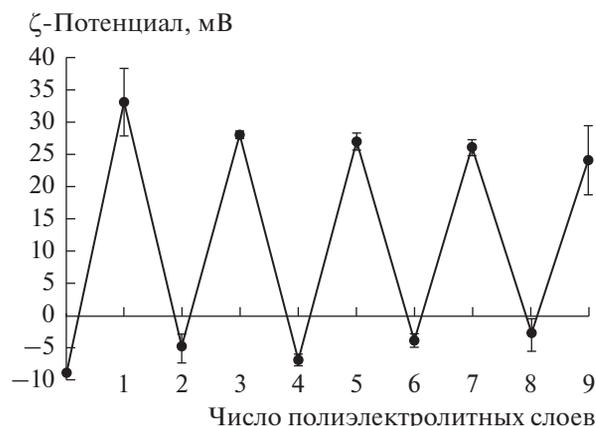


Рис. 4. Изменение ζ -потенциала капсул на основе эмульсии Пикеринга в зависимости от числа нанесенных полиэлектролитных слоев.

нению pH среды. Подобный подход использовали для высвобождения инкапсулированного модельного красителя в работе [5]: капсулы с ядром из жидкого парафина, содержащего Судан 1, и оболочкой из латексных частиц и додецилбензолсульфоната натрия с поочередно нанесенными слоями ПСС и ПДАДМАХ при pH 7 высвобождали краситель в большем количестве и быстрее, чем при pH 4.

С использованием методики, разработанной для инкапсулирования додекана, в оболочку из частиц ГНК и полиэлектролитных слоев были заключены различные растительные масла: соевое, кунжутное, 30%-ный раствор ацетата α -токоферола в масле подсолнечника и масло ши. Эти масла содержат большое количество триглицеридов высших жирных кислот (табл. 1), которые являются дифильными соединениями и проявляют поверхностную активность. Такой состав масляной фазы может влиять на формирование эмульсии Пикеринга. Однако в результате проведенных экспериментов было обнаружено, что в выбранных условиях все указанные растительные масла образуют устойчивые эмульсии Пикеринга с ГНК. При этом средний размер коллоидосом с оболочками из SiO_2 + ЦТАБ близок для додекана и растительных масел (табл. 2).

Нанесение полиэлектролитных слоев вызывает увеличение среднего размера капсул с додеканом с 4.1 до 5.1 мкм (табл. 2, строка 1, рис. 6а, 6б) при том, что размер капсул с растительными маслами практически не изменяется (табл. 2, строки 2–5, рис. 6д, 6е). Это свидетельствует о большей устойчивости капсул, содержащих триглицериды жирных кислот, которые, по-видимому, способствуют самоорганизации частиц ГНК на межфазной поверхности. Увеличение среднего размера капсул с додеканом обусловлено некоторой коалесценцией капель при отстаивании системы и

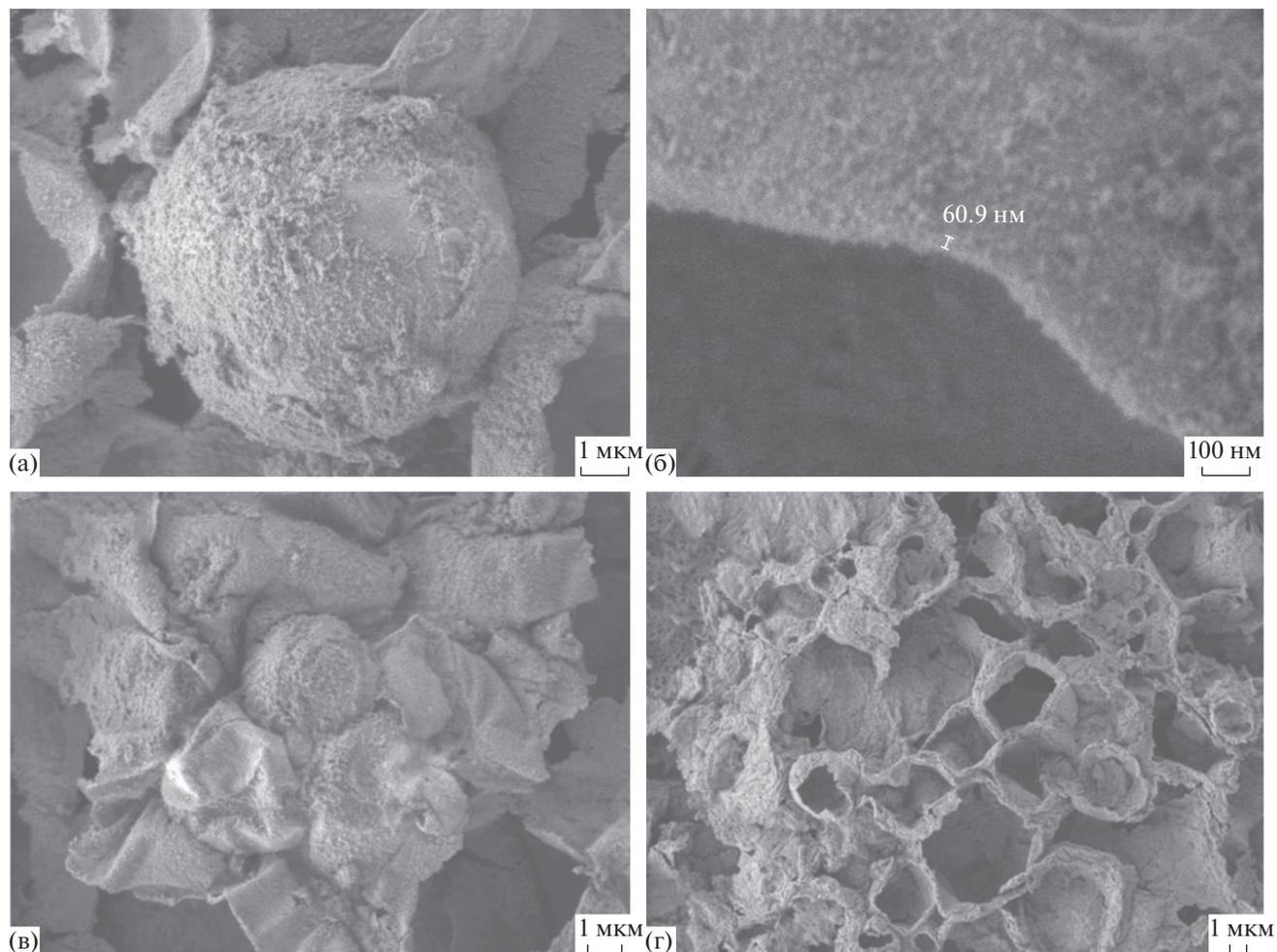


Рис. 5. СЭМ-изображения микрокапсул на основе эмульсии Пикеринга, стабилизированной ГНК, с трехслойной полимерной оболочкой в кислой среде (pH 2) при различном увеличении (а, б) и общий вид микрокапсул с трехслойной оболочкой при pH 2 (в) и 7 (г).

промывке микрокапсул в процессе нанесения полиэлектролитных слоев. Этому способствует более низкая плотность додекана по сравнению с растительными маслами, благодаря чему капли додекана быстрее всплывают и легче концентрируются в приповерхностном слое дисперсионной среды.

Среди всех образцов с растительными маслами наибольший разброс по размеру имеют капсу-

лы, содержащие витамин Е и масло ши (табл. 2, строки 4 и 5 соответственно). В первом случае это может быть обусловлено включением в состав растительного масла 30 мас. % ацетата α -токоферола, отличающегося по поверхностным свойствам, а во втором – неравномерным переходом капель масла ши в твердое состояние в процессе формирования эмульсии.

Таблица 1. Остатки жирных кислот, входящие в состав триглицеридов растительных масел, мас. % [17]

Масло	Насыщенные кислоты			Ненасыщенные кислоты		
	пальмитиновая	стеариновая	арахиновая	олеиновая	линолевая	линоленовая
Соевое	2.4–6.8	4.4–7.3	0.4–1	20–30	44–60	5–14
Кунжутное	7.7	4.6	0.4	35–48	41–48	–
Подсолнечное	6–9	1.6–4.6	0.7–0.9	24–40	46–72	1
Ши	4–8.4	42–50	1.3–3.5	46–62	7–10	–

Таблица 2. Изменение среднего размера капсул с различным составом масляного ядра в результате нанесения полимерной оболочки и центрифугирования

№	Ядро	Средний размер капсул до центрифугирования, мкм (в скобках – коэффициент полидисперсности)		Средний размер капсул после центрифугирования, мкм (в скобках – наличие отслаивания масла)	
		оболочка ГНК + ЦТАБ	оболочка (ГНК + ЦТАБ)/ хитозан/альгинат кальция/хитозан	оболочка ГНК + ЦТАБ	оболочка (ГНК + ЦТАБ)/ хитозан/альгинат кальция/хитозан
1	Додекан	4.1 (1.0)	5.1 (1.0)	13.2 (++)	5.6 (–)
2	Кунжутное масло	4.2 (0.8)	4.3 (0.8)	7.2 (+)	4.3 (–)
3	Соевое масло	3.5 (0.9)	3.8 (0.9)	6.8 (+)	3.7 (–)
4	Раствор ацетата α -токоферола в подсолнечном масле	2.5 (1.0)	2.9 (1.0)	6.3 (+)	3.2 (–)
5	Масло ши	3.2 (1.0)	3.1 (1.1)	3.9 (–)	3.3 (–)

Далее проводили сравнение механической устойчивости капель эмульсии и микрокапсул с полимерными оболочками, оценивая изменения в системе в результате центрифугирования при 27000g. Капли эмульсии додекана, стабилизированные ГНК + ЦТАБ, были неустойчивы к воздействию центробежных сил: их средний размер возрастал более чем в 3 раза – с 4.1 до 13.2 мкм (табл. 2, строка 1, рис. 6в) и наблюдалось отслаивание масла в системе. При инкапсулировании жидких растительных масел в такую же оболочку размер капсул увеличивался в 1.7–2.5 раза (табл. 2,

строки 2–4, рис. 6ж). Отслаивание масла при этом также происходило, но в меньшей степени, чем при инкапсулировании додекана. Заключение в оболочку из ГНК и ЦТАБ масла ши позволяет получить механически устойчивые капсулы (изменение среднего размера капель эмульсии незначительно (табл. 2, строка 5), нет отслаивания), что обусловлено отвердеванием масляного ядра. Формирование дополнительной трехслойной полимерной оболочки предотвращало коалесценцию капель и выделение масла при центрифугировании во всех образцах (табл. 2, рис. 6г, 6з).

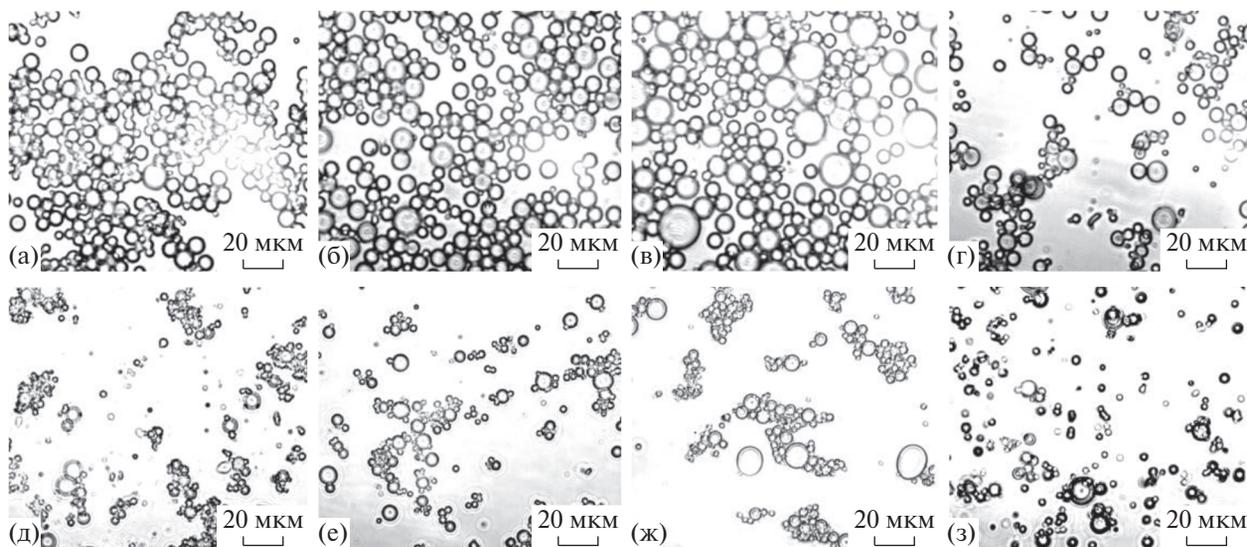


Рис. 6. Микрофотографии капсул с додеканом (верхняя строка) и с соевым маслом (нижняя строка) с оболочкой ГНК + ЦТАБ (а, д) и (ГНК + ЦТАБ)/хитозан/альгинат кальция/хитозан (б, е) до центрифугирования и с оболочкой ГНК + ЦТАБ (в, ж) и (ГНК + ЦТАБ)/хитозан/альгинат кальция/хитозан (г, з) после центрифугирования. Размер шкалы – 20 мкм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате изучения зависимостей ζ -потенциала частиц ГНК от pH дисперсионной среды при различной концентрации ЦТАБ и ζ -потенциала наночастиц от концентрации ЦТАБ в кислой среде выбраны условия для создания эмульсии Пикеринга: водная фаза с pH 2, содержащая 0.1 мМ ЦТАБ и 0.25 мас. % наночастиц SiO₂. На капли эмульсии с додеканом в качестве масляной фазы, стабилизированной наночастицами природного кремнезема и ПАВ, успешно нанесены до 9 полиэлектролитных слоев хитозана и альгината с желированием слоя альгината натрия ионами кальция. В оболочку из ГНК + ЦТАБ и полимерных слоев хитозана и альгината кальция инкапсулированы соевое и кунжутное масла, 30%-ный раствор ацетата α -токоферола в масле подсолнечника и масло ши. Средний размер капсул с растительными маслами составил 2.5–4.2 мкм. Было замечено, что оболочки капсул при нейтральном значении pH становятся менее плотными, чем в кислой среде, что можно объяснить более сильным электростатическим отталкиванием частиц в составе оболочки. Тем не менее, капсулы с тремя полимерными слоями выдерживали достаточно высокую нагрузку центробежных сил, что свидетельствует об эффективности использованного метода инкапсулирования.

В результате проведенного исследования показана более высокая стабильность эмульсий Пикеринга с растительными маслами по сравнению с модельным углеводородом и перспективность нанесения биополиэлектролитных слоев для повышения механической устойчивости коллоидосом.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования выполнены с использованием оборудования Ресурсного центра оптической микроскопии и спектроскопии НИЦ “Курчатовский институт” и Центра коллективного пользования ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН. Авторы благодарят В.В. Артемова за получение СЭМ-изображений капсул.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

В части исследования влияния pH среды на устойчивость и морфологию капсул работа выполнена при

финансовой поддержке УМНИК (Договор № 13386ГУ/2018 от 17.07.2018).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Thompson K.L., Williams M., Armes S.P.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2015. V. 447. P. 217.
2. *Dinsmore A.D., Hsu M.F., Nikolaidis M.G., Marquez M., Bausch A.R., Weitz D.A.* // *Science.* 2002. V. 298. P. 1006.
3. *Binks B.P., Rodrigues J.A.* // *Langmuir.* 2007. V. 23. P. 3626.
4. *Li J., Stover H.D.H.* // *Langmuir.* 2010. V. 26. P. 15554.
5. *Yang F., Ma S., Zong W., Luo N., Lv M., Hu Y., Zhou L., Han X.* // *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 51271.
6. *Демина П.А., Григорьев Д.О., Кузьмичева Г.М., Букреева Т.В.* // *Коллоид. журн.* 2017. Т. 79. С. 142.
7. *Паламарчук К.В., Артемов В.В., Букреева Т.В.* // *Российские нанотехнологии.* 2018. Т. 13. № 3–4. С. 92.
8. *Kurapati R., Groth T.W., Raichur A.M.* // *ACS Appl. Bio Mater.* 2019. V. 2. P. 5512.
9. *Sharma V., Sundaramurthy A.* // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2020. V. 11. P. 508.
10. *Potapov V.V., Fediuk R.S., Gorev D.S.* // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2020. V. 94. P. 681.
11. *Potapov V.V., Fediuk R.S., Gorev D.S.* // *Nanomaterials.* 2020. V. 10. 624.
12. *Lapin A.A., Kalayda M.L., Potapov V.V., Zelenkov V.N., Voropaeva N.L.* // *Int. J. Nanotechnol.* 2018. V. 15. P. 422.
13. *Lapin A.A., Kalayda M.L., Potapov V.V., Zelenkov V.N.* // *Nanoscience and Nanoengineering. Novel Application / Ed. by Dement'ev V.B., Hagni A.K., Kodolov V.I.* Toronto-New Jersey: AAP, 2019. P. 283.
14. *Потапов В., Мурадов С., Сивашенко В., Рогатых С.* // *Наноиндустрия.* 2012. Т. 33. № 3. С. 32.
15. *Потапов В., Сивашенко В., Зеленков В.* // *Наноиндустрия.* 2013. Т. 42. № 4. С. 18.
16. *Зеленков В.Н., Потапов В.В.* // *Наноиндустрия.* 2020. Т. 13. № 1. С. 22.
17. *Щербаков В.Г., Лобанов В.Г.* *Биохимия и товароведение масличного сырья.* 6-ое изд. М.: Колосс, 2012.
18. *Sukhorukov G.B., Donath E., Davis S., Lichtenfeld H., Caruso F., Popov V.I., Mohwald H.* // *Polym. Adv. Technol.* 1998. V. 9. P. 759.

УДК 54-14/-16+661.185

К ТЕОРИИ МОНОМЕРИЗАЦИИ ФТАЛОЦИАНИНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПАВ

© 2021 г. А. И. Русанов*

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

*e-mail: rusanov32@list.ru

Поступила в редакцию 28.10.2020 г.

После доработки 03.11.2020 г.

Принята к публикации 06.11.2020 г.

Сформулированная термодинамическая теория обосновывает целый ряд новых явлений коллоидной науки ПАВ, недавно установленных в эксперименте. Описано образование мицелл особого типа путем адсорбции ПАВ на ядре, роль которого играют мономеры и димеры фталоцианинов. Соответственно возникают мицеллы и *протомицеллы* ПАВ с солюбилизированными мономерами и димерами, причем их постепенное формирование (заполнение поверхности ядер молекулами или ионами ПАВ) при добавлении ПАВ к системе заканчивается еще до достижения критической концентрации мицеллообразования данного ПАВ. В терминах химических потенциалов и концентраций выведены уравнения, описывающие влияние ПАВ на состояние мономеров и димеров фталоцианинов в водном растворе. Установлено, что концентрация обеих частиц растет с концентрацией ПАВ. Проанализировано, как меняется распределение димеров по их структурным формам с концентрацией ПАВ. Показано, что с увеличением содержания ПАВ в растворе распределение димеров сдвигается в сторону лабильных структур с неизбежным распадом димеров фталоцианинов на мономеры. Найдено уравнение, определяющее новый физический параметр — *концентрацию мономеризации*, который отмечает переход от димерного (характерного для фталоцианинов в чистой воде или слабых растворах ПАВ) к мономерному состоянию в растворах ПАВ. Даны уравнения для химических потенциалов мицелл (с солюбилизированным мономером фталоцианина) и протомицелл (с солюбилизированным димером). Последние практически исчезают с повышением концентрации ПАВ и подходе к критической концентрации мицеллообразования.

DOI: 10.31857/S0023291221020099

ВВЕДЕНИЕ

Имея широкие применения в технике и медицине, фталоцианины многократно интересны и в химическом аспекте. Основу молекул фталоцианинов составляет плоский макроцикл (рис. 1), к которому можно присоединять всевозможные функциональные группы. Подобно ПАВ существуют катионные и анионные фталоцианины, и их совместное с ПАВ исследование просто напрашивается. Работы такого плана возникли еще в прошлом веке и даже включали мицеллярные системы [1–3], но имели чисто химическую направленность (ближе к фотохимии и мицеллярному катализу). Интерес к физикохимии ПАВ и коллоидной науке открылся лишь на изломе столетий [4, 5], когда выяснилось, что ПАВ могут быть эффективным средством мономеризации фталоцианинов. Явление мономеризации составляет для фталоцианинов большую проблему, и мы ее поясним.

Как известно, нерастворимых веществ не бывает. Когда в химическом справочнике пишут “в воде не растворимо”, это значит, что вещество очень плохо растворимо в воде. Именно к таким

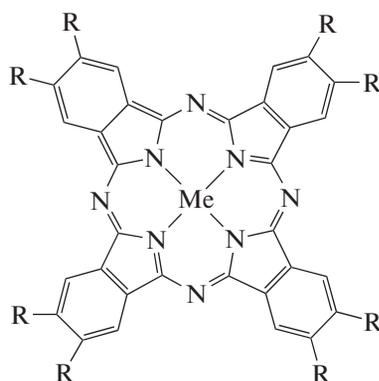


Рис. 1. Структурная формула молекулы фталоцианината металла Me (R – функциональные группы).

веществам относится большинство фталоцианинов (их растворимость исчисляется в мкМ). Причина такого положения та же, что и причина низкой растворимости в воде углеводородов — гидрофобный эффект. Внедрение неполярной частицы с гидрофобной поверхностью в толщу воды разрушает ее структуру и требует большой работы. Чем крупнее частица (диаметр макроцикла составляет 3 нм) и больше площадь гидрофобного контакта, тем сильнее этот фактор. Однако, если два макроцикла слипаются, указанная работа (в расчете на молекулу) снижается почти вдвое. Этим и объясняется тот факт, что фталоцианины в растворенной форме находятся в воде преимущественно в виде димеров (при столь малых концентрациях образование молекулярных агрегатов более высокого порядка практически исключено). При этом димеризация отрицательно сказывается на функциональных (хромофорных) свойствах фталоцианинов: снижается квантовый выход флуоресценции, уменьшается время жизни возбужденного состояния и т.п. Отсюда и возникает столь важная для практики проблема мономеризации фталоцианинов.

Заметим, что димеризация фталоцианинов — следствие не их малой растворимости, а большой гидрофобной площади макроцикла. Поэтому, если прибавить к макроциклу функциональные группы, обеспечивающие приличную растворимость фталоцианина, то ничего не изменится. Это было наглядно продемонстрировано в работе [4], где для опыта был взят фталоцианин с дендритными ветвями, буквально усыпанными ионами натрия, что превращало его в анионный полиэлектролит. Подобно муравьям, полианионы своим коллективным усилием втягивали молекулы фталоцианина в воду, а дальше А дальше макроциклы слипались в димеры! Для борьбы с ними авторы работы [4], имея анионный фталоцианин, применили катионное ПАВ (бромид гексадецилтриметиламмония). Его прибавление плавно уменьшало содержание димеров и увеличивало содержание мономеров. К сожалению, интерпретация результатов работы [4] опиралась лишь на межмолекулярные электростатические взаимодействия, хотя роль гидрофобного эффекта несравненно важнее (это следует хотя бы из того, насколько он легко преодолевает взаимное отталкивание одноименно заряженных ионов при образовании прямых мицелл ионных ПАВ). Эта оплошность была исправлена в работе [5], где была отмечена роль гидрофобного эффекта в процессах агрегации. Там же была продемонстрирована возможность использования обратных мицелл для мономеризации фталоцианинов.

Спустя десятилетие подобные исследования были продолжены в России и разрослись в целое направление, которое развивается до сих пор [6–19]. Усилился и коллоидно-химический аспект

интерпретации результатов, появился термин “солюбилизация”. Простейший подход к интерпретации выглядит следующим образом. Мономеризация фталоцианинов происходит путем солюбилизации мономеров в мицеллах ПАВ. Поэтому до критической концентрации мицеллообразования (ККМ) в растворе существуют только димеры, а выше ККМ — только момеры фталоцианинов. Однако в работах [17–19] было показано, что связанный с присутствием ПАВ процесс мономеризации фталоцианинов начинается задолго до достижения ККМ. Собственно говоря, это было ясно уже из работы [4]. Но здесь имеется один нюанс. Когда мы говорим “ниже ККМ” или “выше ККМ”, мы имеем в виду ту ККМ, которая была у ПАВ в отсутствие солюбилизата. Из теории же солюбилизации (см., например, [20–23]) известно, что наличие солюбилизата всегда понижает реальную ККМ. Но это понижение обычно невелико, и в [17–19] оно оценивалось из эксперимента. Подтвердилось, что мономеризация фталоцианинов под влиянием ПАВ развивается гораздо ниже и этого, измененного значения ККМ.

По сравнению с [4] в [17–19] было сделано еще одно интересное наблюдение.

В [4] утверждалось, что при добавлении ПАВ число димеров фталоцианина все время уменьшается, а мономеров — возрастает. Однако, согласно спектрофотометрическим данным работ [17–19], при малых концентрациях ПАВ (когда димеров еще много, и за ними легко наблюдать) добавление ПАВ приводит к некоторому увеличению концентрации димеров. Это значит, что ПАВ приводят к увеличению растворимости фталоцианинов независимо от того, в какой агрегативной форме фталоцианины находятся (если бы димеры были устойчивы, то при прибавлении ПАВ растворимость фталоцианинов все равно бы возросла).

Сделанное вступление обнажает целый ряд вопросов, которые требуют теоретического осмысления. По фталоцианинам собран большой материал, и пора переходить от гипотез и объяснений “на пальцах” к математическим формулам. Казалось бы, для этого проще всего использовать развитый аппарат физикохимии ПАВ [20–22]. Однако он основан, главным образом, на законе действия масс, а последний теряет силу в нашем сложном случае сочетания ПАВ и фталоцианинов (константа закона действия масс перестает быть постоянной). Очевидно, нужно исходить из более общих соотношений, и это побуждает нас обратиться к основной величине химической термодинамики — химическому потенциалу.

ХИМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ФТАЛОЦИАНИНОВ, ПАВ И МИЦЕЛЛ

Статистическая механика дает следующее выражение (в расчете на одну молекулу) для химического потенциала μ_i компонента i многокомпонентной жидкой среды

$$\mu_i = \mu_i^v + w_i + kT \ln(c_i f_i \Lambda_i^3), \quad (1)$$

где μ_i^v — химический потенциал молекулы с покоящимся центром масс в вакууме, w_i — работа переноса молекулы из фиксированного положения в вакууме в фиксированное положение в чистом растворителе, c_i — концентрация (число молекул сорта i в единице объема), f_i — коэффициент активности и Λ_i — средняя длина волны де-Бройля отдельной молекулы сорта i (зависит только от температуры) [24]. Эта величина связана со статистической суммой поступательного движения молекул и дается выражением

$$\Lambda_i \equiv \frac{h}{(2\pi m_i kT)^{1/2}}, \quad (2)$$

где h — постоянная Планка и m_i — масса молекулы сорта i .

В термодинамике растворов коэффициент активности f_i отражает взаимодействие только между растворенными молекулами (взаимодействие с растворителем в него не входит). При бесконечном разбавлении такого взаимодействия нет, и раствор становится идеальным при $f_i = 1$. Концентрации, которые характерны для водных растворов фталоцианинов, так малы, что, казалось бы, и здесь нет никаких взаимодействий. Но как же тогда образуются димеры? Действительно, если бы гидрофобного эффекта не было, димеры могли бы возникнуть только в результате взаимного притяжения мономеров. Но у нас другой случай. Неполарные частицы взаимодействуют друг с другом обезличенными дисперсионными силами, но точно также они взаимодействуют и с водой, а потому эффективного притяжения между ними быть не может. Не они взаимно притягиваются, а вода силой гидрофобного эффекта “припечатывает” их друг к другу, образуя димер. Величина этой силы впечатляет, если вспомнить вышеупомянутый пример из работы [4], где сила слипания двух макроциклов фталоцианина преодолевает взаимное электростатическое отталкивание двух многозарядных полианионов. Учитывая сказанное, мы можем теперь положить $f_i \approx 1$ и исключить коэффициент активности f_i из выражения (1). Тогда оно принимает вид

$$\mu_i = \mu_i^v + w_i + kT \ln(c_i \Lambda_i^3), \quad (3)$$

где все, что явно связано с гидрофобным эффектом, содержится в работе w_i .

В соответствии с традициями физикохимии ПАВ [20–22] припишем номер $i = 1$ ПАВ как потенциальному солибилизатору, а $i = 2$ — фталоцианину как потенциальному солибилизату. Учитывая, что в растворе могут одновременно находиться мономеры и димеры фталоцианина, запишем выражение (3) для фталоцианина в двух вариантах:

$$\mu_{21} = \mu_{21}^v + w_{21} + kT \ln(c_{21} \Lambda_{21}^3), \quad (4)$$

$$\mu_{22} = \mu_{22}^v + w_{22} + kT \ln(c_{22} \Lambda_{22}^3), \quad (5)$$

где дополнительный индекс 1 указывает на принадлежность величины к мономеру, а индекс 2 — к димеру. Из теории мицеллообразования [20–22] известно, что в агрегативных системах химический потенциал определяется по мономерам. Поэтому про выражение (4) можно сказать, что оно характеризует и химический потенциал фталоцианина в целом (в левой части (4) μ_{21} можно заменить на μ_2). Выражение (5) таким свойством не обладает.

Приведенных формул достаточно для решения целого ряда задач, связанных с полимеризацией фталоцианинов под влиянием ПАВ. В качестве первой задачи рассмотрим установление взаимосвязи между количественными характеристиками ПАВ в растворе и концентрацией мономеров фталоцианина.

Влияние ПАВ на концентрацию мономеров фталоцианина

Пусть в чистую воду помещается кристалл фталоцианина достаточно большой, чтобы после установления равновесной концентрации c_2^0 (она называется растворимостью) он оставался в контакте с раствором. При равновесии химический потенциал фталоцианина в твердой и жидкой фазах одинаков, причем в твердой фазе он зависит только от температуры и давления. Это значит, что при постоянстве температуры и давления химический потенциал фталоцианина и в растворе будет поддерживаться постоянным независимо от любых химических процессов и изменения химического состава раствора. А теперь представим, что к насыщенному раствору фталоцианина прибавляется ПАВ (именно так ставились опыты в [17–19]). Тогда концентрация ПАВ в растворе будет расти, но химический потенциал фталоцианина будет оставаться неизменным, как и химический потенциал мономеров в формуле (4) ($\mu_2 = \mu_{21}$). При постоянстве температуры все величины в правой части (4), кроме w_{21} и c_{21} , постоянны, и мы можем записать

$$w_{21} + kT \ln(c_{21}\Lambda_{21}^3) = C_1, \quad (6)$$

где C_1 — некоторая постоянная (постоянная величина Λ_{21}^3 временно оставлена в левой части (6) по той простой причине, что под знаком логарифма могут стоять только безразмерные величины).

Обратимся к величине w_{21} , которая представляет собой работу переноса одной молекулы фталоцианина из вакуума в фиксированную точку в чистом растворителе. Слово “чистый” подразумевает полное отсутствие в растворителе других молекул фталоцианина. Если ПАВ в растворе нет, то “чистый растворитель” — это вода, а если есть — то водный раствор ПАВ. В первом случае внедрение молекулы фталоцианина в воду требует большой работы (обозначим ее w_{21}^0), а во втором работа снижается благодаря тому, что к гидрофобной поверхности молекулы фталоцианина прилипают углеводородные хвосты молекул или ионов ПАВ. Если в расчете на одну молекулу ПАВ выигрыш в работе составляет u (работа отрыва молекулы ПАВ от гидрофобной поверхности фталоцианина, величина положительная), то выполняется соотношение

$$w_{21} = w_{21}^0 - un, \quad (7)$$

где n — число молекул ПАВ, прилипших к одной молекуле фталоцианина. Подстановка (7) в (6) дает

$$c_{21}\Lambda_{21}^3 = \exp\left(\frac{C_1 - w_{21}^0 + un}{kT}\right). \quad (8)$$

При $n = 0$ (т.е. в отсутствие ПАВ) формула (8) принимает вид

$$c_{21}^0\Lambda_{21}^3 = \exp\left(\frac{C_1 - w_{21}^0}{kT}\right), \quad (9)$$

где c_{21}^0 — равновесная концентрация мономеров фталоцианина в отсутствие ПАВ. Теперь из сравнения (8) и (9) получаем наш первый результат

$$c_{21} = c_{21}^0 \exp\left(\frac{un}{kT}\right) = c_{21}^0 \exp(\tilde{u}n), \quad (10)$$

где \tilde{u} — безразмерная (в единицах kT) работа отрыва одной молекулы ПАВ от гидрофобной поверхности фталоцианина. Из формулы (10) видно, что концентрация мономеров фталоцианина быстро (экспоненциально) возрастает с числом молекул ПАВ, прилепившихся к молекуле фталоцианина.

Очевидно, что число n связано с концентрацией ПАВ c_1 в растворе и что обе величины изменяются симбатно. Если рассматривать прилипание молекул ПАВ к мономеру фталоцианина как начало процесса формирования мицеллы с солюбилизированным мономером, то величину n можно назвать числом агрегации. Но ведь число агрега-

ции часто (например, в законе действия масс) считается величиной постоянной (в теории мицеллообразования это называется квазихимическим приближением). Да, это так, но только для полностью сформировавшихся мицелл. В последнее время разрабатывается общая теория мицелл с переменными числами агрегации [25, 26]. Она включает в себя и концентрационную область, внутри которой число агрегации, естественно, является переменным. Разница состоит в том, что для обычных мицелл эта область узкая и незаметная, а в нашем случае мицеллы с солюбилизированным мономером она растянута и более доступна для изучения. В работе [25] отмечалась аналогия между числом агрегации в мицелле и адсорбцией монослоя ПАВ по Ленгмюру (любая мицелла — это замкнутый монослой ПАВ, но только искривленный). В нашем случае эта аналогия также, несомненно, присутствует, причем она намного сильнее. Во-первых, у нас есть готовые частицы “адсорбентов” — это момеры и димеры фталоцианина, причем число посадочных мест для молекул ПАВ у них ограничено (пусть для мономера это будет предельное число агрегации n_∞). Во-вторых, в рассматриваемой области формирования мицеллы процесс агрегации ПАВ еще не развит, и можно считать, что концентрация мономеров ПАВ c_{11} совпадает с бруттоконцентрацией ПАВ c_1 . Уравнение Ленгмюра тогда принимает вид

$$n = n_\infty \frac{bc_1}{1 + bc_1}. \quad (11)$$

Подстановка (11) в (10) приводит ко второму результату этого раздела

$$c_{21} = c_{21}^0 \exp\left(\tilde{u}n_\infty \frac{bc_1}{1 + bc_1}\right), \quad (12)$$

который напрямую связывает концентрацию мономеров фталоцианина с концентрацией ПАВ. При малых концентрациях ПАВ можно положить $bc_1 \ll 1$. Тогда (12) переходит в простую экспоненциальную зависимость

$$c_{21} = c_{21}^0 \exp(\tilde{u}n_\infty bc_1). \quad (13)$$

Димеры фталоцианина

Как известно, димер — это ассоциат двух мономеров, и, хотя связывающие их силы (в нашем случае — гидрофобные) намного слабее химических (скажем, в H_2 или O_2), все-таки димер ведет себя как единое целое, и его можно рассматривать наподобие молекулы (выше мы это уже делали, приписав димеру химический потенциал). Если F — химический символ мономера, а $D(=F_2)$ — ди-

мера, то уравнение реакции димеризации записывается как

$$D = 2F. \quad (14)$$

В химической термодинамике Гиббса для записи условия равновесия химической реакции используется следующее правило: нужно в уравнении реакции заменить символы веществ их химическими потенциалами. Тогда, в соответствии с нашими обозначениями, условие равновесия реакции (14) предстает в виде

$$\mu_{22} = 2\mu_{21} = 2\mu_2, \quad (15)$$

где мы использовали указанное ранее условие, что химический потенциал мономера отождествляется с химическим потенциалом вещества вообще (напомним, что фталоцианин идет у нас под номером 2).

Равенства (14) и (15) отражают лишь тот факт, что в димере две молекулы. Для малых молекул-шариков совершенно неважно, как они соединяются в димер. Но для макроциклов фталоцианина это не праздный вопрос. Богатая статистическая картина микроструктур раствора содержит самые разные виды контактов мономеров фталоцианинов, но, исходя из энергетики, можно считать, что преобладают кофациальные слипания макроциклов. Примеры таких слипаний разной степени схематически показаны на рис. 2. Положение 1 отвечает наиболее компактной форме димера с минимальной поверхностью. Постепенно сдвигая верхний диск по отношению к нижнему (положение 2), мы, в конце концов, приходим к предельному положению 3, где два мономера эфемерно связаны друг с другом точкой касания. По существу, в положении 3 димер уже расслоился на два мономера. Каждый из димеров в этой цепочке имеет свою вероятность существования, а всю картину можно охарактеризовать равновесной кривой распределения. Ее можно получить из условия равенства химических потенциалов димеров всех типов. Тогда формула (5) дает

$$c_{22} = \Lambda_{22}^{-3} \exp \frac{\mu_{22} - \mu_{22}^v - w_{22}}{kT}. \quad (16)$$

В формуле (16) при заданной температуре величины Λ_{22} , μ_{22} и kT играют роль постоянных, но величина μ_{22}^v (относящаяся к димеру в вакууме) отнюдь не постоянна. Ведь в вакууме мономеры притягиваются друг к другу, по крайней мере, дисперсионными силами, и для того чтобы на рис. 2 переходить от одного положения к следующему (их легко вообразить на рис. 2), всегда требуется работа. Она и входит в химический потенциал μ_{22}^v . Если обозначить химический потенциал компактного димера в вакууме как μ_{22}^{vc} , то хими-

ческий потенциал любого димера в вакууме можно записать как

$$\mu_{22}^v = \mu_{22}^{vc} + \Delta\mu_{22}^v, \quad (17)$$

где первое слагаемое постоянно, а второе переменное (зависит от типа димера). Подставив (17) в (16), получаем

$$c_{22} = \Lambda_{22}^{-3} \exp \frac{\mu_{22} - \mu_{22}^{vc} - \Delta\mu_{22}^v - w_{22}}{kT}. \quad (18)$$

При переносе димера из вакуума в воду совершается дополнительная (и гораздо большая по величине) работа по преодолению гидрофобного эффекта w_{22} . Аналогично (17) ее можно представить в виде

$$w_{22} = w_{22}^c + \Delta w_{22}, \quad (19)$$

где w_{22}^c – работа погружения в воду компактного димера, а Δw_{22} – соответствующий инкремент работы (по существу, (19), как и (17), – это тождество). Используя теперь частную форму записи выражения (18) для компактного димера

$$c_{22}^c = \Lambda_{22}^{-3} \exp \frac{\mu_{22} - \mu_{22}^{vc} - w_{22}^c}{kT}, \quad (20)$$

запишем равновесное распределение (16) в виде

$$c_{22} = c_{22}^c \exp \left(- \frac{\Delta\mu_{22}^v + \Delta w_{22}}{kT} \right). \quad (21)$$

Инкремент работы Δw_{22} того же положительного знака, что и $\Delta\mu_{22}^v$, причем обе величины растут с площадью димера. Вместе они обеспечивают быстрый спад концентрации (а, значит, вероятности его существования и времени жизни) димера в чистой воде с увеличением его площади. Отсюда и следует, что острый пик вероятности соответствует компактному димеру в положении 1 на рис. 2. Отметим, что присутствие в чисто водном растворе преимущественно димеров фталоцианинов уже давно подтверждено спектрофотометрическими исследованиями. Очевидно, это были компактные димеры.

Появление в растворе молекул ПАВ меняет картину, но, конечно, не сразу. Молекулы ПАВ садятся, как бы адсорбируясь, на гидрофобную поверхность фталоцианина, и, поскольку химический потенциал ПАВ также должен быть одним и тем же на поверхности димеров всех видов, плотность посадки (поверхностная концентрация) и степень покрытия поверхности будут для них тоже одинаковыми. Если, скажем, свободная поверхность димеров всех типов уменьшится на 30%, то все равно она будет больше там, где она и была больше. Распределение (16) будет качественно таким же, как в чистой воде, но вероят-

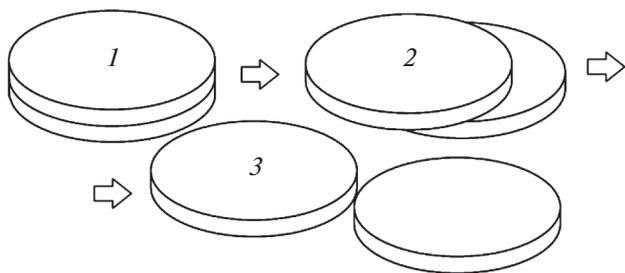


Рис. 2. Изменение степени слипания макроциклов в димеры под влиянием ПАВ.

ность компактных димеров будет уже менее выражена.

По аналогии с (7) можем написать

$$w_{22} = w_{22}^0 - un, \quad (22)$$

где w_{22}^0 относится к воде без ПАВ. Подставив (22) в (16), получаем распределение димеров фталоцианина в водном растворе ПАВ в виде

$$c_{22} = \Lambda_{22}^{-3} \exp \frac{\mu_{22} - \mu_{22}^v - w_{22}^0 + un}{kT}. \quad (23)$$

Здесь μ_{22} по-прежнему константа, хотя и с другим значением по сравнению с (20). Применяя (23) к наиболее компактному димеру (верхний индекс “с”, положение 1 на рис. 2), запишем

$$c_{22}^c = \Lambda_{22}^{-3} \exp \frac{\mu_{22} - \mu_{22}^{vc} - w_{22}^{0c} + un_c}{kT}. \quad (24)$$

Теперь, поделив (23) на (24), представим распределение димеров в присутствии ПАВ как

$$c_{22} = c_{22}^c \exp \left(-\frac{\Delta\mu_{22}^v + \Delta w_{22}^0 - u\Delta n}{kT} \right), \quad (25)$$

где $\Delta n \equiv n - n_c > 0$ (ввиду того, что число агрегации минимально для компактного димера, разность Δn всегда положительна).

Посмотрим внимательно на показатель степени экспоненты в (25). Все три величины, стоящие в числителе, пропорциональны свободной площади димера. Поэтому, говоря о конкретном димере в последовательности на рис. 2, мы говорим и обо всей последовательности в целом. Из указанных трех величин третья (связанная с присутствием ПАВ) имеет другой знак, чем две остальные. Сам этот факт открывает возможность того, что присутствие ПАВ может изменить тип распределения димеров на противоположный. Посмотрим, как это происходит. Если добавка ПАВ незначительна, то как n , так и Δn малы, и знак показателя экспоненты (минус) в (25) не меняется: мы и в присутствии ПАВ наблюдаем преобладание компактных димеров. (Заметим, что наличие

димеров фталоцианинов не только в чисто водном растворе, но и в растворах ПАВ малой концентрации было экспериментально установлено в работах [17–19].) Если же обратиться к другому крайнему случаю, когда поверхность димера полностью покрыта молекулами или ионами ПАВ (следуя методу Ленгмюра, заменяем тогда n на n_∞), то знак изменится, и мы будем иметь

$$-\Delta\mu_{22}^v - \Delta w_{22}^0 + u\Delta n_\infty > 0. \quad (26)$$

Действительно, при полном покрытии поверхности гидрофобная работа Δw_{22}^0 полностью элиминируется благодаря углеводородным хвостам молекул ПАВ. Но ведь у них есть еще полярные группы, эффект которых типично значительно сильнее $\Delta\mu_{22}^v$ (какие-то экзотические случаи мы здесь не рассматриваем). В результате условие (26) выполняется, и распределение димеров обращается: теперь компактные димеры практически исчезают, а наиболее вероятным становится положение 3 на рис. 2, что означает развал димеров и мономеризацию фталоцианина.

Граничное состояние определяется условием

$$-\Delta\mu_{22}^v - \Delta w_{22}^0 + u\Delta n(c_1^*) = 0. \quad (27)$$

Концентрацию ПАВ c_1^* , отвечающую решению уравнения (27) при заданной функции $\Delta n(c_1^*)$, можно назвать *концентрацией мономеризации фталоцианина*. В частности, при использовании уравнения Ленгмюра

$$\Delta n(c_1) = \Delta n_\infty \frac{bc_1}{1 + bc_1} \quad (28)$$

уравнение (27) для отыскания c_1^* принимает форму

$$-\Delta\mu_{22}^v - \Delta w_{22}^0 + u\Delta n_\infty \frac{bc_1^*}{1 + bc_1^*} = 0. \quad (29)$$

Существование концентрации мономеризации было предположено еще в работах [17–19]. Теперь это понятие получило строгое теоретическое обоснование.

Влияние ПАВ на концентрацию димеров фталоцианина

Выше мы рассмотрели распределение разных видов димеров. Теперь же будем рассматривать димер, как он выглядит в среднем (в наиболее вероятной форме). Используя равенство первой и третьей величин в (15), можем сказать, что закрепление химического потенциала фталоцианина в условиях агрегативного равновесия означает и постоянство химического потенциала димера μ_{22} .

Тогда, исходя из формулы (5), по аналогии с (6) имеем

$$w_{22} + kT \ln(c_{22}\Lambda_{22}^3) = C_2. \quad (30)$$

При переносе одного димера из вакуума в раствор ПАВ его поверхность, так же как и в случае мономера, в какой-то степени покрывают молекулы или ионы ПАВ. Поэтому по аналогии с (7) можем записать

$$w_{22} = w_{22}^0 - un, \quad (31)$$

где n – число прилепившихся молекул ПАВ (число агрегации). Очевидно, работа отрыва одной молекулы ПАВ u в формулах (7) и (31) одна и та же. Подстановка (31) в (30) дает

$$c_{22}\Lambda_{22}^3 = \exp\left(\frac{C_2 - w_{22}^0 + un}{kT}\right). \quad (32)$$

При $n = 0$ (т.е. в отсутствие ПАВ) формула (32) принимает вид

$$c_{22}^0\Lambda_{22}^3 = \exp\left(\frac{C_2 - w_{22}^0}{kT}\right), \quad (33)$$

а из сравнения (32) и (33) следует

$$c_{22} = c_{22}^0 \exp\left(\frac{un}{kT}\right) = c_{22}^0 \exp(\tilde{y}n), \quad (34)$$

где \tilde{y} – та же, что и в формуле (10), безразмерная (в единицах kT) работа отрыва одной молекулы ПАВ от гидрофобной поверхности фталоцианина.

Если теперь попытаться совершить переход от числа агрегации к концентрации ПАВ опять при помощи уравнения Ленгмюра (11), то в случае димеров мы сталкиваемся с рядом осложнений. Как было показано выше, структура и свободная площадь среднего димера зависят от концентрации ПАВ. При подходе с позиций теории адсорбции, где растворенный фталоцианин играет роль адсорбента по отношению к ПАВ, мы имеем уникальный случай: пока димеры существуют, реальная площадь адсорбента и число посадочных мест адсорбата (ПАВ) зависят от концентрации ПАВ в растворе. В таких условиях уравнение Ленгмюра, естественно, не работает, и необходимо построение новой теории с учетом указанной функциональной зависимости. Пока она неизвестна, нам остается рассмотреть лишь область сильно разбавленного раствора ПАВ, в котором реализуется положение 1 на рис. 2. Тогда, принимая $bc_1 \ll 1$ в уравнении Ленгмюра, приходим, по аналогии с (13), к соотношению

$$c_{22} = c_{22}^0 \exp(\tilde{y}n_\infty bc_1), \quad (35)$$

где c_{22}^0 – концентрация димеров фталоцианина в чисто водном растворе. Из соотношения (35) следует, что в разбавленном растворе ПАВ в равновесии с твердой фазой фталоцианина концентрация

димеров фталоцианина экспоненциально возрастает с содержанием ПАВ в растворе. Сам факт такого возрастания уже обнаружен экспериментально [17–19].

Мицеллы и протомицеллы ПАВ при солюбилизации фталоцианинов

Когда молекулы или ионы ПАВ заполняют всю поверхность молекулы фталоцианина в водном растворе, вся эта конструкция выглядит как прямая мицелла ПАВ с одной солюбилизированной молекулой фталоцианина. В классической коллоидной науке порядок событий при прибавлении ПАВ к раствору таков: сначала мицеллообразование, затем солюбилизация (так, например, осуществляется моющее действие детергентов). У нас же все наоборот: сначала в растворе существует частица (мономер или димер) фталоцианина, которая становится центром мицеллообразования и, обрастая молекулами или ионами ПАВ, превращается в мицеллу с солюбилизатом. Этот процесс никак не связан с обычным мицеллообразованием (в отсутствие солюбилизата) и, как уже отмечалось в [17–19], может происходить и при концентрациях ниже ККМ данного ПАВ.

Очевидно, не только мономеры фталоцианина, но и димеры, если они имеются в растворе, будут также покрываться молекулами или ионами ПАВ, образуя мицеллы еще большего размера. Поскольку димеры предшествуют мономерам, такого рода мицеллы могли бы также предшествовать обычным мицеллам с мономерами фталоцианина, и потому их можно назвать *протомицеллами* [17]. Но мы знаем, что при увеличении концентрации ПАВ в распределении димеров по формам все более преобладают димеры типа 3 на рис. 2. Они на волоске от распада на мономеры, и их время жизни чрезвычайно мало, а потому и протомицеллы являются эфемерными агрегативными структурами. Однако они занимают свою скромную нишу в равновесных распределениях, и к ним вполне применима термодинамика.

Реакции образования мицеллы (химический символ М) ПАВ (химический символ молекулы или иона ПАВ S) и протомицеллы (Р) в растворе фталоцианина можно записать как

$$M = F + n_F S, \quad (36)$$

$$P = D + n_D S, \quad (37)$$

где, напомним, F – символ мономера фталоцианина, D – символ димера, и n – число агрегации ПАВ (естественно, с различными значениями в (36) и (37), отмеченными индексами F и D). В соответствии с указанным выше правилом, условия равновесия для этих реакций суть

$$\mu_M = \mu_{21} + n_F \mu_{11}, \quad (38)$$

$$\mu_P = \mu_{22} + n_D \mu_{11}. \quad (39)$$

Напомним, что в мицеллярных системах химический потенциал ПАВ совпадает с химическим потенциалом мономеров: $\mu_{11} \equiv \mu_1$ [20–22], а для фталоцианинов $\mu_{21} \equiv \mu_2$. При закреплении химического потенциала фталоцианина μ_2 (в этих условиях проводились опыты в [17–19]) не только μ_{21} , но, согласно (15), и μ_{22} являются постоянными. Тогда из (38) и (39) получаем

$$\frac{d\mu_M}{d\mu_1} = n_F + \mu_1 \frac{dn_F}{d\mu_1}, \quad (40)$$

$$\frac{d\mu_P}{d\mu_1} = n_D + \mu_1 \frac{dn_D}{d\mu_1}. \quad (41)$$

В растворах ПАВ каждый мономер и каждый димер фталоцианина покрыт частицами ПАВ, а потому концентрация мономеров — это то же, что концентрация мицелл, а концентрация димеров — то же, что концентрация протомицелл. С распадом димеров, естественно, исчезают и протомицеллы. В предыдущих разделах мы рассмотрели, как изменяются концентрации мономеров и димеров (а, следовательно, и мицелл и протомицелл) в области концентрации ПАВ ниже ККМ и ниже концентрации мономеризации по уравнению (29). В этой области происходит формирование мицелл и протомицелл путем заполнения поверхности мономеров и димеров частицами ПАВ. Этот процесс заканчивается при более высоких концентрациях ПАВ (но все-таки ниже ККМ), и числа агрегации практически принимают предельные значения $n_F = n_{F\infty}$ и $n_D = n_{D\infty}$. При этом распределение димеров перестраивается в пользу положения 3 на рис. 2, для которого, очевидно,

$$n_{D\infty} = 2n_{F\infty}. \quad (42)$$

Подставив это равенство в (38) и (39) с учетом (15), находим

$$\mu_P = 2\mu_M. \quad (43)$$

Обращаясь теперь к соотношениям (40) и (41), видим, что условия (42) и (43) делают эти соотношения тождественными. Иными словами, соотношение (41) для димеров переходит в соотношение (40) для мономеров, которое с учетом постоянства $n_{F\infty}$ принимает вид

$$\frac{d\mu_M}{d\mu_1} = n_{F\infty}. \quad (44)$$

Очевидно, условие (42) соответствует распаду димеров на мономеры и исчезновению протомицелл при увеличении концентрации (а, значит, и химического потенциала) ПАВ. Обычные же мицеллы с солюбилизованным мономером фталоцианина остаются, и их химический потенциал

продолжает расти с концентрацией ПАВ согласно уравнению (44).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Явление мономеризации фталоцианинов в растворах ПАВ настолько интересно для коллоидной науки, что, несомненно, заслуживает создания специальной теории. Это и сделано в настоящем сообщении. Теория обосновывает целый ряд новых явлений, недавно выявленных в эксперименте [17–19]. Это, прежде всего, образование мицелл особого типа путем адсорбции ПАВ на ядре, роль которого играют мономеры и димеры фталоцианинов. Соответственно возникают мицеллы и протомицеллы ПАВ с солюбилизованными мономерами и димерами, причем их постепенное формирование (заполнение поверхности ядер молекулами или ионами ПАВ) при добавлении ПАВ к системе заканчивается еще до достижения ККМ данного ПАВ. Движущей силой такого процесса является гидрофобный эффект, и в ходе процесса концентрация протомицелл уменьшается до ничтожных значений, что и составляет суть явления мономеризации фталоцианинов (в форме мицелл с солюбилизатором, каждая из которых содержит только одну молекулу фталоцианина).

В ходе обсуждения экспериментальных данных по исследованию фталоцианинов в растворах ПАВ [17–19] было высказано предположение о существовании (по аналогии с ККМ) концентрации мономеризации, т.е. такой концентрации ПАВ, при которой происходит переход от димеров (в виде которых фталоцианины находятся в чистой воде и очень слабых растворах ПАВ) к мономерной форме существования фталоцианинов. Из теории следует, что такой физический параметр действительно есть и определяется специальным уравнением (условием (27)), сам факт наличия которого принципиально важен. Пока будут разрабатываться способы математического решения уравнения, перед экспериментаторами стоит свой вызов — нахождение надежного метода прямого определения этой величины из опыта.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00641).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Darwent J.R.* // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1980. P. 805.
2. *Daraio M.E., Aramendía P.F., San Román E.A., Braslavsky S.E.* // *Photochem. Photobiol.* 1991. V. 54. P. 367.

3. *Howe L., Zhang J.Z.* // Photochem. Photobiol. 1998. V. 67. P. 90.
4. *Li X.Y., He X., Ng A.C.H., Wu C., Ng D.K.P.* // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 2119.
5. *Chen Z.J., Li X.Y., Ngai T., Wu C., Ng D.K.P.* // Langmuir. 2001. V. 17. P. 7957.
6. *Гольдшлегер Н.Ф., Калашикова И.П., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. С. 392.
7. *Гольдшлегер Н.Ф., Черняк А.В., Калашикова И.П., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю.* // Журн. общей химии. 2012. Т. 82. С. 856.
8. *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.
9. *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.
10. *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. № 4S. С. 3.
11. *Гольдшлегер Н.Ф., Калашикова И.П., Горбунова Ю.Г., Мартынов А.Г., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. С. 38.
12. *Гольдшлегер Н.Ф., Гак В.Ю., Лапина М.А., Баулин В.Е., Ширяев А.А., Цивадзе А.Ю.* // Изв. АН. Сер. хим. 2018. № 12. С. 2205.
13. *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.
14. *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.
15. *Мовчан Т.Г., Чернядьев А.Ю., Плотникова Е.В., Цивадзе А.Ю., Баулин В.Е.* // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 750.
16. *Мовчан Т.Г., Чернядьев А.Ю., Плотникова Е.В., Цивадзе А.Ю., Баулин В.Е.* // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. С. 26.
17. *Русанов А.И., Мовчан Т.Г., Плотникова Е.В.* // ДАН. Химия. 2020. Т. 495. С. 53.
18. *Мовчан Т.Г., Русанов А.И., Плотникова Е.В.* // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. С. 75.
19. *Мовчан Т.Г., Русанов А.И., Плотникова Е.В.* // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. (в печати).
20. *Русанов А.И.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб.: Химия, 1992.
21. *Rusanov A.I.* Micellization in Surfactant Solutions. Chemistry Reviews, Vol'pin, M.E., Ed.; Vol. 22, Part 1. Reading: Harwood Academic Publishers, 1996. ISBN 90-5702-297-4.
22. *Русанов А.И., Щёкин А.К.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ, 2-е изд., доп. СПб.: Лань, 2016.
23. *Русанов А.И.* // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. С. 98.
24. *Куни Ф.М.* Статистическая физика и термодинамика. М.: Наука, 1981.
25. *Русанов А.И.* // Коллоид. журн. 2017. Т. 79. С. 613.
26. *Русанов А.И.* // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 86.

ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКИЙ МЕТОД ДЛЯ АНАЛИЗА ПРОСТРАНСТВЕННОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ ЭКСТИНКЦИИ СВЕТА И ЕЕ ИЗМЕНЕНИЯ СО ВРЕМЕНЕМ В РАЗБАВЛЕННЫХ МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЯХ

© 2021 г. Ю. Г. Соколовская^{1, *}, Н. Б. Подымова¹, А. А. Карабутов^{2, 3}

¹МГУ им. М.В. Ломоносова, физический факультет,
Ленинские горы, д. 1, стр. 2, Москва, 119991 Россия

²МГУ им. М.В. Ломоносова, Международный учебно-научный лазерный центр,
Ленинские горы, д. 1, стр. 62, Москва, 119991 Россия

³Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”,
Ленинский проспект, д. 4, Москва, 119991 Россия

*e-mail: yu.sokolovskaya@mail.ru

Поступила в редакцию 16.06.2020 г.

После доработки 24.08.2020 г.

Принята к публикации 28.08.2020 г.

Продемонстрирована возможность применения лазерного оптико-акустического метода для исследования изменения коэффициента экстинкции света в магнитных жидкостях со временем. В качестве объекта исследования были взяты разбавленные магнитные жидкости на водной основе с различной концентрацией частиц магнетита. Зависимость временной формы переднего фронта оптико-акустического сигнала, возбуждаемого в исследуемой жидкости, от ее оптических свойств позволяет измерить коэффициент экстинкции света и восстановить его пространственное распределение по глубине жидкости. Экспериментально показано, что в разбавленной магнитной жидкости величина коэффициента экстинкции света уменьшается со временем вследствие ее структурных изменений.

DOI: 10.31857/S0023291221010134

ВВЕДЕНИЕ

Магнитные (или ферромагнитные) жидкости представляют собой коллоидные системы, состоящие из частиц магнетита, несущей жидкости и стабилизатора. Эти жидкости сочетают в себе текучесть и вязкость жидкостей с магнитными свойствами твердой фазы [1, 2]. В настоящее время они находят широкое применение в различных областях науки и техники [1–13]. Уникальность их оптических и магнитных свойств используется в оптике при создании различных устройств, таких как оптические решетки, модуляторы, фильтры и затворы [3–11]. Оптические свойства магнитных жидкостей используются и при создании датчиков магнитного поля, с помощью которых можно определить неизвестное значение напряженности внешнего магнитного поля, действующего на жидкость, по изменению интенсивности прошедшего через нее света [3]. Следует отметить, что в оптических устройствах могут применяться магнитные жидкости как с концентрацией частиц магнетита порядка нескольких десятков процентов (10–30%, см., на-

пример, ссылки [5, 6]), так и с более низкой концентрацией – от долей процента до 10% [3, 4, 7–11]. Магнитные жидкости также используются для создания герметизаторов, демпферов, центробежных датчиков и датчиков углов наклона, находят применение в медицине в качестве контрастных средств для магнитно-резонансной томографии [2, 12–14]. Особенности структуры и физических свойств делают магнитные жидкости объектом многих фундаментальных и прикладных исследований.

Одной из важных проблем, связанных с производством и применением магнитных жидкостей, является проблема стабильности магнитной жидкости как коллоидной системы. Из-за наличия между частицами сил притяжения (ван-дер-ваальсовых и магнитодипольных) возможно образование агрегатов частиц в жидкости [15–17]. В случае нарушения стабильности в системе возможны структурные изменения, ведущие к зависимости ее свойств от времени. Данная проблема решается использованием стабилизаторов (поверхностно-активных веществ), создающих за-

щитную оболочку на поверхности частиц магнетита и препятствующих их слипанию благодаря стерическим силам отталкивания между этими оболочками [2]. Несмотря на это, задача получения полностью неагрегированных магнитных жидкостей имеет технические трудности [17–19]. Многочисленные эксперименты показывают, что даже в стабилизированных магнитных жидкостях помимо однодоменных одиночных частиц магнетита обычно присутствует некоторое небольшое количество микроагрегатов из малого числа частиц [15–17, 20, 21]. И, хотя при изготовлении магнитные жидкости подвергаются сепарации с целью удаления первичных агрегатов, до конца избавиться от них все равно не удастся [18]. Агрегаты в стабилизированной с помощью поверхностно-активного вещества (ПАВ) магнитной жидкости образуются из-за нарушения баланса между межчастичными силами притяжения и силами отталкивания между их защитными оболочками. Основной причиной этого является наличие дефектов защитных оболочек частиц [16]. Разбавление несущей жидкостью, наличие свободного стабилизатора также могут приводить к образованию агрегатов в магнитной жидкости [17].

Появление агрегатов в магнитных жидкостях может негативно сказываться на возможности их применения в ряде технических устройств. Так, например, нестабильность структуры магнитной жидкости и последующее образование агрегатов оказывает влияние на ее оптические свойства, что может привести к зависимости коэффициентов поглощения, рассеяния и преломления света от времени (так как количество и распределение агрегатов по размерам могут изменяться со временем). Следовательно, исследование стабильности магнитных жидкостей актуально для их применения в оптических устройствах, таких как модуляторы, фильтры и т.д. Проблема стабильности магнитных жидкостей является актуальной при их применении и в других технических сферах, а также для проверки качества получаемых магнитных жидкостей при разработке новых методов их изготовления.

Наличие связи между оптическими свойствами магнитной жидкости и ее структурой позволяет использовать различные оптические методы для характеристики структурных особенностей магнитной жидкости и динамики их изменения. Так, например, в [11, 21, 22] анализ структуры и оптических свойств магнитных жидкостей проводился путем исследования динамического и статического рассеяния света. С использованием данных методов было показано, что в магнитных жидкостях действительно имеется некоторое количество агрегатов частиц даже в отсутствие внешнего поля. Присутствие агрегатов также может оказывать влияние на магнитооптические эффекты в магнитных жидкостях, поэтому ана-

лиз поведения магнитной жидкости в магнитном поле может проводиться и другими оптическими методами, основанными на исследовании анизотропии (двулучепреломления и дихроизма), возникающей во внешнем поле [15]. В настоящей работе для исследования оптических свойств магнитных жидкостей и динамики изменения их структуры во времени предлагается использовать оптико-акустический (ОА) метод.

ОА-методы диагностики основаны на термооптическом механизме возбуждения акустических волн при поглощении импульсного или модулированного непрерывного лазерного излучения исследуемой средой (см., например, [23, 24]). Если в рассматриваемой среде происходит поглощение лазерного импульса, длительность которого много меньше времени пробега акустической волны по области тепловыделения, то профиль давления возбуждаемого ОА-сигнала будет повторять пространственное распределение источников тепла в этой среде [23, 24]. Временной профиль возбуждаемого ОА-импульса, соответствующий пространственному распределению интенсивности света в среде, будет определяться коэффициентами поглощения и рассеяния света. Анализ формы переднего фронта возбуждаемого в исследуемой жидкости ОА-сигнала позволяет измерить величину коэффициента экстинкции света и восстановить его пространственное распределение по глубине жидкости. Примеры применения ОА-метода для исследования оптических свойств некоторых коллоидных сред можно найти, например, в работах [24, 25].

Целью настоящей работы является демонстрация возможностей ОА-метода для исследования динамики изменения оптических свойств разбавленных магнитных жидкостей со временем. Для этого проводится измерение коэффициента экстинкции света в магнитных жидкостях сразу после разбавления, а затем после некоторого определенного промежутка времени. Преимущество метода заключается в том, что он позволяет измерить как средний по глубине коэффициент экстинкции света в магнитной жидкости, так и восстановить его распределение по глубине с достаточно высоким пространственным разрешением.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ЭКСТИНКЦИИ

Пусть в исследуемой жидкой среде поглощается короткий лазерный импульс, такой, что $\mu_{\text{eff}}c_0\tau_L \ll 1$ (где μ_{eff} – коэффициент экстинкции света в среде, определяемый коэффициентами поглощения и рассеяния, c_0 – скорость звука в этой среде, τ_L – длительность лазерного импульса). В рассматриваемом случае передний фронт давления ОА-сигнала $p(\tau < 0)$ повторяет пространственное распре-

деление интенсивности света в этой среде, а временной профиль сигнала будет определяться коэффициентом экстинкции света μ_{eff} [23, 24]. Время $\tau = t - z/c_0$ соответствует системе координат, бегущей со скоростью распространения акустической волны в данной среде. Подробное описание теории ОА-эффекта для поглощающих и рассеивающих сред изложено в работе [24]. При использовании схемы с прямой регистрацией ОА-сигналов в исследуемой жидкости (излучатель – лазерный пучок и приемник находятся с противоположных сторон от исследуемой среды) время $\tau = 0$ будет соответствовать моменту прихода на приемник сигнала, возбуждаемого на поверхности жидкости ($z = 0$). Временной и пространственный масштабы связаны как $z = -c_0\tau$, ось z направлена в глубину среды. Рассмотрим случай, когда исследуемая среда имеет пространственную неоднородность распределения коэффициента экстинкции. Если характерный радиус лазерного пучка a много больше глубины проникновения света в среду $z_L \approx \mu_{\text{eff}}^{-1}$, то лазерный пучок может считаться коллимированным [24]. Это позволяет ограничиться одномерной задачей термооптического возбуждения звука в жидкости и рассматривать распределение экстинкции только по ее глубине z . В таком случае имеет место зависимость $\mu_{\text{eff}}(z)$, а формула для переднего фронта ОА-сигнала может быть записана следующим образом [23, 24]:

$$p(\tau) \sim \mu_{\text{eff}}(-c_0\tau) \exp\left(-\int_0^{-c_0\tau} \mu_{\text{eff}}(\xi) d\xi\right). \quad (1)$$

Используя (1), можно определить величину коэффициента экстинкции света и восстановить его пространственное распределение $\mu_{\text{eff}}(z)$ в исследуемой жидкости:

$$\frac{\partial \ln p(\tau)}{c_0 \partial \tau} = \mu_{\text{eff}}(-c_0\tau) = \mu_{\text{eff}}(z). \quad (2)$$

Для исследования оптических свойств магнитных жидкостей в данной работе использовалась экспериментальная установка, показанная на рис. 1. ОА-сигналы возбуждались в жидкости излучением импульсного Nd:YAG-лазера с модуляцией добротности. Длина волны излучения составляла 1064 нм, характерная длительность импульса 10 нс, энергия в импульсе 10 мДж, частота повторения импульсов 10 Гц. Величина энергии лазерного импульса могла варьироваться нейтральными светофильтрами, с помощью поворотной призмы излучение направлялось на кювету с исследуемой средой. Для создания коллимированного падающего пучка с гладким распределением интенсивности света использовался стеклянный светорассеиватель, устанавливаемый над кюветой. Диаметр кюветы составлял 2 см, высота

слоя исследуемой магнитной жидкости – 5 мм. Диафрагма создает воздушный слой между рассеивателем и жидкостью для реализации акустически свободной границы. ОА-сигнал, возбуждаемый в магнитной жидкости в данном режиме, представляет собой импульс сжатия и последующий импульс разрежения, временная форма фронтов которого зависит от оптических и акустических свойств жидкости [23]. Оптическое излучение попадает в исследуемую жидкость и возбуждает в ней ОА-сигнал, который регистрируется встроенным в дно кюветы широкополосным пьезоэлектрическим приемником, изготовленным на основе поливинилиденфторидной пленки толщиной 30 мкм и имеющим рабочую полосу частот 0.1–30 МГц. Электрические сигналы с пьезоприемника передавались на цифровой двухканальный запоминающий осциллограф Tektronix с аналоговой полосой частот 200 МГц и максимальной чувствительностью 2 мВ/деление, а затем обрабатывались на персональном компьютере.

Максимальная величина коэффициента экстинкции света, которую возможно измерить с использованием предлагаемой методики, зависит от длительности лазерного импульса τ_L . Оценка максимальной величины μ_{eff} проводится на основе результатов детально описанной в [23, 26] теории термооптического возбуждения звука в жидкостях с низкой теплопроводностью при произвольной длительности лазерного импульса. Анализ изменения формы фронта ОА-сигнала при увеличении параметра $\mu_{\text{eff}}c_0\tau_L$ позволяет сделать вывод, что для измерения коэффициента экстинкции в жидкости необходимо выполнение условия $\mu_{\text{eff}} < 0.5/c_0\tau_L$ [23, 26]. Для малых значений μ_{eff} ограничения возникают из-за сильного падения амплитуды регистрируемого сигнала, близкой к уровню шумов, а также из-за дифракции низкочастотных компонент спектра акустического сигнала. Для жидкостей с $c_0 \approx 1400$ м/с при $\tau_L = 10$ нс диапазон измеряемых значений коэффициента экстинкции составляет 5–350 см⁻¹.

ИССЛЕДУЕМЫЕ ЖИДКОСТИ

Магнитные жидкости состоят из диспергированных в несущей среде однодоменных магнитных частиц нанометрового размера (5–20 нм), покрытых ПАВ, необходимым для стабилизации дисперсной системы [17, 18, 21]. В качестве стабилизатора чаще всего используются жирные кислоты: олеиновая, линолевая или стеариновая. В магнитных жидкостях, стабилизированных олеиновой кислотой, основной причиной образования микроскопических агрегатов наночастиц являются дефекты защитных оболочек [16]. В таком случае могут образовываться как сферические

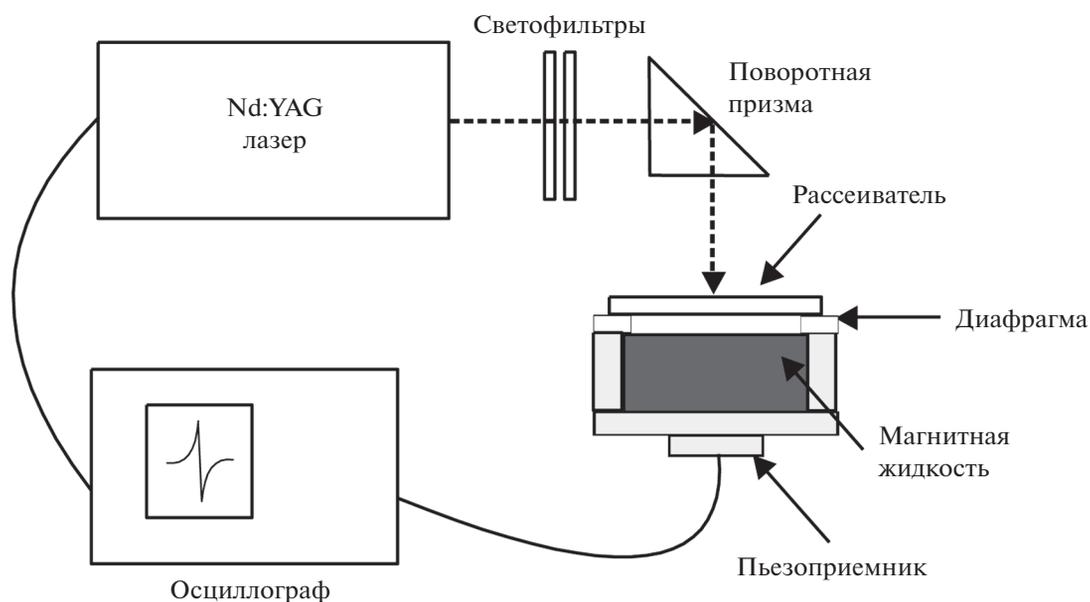


Рис. 1. Схема экспериментальной установки (пояснения в тексте).

микроагрегаты, так и короткие цепочки (из 2–3 частиц) [16, 17]. Характерные размеры агрегатов определяются количеством дефектов и их распределением по поверхности частиц. Стабильность магнитной жидкости, как уже было сказано, обусловлена балансом сил притяжения и отталкивания между частицами и зависит от соотношения магнетита, ПАВ и несущей жидкости. При разбавлении это соотношение изменяется, поэтому в разбавленной магнитной жидкости количество агрегатов увеличивается по сравнению с неразбавленной. Кроме того, в разбавленных магнитных жидкостях возможна десорбция ПАВ с поверхностей частиц, вследствие чего увеличивается вероятность их слипания (т.е. увеличивается число дефектов защитных оболочек) [16, 27]. Наличие свободного ПАВ также может влиять на процесс агрегации частиц [17]. В отличие от случая неразбавленных стабилизированных магнитных жидкостей, в процессе разбавления могут появляться цепочечные, а также квазисферические агрегаты из более чем 3-х частиц. Таким образом, разбавление магнитной жидкости приводит к нарушению ее стабильности и образованию агрегатов частиц (в дополнение к тем, которые образовались в процессе производства). Распределение агрегатов по размерам и их количество в разбавленной магнитной жидкости может изменяться со временем [21].

Исходя из сказанного выше, для демонстрации возможности исследования изменения оптических свойств магнитной жидкости вследствие утраты стабильности в качестве примера можно взять разбавленную жидкость. В настоящей работе были исследованы магнитные жидкости на ос-

нове воды с различной объемной концентрацией n частиц магнетита (Fe_3O_4). Концентрация частиц варьировалась путем разбавления исходной магнитной жидкости дополнительным количеством несущей жидкости. Для проведения экспериментов были получены две группы образцов магнитных жидкостей – с более высоким содержанием магнетита и с более низким. Процентный состав компонентов в исследуемых магнитных жидкостях приведен в табл. 1. В первую группу входят жидкости с n частиц магнетита от 3.15 до 4.2%, во вторую – с n от 0.35 до 1.4%. Под объемной концентрацией олеиновой кислоты в случае неразбавленной магнитной жидкости подразумевается объемная доля ПАВ, адсорбированного на частицах, а для исследуемых разбавленных жидкостей (см. табл. 1) – общее количество стабилизатора, адсорбированного на частицах и свободного (при разбавлении вследствие десорбции часть олеиновой кислоты может переходить в свободное состояние). Диапазон концентраций выбирался исходя из возможностей применения таких магнитных жидкостей в оптических устройствах [3, 4, 7–9, 11], а также с учетом ограничений, накладываемых методом при данных условиях экспериментов. Для измерения коэффициента экстинкции света по предложенной методике, как было сказано выше, необходимо, чтобы имело место неравенство $\mu_{\text{eff}}c_0\tau_L < 0.5$; для исследуемых концентраций при $\tau_L = 10$ нс данное условие выполняется. Следует отметить, что при использовании лазера с длительностью импульса 10 нс восстановление распределения оптических свойств по предлагаемой методике можно проводить до величины μ_{eff}

Таблица 1. Состав исследованных магнитных жидкостей

Магнитные жидкости	Номер образца	Несущая жидкость, %	Fe ₃ O ₄ , %	Стабилизатор (олеиновая кислота), %
Группа 1 (более высокая концентрация магнетита)	1	94	4.2	1.8
	2	94.5	3.85	1.65
	3	95	3.5	1.5
	4	95.5	3.15	1.35
Группа 2 (более низкая концентрация магнетита)	5	98	1.4	0.6
	6	98.5	1.05	0.45
	7	99	0.7	0.3
	8	99.5	0.35	0.15

$= 350 \text{ см}^{-1}$, что соответствует концентрации частиц магнетита $n \approx 7\%$. Для изучения жидкостей с концентрацией магнетита порядка десятков процентов необходимо использовать лазер с более короткими импульсами.

При взаимодействии лазерного излучения (на используемой длине волны 1064 нм) с исследуемой магнитной жидкостью в ней одновременно будет происходить поглощение и рассеяние света частицами магнетита. Рассеянный свет также дополнительно поглощается этими частицами. Кроме того, некоторое поглощение света имеет место и в несущей жидкости. Таким образом, форма возбуждаемого в магнитной жидкости ОА-сигнала определяется коэффициентом экстинкции света и зависит от суммарного поглощения падающего и рассеянного излучений. Для последующего восстановления пространственного распределения μ_{eff} возбуждаемый в жидкости ОА-сигнал усреднялся по 128 реализациям, время эксперимента с каждым образцом составляло менее минуты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пример зарегистрированного в магнитной жидкости ОА-сигнала показан на рис. 2а. Время по оси абсцисс соответствует $\tau = t - z/c_0$ (см. выше). Переход от временного представления к координатному осуществляется через соотношение $z = -c_0\tau$ (где z соответствует глубине зондирования исследуемой среды). Передний фронт ОА-сигнала в координатном представлении показан на рис. 2б.

Максимально возможная глубина зондирования z_{max} при исследовании магнитной жидкости зависит от величины коэффициента экстинкции света и динамического диапазона D системы регистрации акустических сигналов. Динамический диапазон применяемой в данной работе системы позволяет измерять экстинкцию света в приповерхностном слое жидкости до глубины

$z_{\text{max}} \approx 3\mu_{\text{eff}}^{-1}$. Таким образом, для исследуемого образца магнитной жидкости с минимальной концентрацией z_{max} достигает 1700–3000 мкм (в зависимости от изменения величины μ_{eff} со временем), а для образца с максимальной концентрацией –

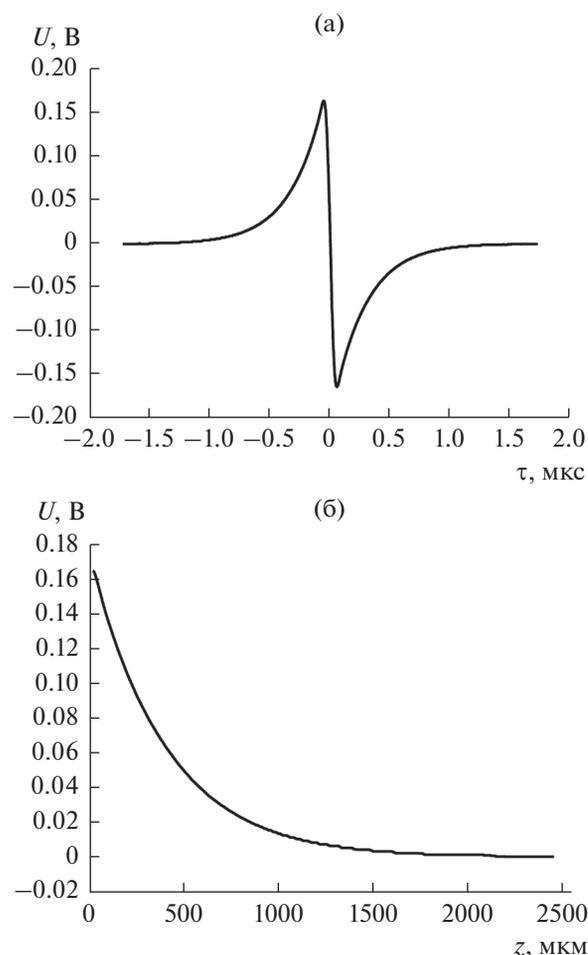


Рис. 2. Временной профиль зарегистрированного в магнитной жидкости ОА-сигнала (а) и передний фронт этого сигнала в координатном представлении (б).

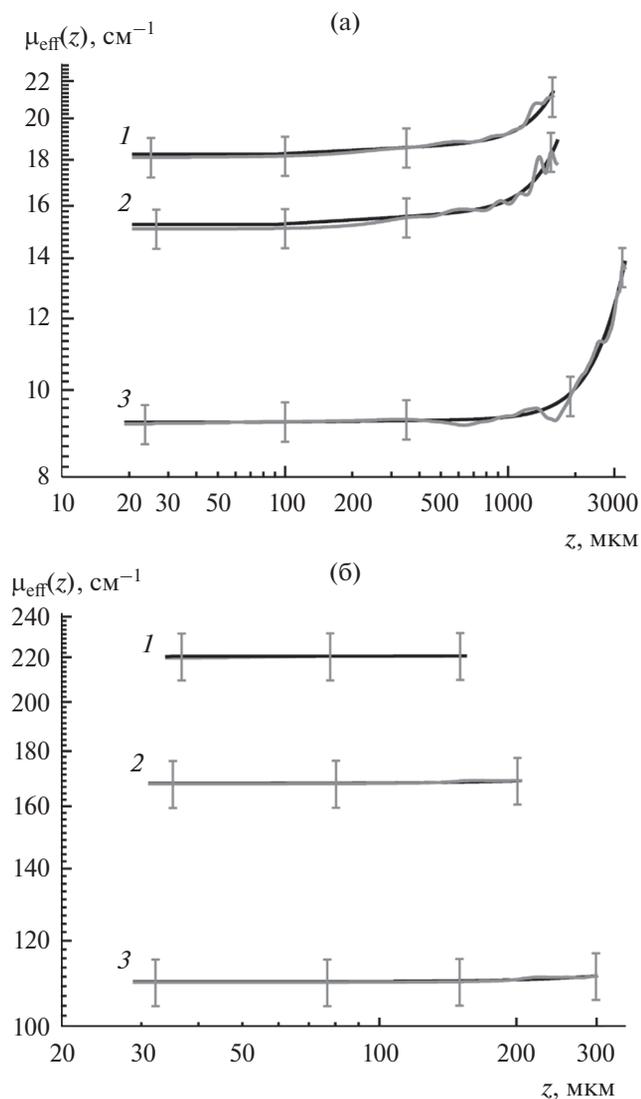


Рис. 3. Распределения коэффициента экстинкции света по глубине магнитных жидкостей с $n = 0.35\%$ (а) и $n = 4.2\%$ (б): 1 – исходная жидкость сразу после разбавления, 2 – через 7 дней, 3 – через 30 дней.

150–300 мкм. Минимальная глубина для восстановления распределения μ_{eff} будет также зависеть от его величины и соответственно концентрации исследуемой магнитной жидкости. Это связано с тем, что величина $\mu_{\text{eff}}c_0\tau_L$ оказывает влияние на форму возбуждаемого в среде ОА-сигнала, и ее увеличение выражается в появлении сглаженности вершины сигнала [23, 26]. Для малых глубин зондирования возникает изменение формы фронта, не связанное с реальной неоднородностью коэффициента экстинкции. Таким образом, проводить процедуру восстановления распределения коэффициента μ_{eff} по формуле (2) следует только на том участке фронта, где нет влияния этой сглаженности.

Восстановление пространственного распределения коэффициента экстинкции света по глубине исследуемой магнитной жидкости $\mu_{\text{eff}}(z)$ проводилось с использованием формулы (2), расчет производных осуществлялся с помощью стандартных программных средств. Восстановленные зависимости $\mu_{\text{eff}}(z)$ для магнитных жидкостей с наименьшей ($n = 0.35\%$) и наибольшей ($n = 4.2\%$) концентрацией частиц показаны на рис. 3. Кривые 1–3 на рис. 3 соответствуют различным моментам времени после разбавления. Ошибки измерения μ_{eff} определяются точностью метода расчета производной и точностью измерения скорости звука и составляют около 5%. Отметим, что на данных распределениях отдельные поглощающие свет частицы магнетита не будут различимы, а видно лишь неоднородность распределения коэффициента экстинкции, вызванную совокупным действием неравномерно распределенных поглощающих частиц. Это связано с тем, что время релаксации температуры светопоглощающих частиц $\tau_p = R_p^2/4\chi_p$ и время релаксации напряжений в среде τ_a гораздо меньше длительности лазерного импульса (для разрешения сигналов от отдельных частиц необходимо, чтобы τ_p и $\tau_a = d/2c_0$ были больше или равны длительности лазерного импульса).

Из рис. 3а следует, что для магнитной жидкости с $n = 0.35\%$ наблюдается некоторое возрастание коэффициента экстинкции света с глубиной, превышающее погрешность измерений. Величина относительного изменения коэффициента экстинкции в данном диапазоне глубин $\Delta\mu_{\text{eff}} = (\mu_{\text{eff}}^{\text{max}} - \mu_{\text{eff}}^{\text{min}})/\mu_{\text{eff}}^{\text{max}}$ является функцией времени. Для исходного состояния магнитной жидкости (сразу после разбавления) при $n = 0.35\%$ (рис. 3а) $\Delta\mu_{\text{eff}}$ составляет 16%, через 7 дней $\Delta\mu_{\text{eff}}$ увеличивается до 19%, а через 30 дней – до 33%. Подобное увеличение $\Delta\mu_{\text{eff}}$, хотя и в меньшей степени, наблюдается и для других малых концентраций $n = 0.7, 1.5$ и 1.4% . В то же время для образца с исходной концентрацией $n = 4.2\%$, вне зависимости от времени, прошедшего после разбавления, $\mu_{\text{eff}}(z) = \text{const}$ в доступном для измерений диапазоне глубин с учетом погрешностей эксперимента. Для других магнитных жидкостей из группы более концентрированных ($n = 3.15, 3.5$ и 3.85%) в пределах погрешностей измерения также $\mu_{\text{eff}}(z) \approx \text{const}$. Таким образом, в магнитных жидкостях из группы с меньшей концентрацией частиц Fe_3O_4 в исследуемом диапазоне глубин наблюдается некоторое изменение коэффициента экстинкции света с глубиной. Это, по-видимому, связано с особенностями изменения структуры жидкости при разбавлении и с последующей агрегацией частиц.

На рис. 4 показаны зависимости среднего коэффициента экстинкции света (μ_{eff}) от исходной концентрации магнитных жидкостей сразу после их разбавления, через 7 сут и через 30 сут (величина $\langle \mu_{\text{eff}} \rangle$ соответствует среднему коэффициенту экстинкции по данной глубине зондирования). Из полученных данных следует, что через 7 сут величина коэффициента экстинкции уменьшается на 18–23% относительно начальной (в зависимости от концентрации), а через 30 сут — на 50%. При этом небольшое уменьшение коэффициента экстинкции света, не сильно превышающее ошибку измерения, регистрируется уже на следующие сутки после разбавления.

Обнаруженное уменьшение величины коэффициента экстинкции света со временем является следствием структурных изменений, происходящих в разбавленной магнитной жидкости. Разбавление магнитной жидкости дополнительным количеством несущей жидкости приводит к нарушению ее стабильности и возникновению агрегатов частиц, причем распределение этих агрегатов по размерам неустойчиво и может изменяться со временем, что приводит к изменению оптических свойств образца. Характер установления распределения агрегатов по размерам зависит от исходных характеристик магнитной жидкости [21].

Следует отметить, что изменение коэффициента экстинкции света и его пространственного распределения со временем может быть следствием не только образования агрегатов частиц, но и седиментации агрегатов и частиц. В данной работе влияние седиментации частиц и агрегатов предполагается слабым относительно влияния агрегации. Для уменьшения влияния седиментации на пространственное распределение частиц (и, как следствие, на распределение коэффициента экстинкции) жидкость не оставляли в ячейке на нескольких дней до следующего измерения, а удаляли и затем помещали в ячейку заново, предварительно тщательно перемешав. Как было сказано выше, время проведения эксперимента с каждым помещенным в ОА-ячейку образцом магнитной жидкости составляло менее минуты. За данное время изменения пространственного распределения коэффициента экстинкции отмечено не было, что говорит о том, что какой-либо заметной седиментации за это время не происходит.

Таким образом, проведенное исследование разбавленных магнитных жидкостей на водной основе демонстрирует изменение коэффициента экстинкции света и его пространственного распределения со временем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе продемонстрировано использование лазерного оптико-акустического

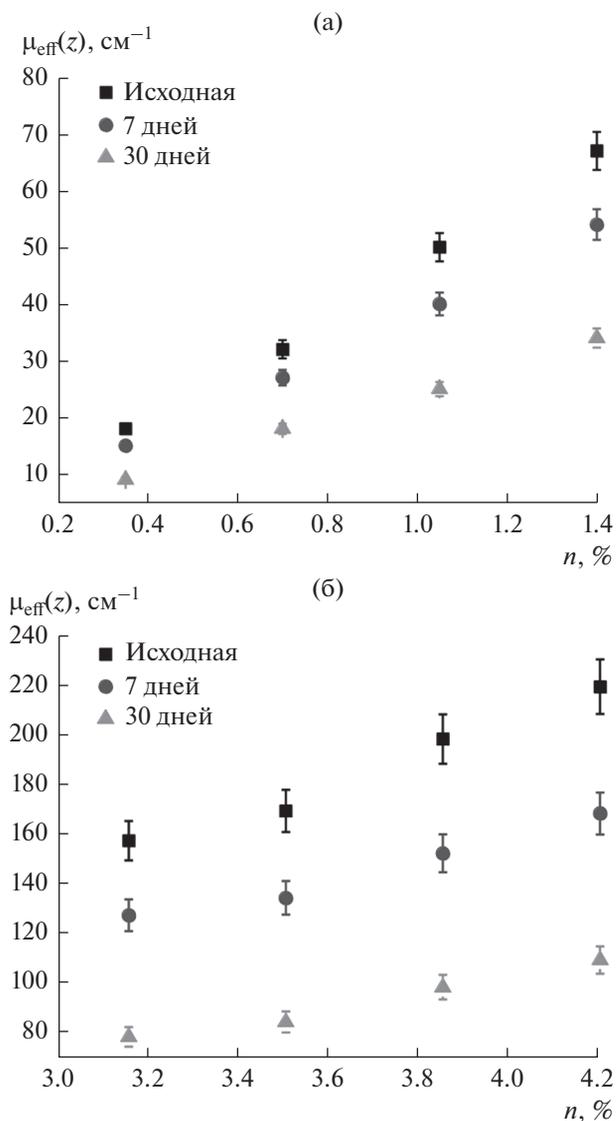


Рис. 4. Изменения во времени среднего по глубине коэффициента экстинкции света магнитных жидкостей с концентрациями $n = 0.35\text{--}1.4\%$ (а) и $n = 3.15\text{--}4.2\%$ (б) после их разбавления.

метода для наблюдения изменения коэффициента экстинкции света в нестабильных магнитных жидкостях со временем. Для нарушения стабильности исходных магнитных жидкостей они были дополнительно разбавлены несущей жидкостью. Проведено восстановление пространственного распределения коэффициента экстинкции света по глубине исследуемой магнитной жидкости с достаточно высоким пространственным разрешением. Показано, что через 7 сут после разбавления коэффициент экстинкции света уменьшается примерно на 20%, а через 30 сут его величина уменьшается в два раза. При этом структурные изменения в магнитной жидкости, вызывающие деградацию ее оптических свойств,

начинает проявляться уже через 1–2 сут после разбавления жидкости.

Предлагаемый ОА-метод, во-первых, может быть использован для исследования оптических свойств магнитных жидкостей и их пространственного распределения по глубине при разработке оптических устройств на их основе. Во-вторых, данным методом можно оценивать стабильность магнитных жидкостей, получаемых по новым технологиям, и магнитных жидкостей с новым типом стабилизатора или несущей жидкости. Это позволит судить о возможности применения таких магнитных жидкостей в оптических устройствах. Наконец, ОА-метод может быть использован для анализа изменения оптических свойств магнитных жидкостей во внешних электромагнитных полях. Также возможно применение описанного ОА-метода для анализа оптических свойств и структуры других коллоидных систем, в том числе биологических.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Odenbach S.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 1993. V. 46. P. 263.
2. *Такетоми С., Тикадзуми С.* Магнитные жидкости. М.: Мир, 1993.
3. *Ji H., Pu S., Wang X., Yu G.* // *Optics Commun.* 2012. V. 285. P. 4435.
4. *Zhao Y., Zhang Y., Lv R., Wang Q.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2011. V. 323. P. 2987.
5. *Hong H.E., Hong C.-J., Yang H.C.* // *J. Phys. Chem. Solids.* 2001. V. 62. P. 1749.
6. *Hong C.-Yi.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 1999. V. 201. P. 178.
7. *Hong H.E., Yang S.Y., Tse W.S., Yang H.C., Luo W., Hong C.-Yi.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2002. V. 252. P. 104.
8. *Luo Ya., Lei X., Shi F., Peng B.* // *Optik.* 2018. V. 174. P. 252.
9. *Ying Yu., Xu K., Si G.* // *Optik.* 2020. V. 200. 163561.
10. *Jin J., Jing D.* // *Solar Energy.* 2017. V. 155. P. 51.
11. *Mohapatra D.K., Philip J.* // *Opt. Mater.* 2018. V. 76. P. 97.
12. *Nakatsuka K.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 1993. V. 122. P. 387.
13. *Lagutkina D.Yu., Saikin M.S.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2017. V. 431. P. 149.
14. *Пшеничников А.Ф., Лебедев А.В., Радионов А.В., Ефремов Д.В.* // *Коллоид. журн.* 2015. Т. 77. С. 207.
15. *Chikazumi S., Taketomi S., Ukita M., Mizukami M., Miyajima H., Setogawa M., Kurinara Y.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 1987. V. 65. P. 245.
16. *Ляхтина Е.В., Пшеничников А.Ф.* // *Коллоид. журн.* 2006. Т. 68. С. 327.
17. *Ляхтина Е.В., Пшеничников А.Ф.* // *Коллоид. журн.* 2010. Т. 72. С. 231.
18. *Зубарев А.Ю.* // *Коллоид. журн.* 2012. Т. 74. С. 731.
19. *Шуленина А.В., Авдеев М.В., Беседин С.П., Волков В.В., Хойду А., Томбац Е., Аксенов В.Л.* // *Кристаллография.* 2012. Т. 57. С. 94.
20. *Ерин К.В.* // *Коллоид. журн.* 2010. Т. 72. С. 481.
21. *Ерин К.В.* // *Коллоид. журн.* 2017. Т. 79. С. 32.
22. *Ерин К.В.* // *Оптика и спектроскопия.* 2016. Т. 120. С. 333.
23. *Гусев В.Э., Карабутов А.А.* Лазерная оптоакустика. М.: Наука, 1991.
24. *Карабутов А.А., Пеливанов И.М., Подымова Н.Б., Скипетров С.Е.* // *Квантовая электроника.* 1999. Т. 29. С. 215.
25. *Пеливанов И.М., Белов С.А., Соломатин В.С., Хохлова Т.Д., Карабутов А.А.* // *Квантовая электроника.* 2006. Т. 36. С. 1089.
26. *Бурмистрова Л.В., Карабутов А.А., Портнягин А.И., Руденко О.В., Черепецкая Е.Б.* // *Акуст. журн.* 1978. Т. 24. С. 655.
27. *Болотов А.Н., Новиков В.В., Новикова О.О.* // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. № 4. С. 75.

УДК 541.182

МОДИФИКАЦИЯ МУЛЬТИЛИПОСОМАЛЬНЫХ НАНОКОНТЕЙНЕРОВ АЛЬБУМИНОМ КАК СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ИХ УСТОЙЧИВОСТИ К ФЕРМЕНТАТИВНОМУ ГИДРОЛИЗУ

© 2021 г. А. В. Сыбачин¹, *, Д. А. Степанова^{1,2}

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

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, Ленинские горы, 1–73, Москва, Россия

*e-mail: sybatchin@mail.ru

Поступила в редакцию 14.10.2020 г.

После доработки 07.11.2020 г.

Принята к публикации 10.11.2020 г.

Изучено влияние фермента — липазы поджелудочной железы на анионные липосомы, загруженные доксорубицином, на их комплексы со сферическими поликатионными щетками и на тройные комплексы со щетками и бычьим сывороточным альбумином. Методом флуоресцентной спектроскопии исследована двухступенчатая кинетика ферментативного нарушения целостности мембран липосом, заполненных доксорубицином. Для всех обработанных ферментом образцов обнаружен индукционный период, составляющий 120 мин: время, в течение которого нет какого-либо серьезного повреждения мембран липосом. Затем наблюдается быстрое высвобождение инкапсулированного доксорубицина. Также обнаружено, что ферментативный гидролиз липосом и гидролиз бинарных комплексов щетки/липосомы протекает с одинаковой скоростью, в то время как для тройных комплексов наблюдалась достаточно длительная сопротивляемость к нарушению целостности липосом. Высказано предположение о роли альбумина как стерически экранирующего агента, затрудняющего ферментативный гидролиз липосом в мультилипосомальных комплексах.

DOI: 10.31857/S0023291221020117

ВВЕДЕНИЕ

Инкапсулирование лекарств — один из самых популярных способов повышения их эффективности. Различные типы носителей — полимеры, мицеллы, циклодекстрины, эмульсии — могут использоваться для увеличения растворимости лекарств, увеличения времени циркуляции, защиты от гидролиза и т.д. [1–4]. Липосомы представляют собой класс биосовместимых наноконтейнеров, способных инкапсулировать гидрофильные вещества во внутренней водной полости двухслойной липидной везикулы [5]. Липосомы могут использоваться как в качестве индивидуальных наноносителей, так и в качестве составной части сложных мультилипосомальных систем [6, 7]. Поскольку липосомы состоят из липидов, они могут подвергаться ферментативному гидролизу липазами, присутствующими в организме [8]. В целом липазы представлены в пищеварительной системе человеческого организма [9], однако высокая концентрация липаз была также зарегистрирована в некоторых областях опухолевых воспалений — например, фосфолипаза А2 содей-

ствует развитию воспалительного процесса у млекопитающих, способствуя образованию жирных кислот, включая арахидоновую кислоту. Затем арахидоновая кислота перерабатывается с образованием продуктов, индуцирующих воспалительные процессы, а также тромбоз. Считается, что избыточный уровень фосфолипазы А2 способствует возникновению ряда воспалительных заболеваний, и было показано, что он способствует воспалению сосудов, коррелирующему с инфарктами при ишемической болезни сердца и острым коронарном синдроме [10]. Таким образом, липосомальные контейнеры, специально предназначенные для лечения рака, могут подвергаться нежелательному разрушающему действию этих ферментов, гидролизующих сложноэфирные связи в липидах и, как результат, нарушающих целостность липосомальной мембраны, что приводит к нежелательному высвобождению инкапсулированного вещества из наноконтейнера.

Комплексообразование липосом с полиэлектролитами — перспективная стратегия защиты липидов от действия липазы [11]. Считается, что полиэлектролиты образуют барьерный слой меж-

ду липидами и ферментами. Эффективность стерической изоляции липосомальной мембраны макромолекулами от гидролизующих ферментов была отмечена J. Nan и соавторами [12]. Однако авторы [13] продемонстрировали, что модификация липидного монослоя дидеканоилглицерина хитозаном не придает поверхности защитных свойств по отношению к липазе поджелудочной железы. Более того, комплексы полиэлектролит–липосомы имеют множество вариаций пространственного расположения макромолекул и везикул в зависимости от природы полимеров, их архитектуры, размера и т.д. [14–18]. Таким образом, для структурированных комплексов “ядро–оболочка”, в которых липосомы образуют внешний слой вокруг частиц полиэлектролит–ядро, можно ожидать ослабления или полной потери защитного действия полимера от ферментативного гидролиза.

В данной работе анализируется поведение мультилипосомальных контейнеров в биологических жидкостях, действие гидролитического фермента – липазы – на липосомы в комплексе анионные липосомы–сферическая поликаатионная щетка (СПЩ) и перспективы их практического использования в качестве контейнеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

СПЩ были предоставлены проф. Баллауффом и представляли собой частицы полистирола размером 85 нм с привитыми катионными цепями гидрохлорида полиаминоэтилметакрилата со средней степенью полимеризации (n) 695 и средним расстоянием между цепями 5.8 нм [19]; среднее количество цепей на щетку (N) равно 675. Концентрация СПЩ определялась титрованием раствором полистиролсульфоната натрия и выражена в молях протонированных аминогрупп на литр, [СПЩ⁺].

Были использованы липиды производства Avanti Polar Lipids: электронейтральный диолеилфосфатидилхолин (ДОФХ) и анионный пальмитоилолеилфосфатидилсерин (ПОПС). Также использовались бычий сывороточный альбумин (БСА), Липаза II из поджелудочной железы свиньи (Seriva), доксорубицина гидрохлорид (Докс) (Teva).

Структура липидов, Докс и СПЩ показана на рис. 1.

Малые моноламеллярные липосомы получали с помощью ультразвуковой обработки [20]. Взвешенные количества ДОФХ и ПОПС растворяли в смеси метанол/хлороформ так, чтобы молярная доля анионного липида [ПОПС]/([ДОФХ] + [ПОПС]) составляла 0.3. Затем органический растворитель упаривали на вакуумном роторном испарителе

Laborota. Полученную тонкую липидную пленку диспергировали в 0.01 М буфере Трис/NaCl с pH 7.0 и концентрацией NaCl 0.15 М. Свежеприготовленную суспензию подвергали обработке ультразвуком на аппарате Cole-Parmer CP-750 в течение двух 5-минутных циклов. Пыль с титанового наконечника отделяли от приготовленных липосом центрифугированием на центрифуге Eppendorf Mini-spin со скоростью 10000 об./мин в течение 5 мин. Средний размер липосом находился в интервале 40–60 нм, их средняя электрофоретическая подвижность (ЭФП) составляла -3.2 ± 0.3 (мкм/с)/(В/см). Образцы использовались в течение суток после приготовления.

Малые моноламеллярные липосомы ПОПС/ДОФХ с молярной долей анионного липида $v = \frac{[\text{ПОПС}]}{([\text{ПОПС}] + [\text{ДОФХ}])} = 0.3$, содержащие флуоресцентный краситель Докс, получали по той же методике, за исключением того, что для диспергирования липидной пленки использовали ацетатный буфер с pH 4 [20]. Для замены внешнего раствора полученные липосомы пропускали через колонку с сефарозой CL4B, уравновешенную Трис-буфером (pH 7). Впоследствии к суспензии липосом добавляли раствор Докс, при этом происходила инкапсуляция красителя, вызванная градиентом pH. За процессом следили с помощью флуоресцентной спектроскопии. Эффективность загрузки составила 99%.

Во всех экспериментах использовался Трис-буфер с 0.15 М NaCl.

Методы исследования

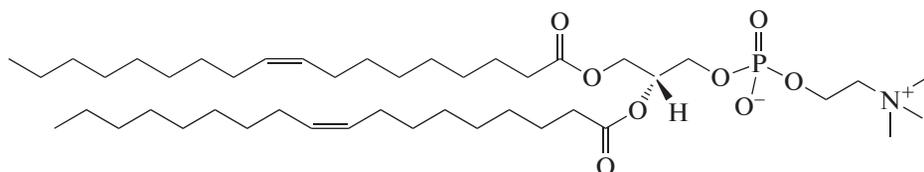
Гидродинамический диаметр частиц в суспензии определяли методом динамического рассеяния света на приборе Brookhaven Zeta Plus при фиксированном угле измерения (90°) в терморегулируемой ячейке.

ЭФП молекул в растворах и частиц в суспензиях определяли также при помощи анализатора Brookhaven Zeta Plus в термостатируемой ячейке.

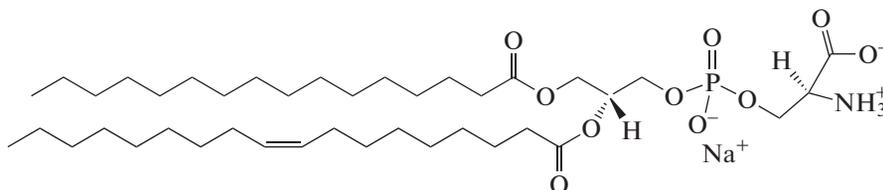
Интенсивность флуоресценции измеряли на флуориметре F-4000 (Hitachi) в суспензии флуоресцентно-меченных липосом при $\lambda_{\text{em}} = 591$ нм ($\lambda_{\text{ex}} = 530$ нм).

Концентрацию БСА измеряли на спектрофотометре Hitachi UV-mini 1240 при длине волны 280 нм, принимая коэффициент экстинкции равным 40700 моль/(см л), определенным по калибровочной кривой.

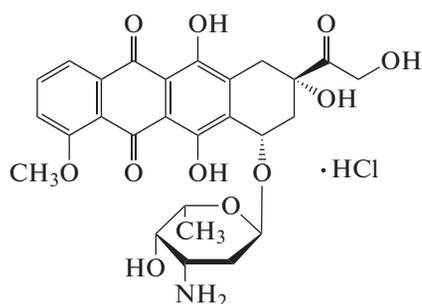
Отделение несвязанного БСА от комплексов производили с помощью центрифуги Eppendorf 5430 (15000 об./мин, 10 мин) с использованием центрифужных пробирок с фильтрующим дном с порами 100 нм.



Диолеилфосфатидилхолин (ДОФХ)



Пальмитоилолеилфосфатидилсерин (ПОПС)



Доксорубицина гидрохлорид (Докс)

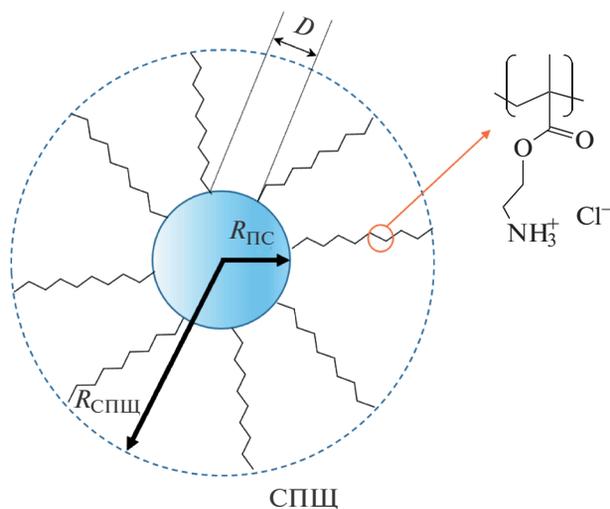


Рис. 1. Структура использованных реагентов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Насыщенные бинарные комплексы СПЩ–липосомы получали прямым смешиванием суспензий СПЩ и липосом в буфере Трис/NaCl с рН 7, как описано ранее [21]. Для суспензии шток с $[СПЩ^+] = 0.00014$ осново-моль/л концентрация липосом составила 0.65 мг/мл.

Влияние фермента на целостность липосом исследовали методом флуоресцентной спектроскопии. Сначала гидролиз, индуцированный липазой, был изучен для отдельных липосом. Зависимости относительной флуоресценции липосом с включенным флуоресцентным красителем Докс от времени инкубации представлены на рис. 2.

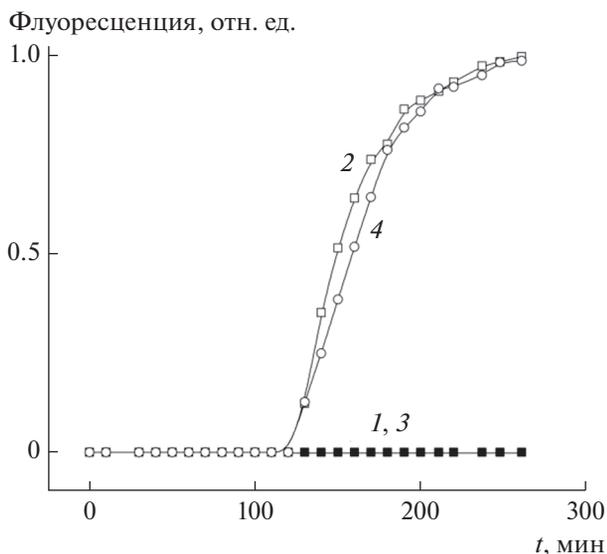


Рис. 2. Зависимости интенсивности флуоресценции Докс от времени в суспензиях липосом (1, 2) и в бинарных системах СПЩ–липосом (3, 4) без фермента (1, 3) и в присутствии липазы (2, 4). Концентрация поликатиона $[СПЩ^+] = 1.4 \times 10^{-4}$ осново-моль/л, концентрация липосом 0.65 мг/мл, концентрация липазы 0.1 мг/мл.

Для суспензии липосом, содержащих Докс в концентрации самотушения, интенсивность относительной флуоресценции не изменялась, по крайней мере, в течение 4 ч (кривая 1 на рис. 2). Это свидетельствует о сохранении целостности липидной мембраны [22]. Добавление липазы типа II из поджелудочной железы свиньи к суспензии липосом приводит к двухэтапному процессу, представленному на рис. 2 кривой 2. В течение 120 мин после добавления липазы никакого изменения флуоресценции не было обнаружено. Затем наблюдалось быстрое увеличение флуоресценции, указывающее на повреждение липосом и выход флуоресцентного красителя во внешний раствор. Полное высвобождение Докс было обнаружено спустя 260 мин инкубации. Индукционный период на кривых 2 и 4 можно приписать времени, которое необходимо ферменту для взаимодействия с липидной мембраной и образования эффективного для гидролиза комплекса фермент–субстрат с липидами. Особенно ярко этот процесс выражен для липосом, поверхность которых в значительной степени модифицирована наночастицами кремния [23]. Однако в ряде работ отмечено, что хотя накопление продуктов гидролиза липидов — жирных кислот начинается практически сразу же после добавления фермента, частичный гидролиз не приводил к образованию дефектов мембраны, достаточных для вытекания красителя. При этом индукционный период мог составлять от нескольких секунд до несколь-

ких часов [24]. Продолжительность индукционного периода, предшествующего формированию дефектов в липосомальной мембране, способствующих выходу инкапсулированного соединения, определяется в первую очередь природой липидов — длиной “хвостов”, формой и плотностью упаковки их молекул, наличием липидных доменов, а также дефектных областей в монослое липидов [25]. В то же время авторы [23] наблюдали для липосом с модифицированной поверхностью индукционный период ферментативного гидролиза, который не сопровождался накоплением продуктов гидролиза. О длительном неразрушающем бислой гидролизе липосом сообщают Т. Rades с коллегами [26]. В течение 60 мин липосомы, состоящие из соевого лецитина или гидратированного яичного лецитина, сохраняли размер, в то время как накопление продуктов гидролиза начиналось сразу после начала липолиза. Также Mouritsen и соавт. [24] предполагают, что в присутствии фермента повышение скорости высвобождения инкапсулированных в липосомы гидрофильных веществ после индукционного периода вызвано накоплением продуктов гидролиза и образованием в мембранах дефектов вследствие первоначального действия фермента. На сегодняшний день в литературе нет подробного обзора гидролиза малых моноламеллярных липосом смешанного состава, вызываемого действием липазы. Обычно отмечают, что дестабилизация бислоя происходит с момента начала взаимодействия липаза–липосомы [27, 28], вызывая в дальнейшем взрывной рост формирующихся дефектов в бислой. Однако сообщалось о случаях, когда гидролиз происходил во внешнем монослое липосом, не нарушая целостности липосом [29].

Образец липазы имел общее отрицательное значение ЭФП, равное -1.1 ± 0.1 (мкм/с)/(В/см) в Трис-буфере с pH 7 без NaCl. Таким образом, можно было ожидать конкурентного связывания липазы и липосом с катионными цепями СПЩ. Средний гидродинамический диаметр липазы составил 65 нм. Поэтому, с учетом несферической формы молекул фермента, он мог проникать в верхний слой поликатионных цепей щеток.

Бинарные насыщенные комплексы СПЩ–липосомы продемонстрировали сохранение целостности в отсутствие липазы, по крайней мере, в течение 260 мин (рис. 2, кривая 3). При добавлении фермента к суспензии бинарных комплексов наблюдалась временная зависимость высвобождения Докс аналогичная временной зависимости высвобождения этого флуорофора для смеси свободных липосом/липаза (рис. 2, кривая 4). Установлено, что индукционный период составлял 120 мин, а полное высвобождение красителя имело место за 260 мин инкубации. Таким образом, кулоновского взаимодействия между СПЩ и липазой в буфере Трис/NaCl недостаточно, и

взаимодействие липаза—липидная мембрана оказывается для системы предпочтительнее. Бинарный комплекс имеет структуру ядро—оболочка, где “ядро” представлено СПЩ, а “оболочка” образована слоем липосом. Таким образом, только “нижняя” часть липосом несет липиды, которые могут напрямую взаимодействовать с поликатионными цепями СПЩ. В свою очередь, привитые поликатионные цепи не могут покрывать большую площадь липосом и образуют только нерегулярные солевые связи. Это приводит к тому, что большая часть поверхности липосом оказывается доступной для атаки фермента. Таким образом, один и тот же профиль кинетических кривых гидролиза свободных липосом и липосом в бинарных комплексах отражает тот факт, что комплексообразование с СПЩ не придает дополнительной стабильности липосомам по отношению к ферментам. Схожий эффект наблюдали авторы [14], исследуя скорость гидролиза монослоев диацилглицерина и их комплексов с хитозаном.

Можно предположить, что плотность привитых цепей в местах контакта с липосомами очень мала, поэтому они не “защищают” липосомы от атаки липазы. Учитывая гидродинамический диаметр щетки, равный примерно 200 нм в комплексе с липосомами в Трис/NaCl буфере, можно показать, что расстояние между концами привитых цепей СПЩ в 5–7 раз больше, чем расстояние между их основаниями. С другой стороны, площадь поверхности липосом, контактирующих с поликатионными цепями, составляет почти половину общей поверхности везикул, как было показано ранее [30]. Таким образом, заполнение исключенного объема привитых цепей СПЩ плотными частицами могло бы частично “защитить” липосомы от действия липазы. Следовательно, стерические затруднения достижения липазой поверхности липосом в комплексе могут быть индуцированы модификацией бинарного комплекса СПЩ—липосомы плотными белковыми молекулами, например альбумином.

Изoeлектрическая точка БСА $pI = 4.6$ [31]. В Трис-буфере с $pH 7.0$ ЭФП белковых глобул составляет 1.2 ± 0.6 (мкм/с)/(В/см), что позволяет им адсорбироваться на поверхности катионных щеток. Молекула БСА представляет собой вытянутый эллипсоид с размерами $140 \times 40 \times 40 \text{ \AA}$ [32], поэтому она может проникать глубоко внутрь короны щеток. Для количественной оценки связывания БСА с СПЩ использовали следующую процедуру. Был приготовлен ряд смесей с постоянной концентрацией СПЩ, но с различной концентрацией БСА. Через 30 мин суспензии центрифугировали в пробирках с фильтрами 100 нм в течение 10 мин со скоростью 15000 об./мин на центрифуге Eppendorf 5430, что было достаточно для отделения всего несвязанного БСА от комплексов. Далее измеряли УФ-спектры прозрачных

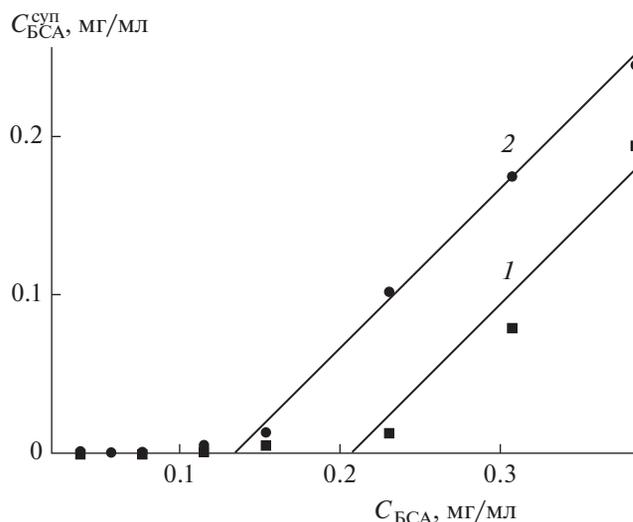


Рис. 3. Зависимости концентрации БСА в супернатантах комплексов СПЩ—альбумин (1) и комплексов СПЩ—липосомы—альбумин (2) в зависимости от концентрации добавленного БСА в системе. Концентрация поликатиона $[SPЩ^+] = 1.4 \times 10^{-4}$ основно-моль/л (1, 2), концентрация липосом 0.65 мг/мл (2).

супернатантов, а затем пересчитывали значения оптической плотности в значения концентрации БСА (рис. 3) с использованием калибровочного графика.

Как следует из кривой 1 на рис. 3, присутствие БСА в супернатантах не обнаруживалось до его концентрации в системе 0.22 мг/мл. Затем наблюдалось линейное увеличение концентрации БСА в супернатанте с увеличением содержания БСА в смеси с СПЩ. Измеренный гидродинамический диаметр насыщенного комплекса БСА—СПБ составил 220 ± 10 нм. Для анализа объема короны, занятой БСА, проделаем следующие вычисления. В буфере Трис/NaCl поликатионные цепи растянуты, их взаимного перекрытия не происходит [33]. Воздействием противоионов можно пренебречь, поскольку взаимодействие поликатиона с макромолекулой БСА сопровождается выходом противоионов во внешний раствор [34, 35]. Исключенный объем щеток ($V_{\text{и}}$), т.е. объем частицы, не занятый мономерными звеньями аминоэтилметакрилата, рассчитывали как

$$V_{\text{и}} = V_{\text{к}} - V_{\text{м}}nN, \quad (1)$$

где $V_{\text{м}}$ — объем мономерного звена полиаминоэтилметакрилата [36], n — степень полимеризации, N — количество цепей в составе одной СПЩ и $V_{\text{к}}$ — объем короны СПЩ, рассчитываемый как

$$V_{\text{к}} = (4/3)\pi R_{\text{СПЩ}}^3 - (4/3)\pi R_{\text{ПС}}^3, \quad (2)$$

где $R_{\text{СПЩ}}$ — радиус СПЩ и $R_{\text{ПС}}$ — радиус полистирольного ядра СПЩ.

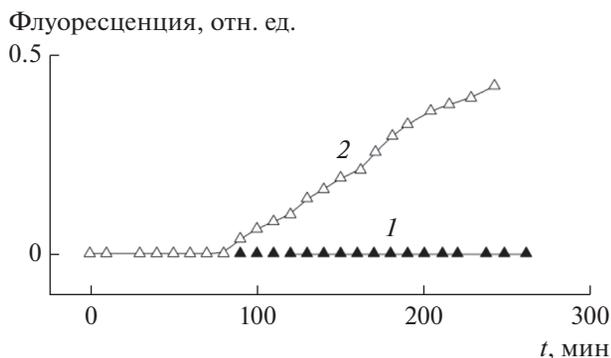


Рис. 4. Зависимости флуоресценции Докс от времени в суспензии тройного комплекса СПЩ–липосомы–альбумин без фермента (1) и в присутствии липазы (2). Концентрация поликатиона $[\text{СПЩ}^+] = 1.4 \times 10^{-4}$ осново-моль/л, концентрация липосом 0.65 мг/мл, концентрация липазы 0.1 мг/мл.

Проведенные расчеты позволяют сделать вывод, что менее 2% объема короны занято аминоктилметакрилатом.

Доля объема короны, занятая БСА (S), рассчитывалась как

$$S_{\text{БСА}} = C_{\text{БСА}}^* / (M_{\text{БСА}} N_A) / ([\text{СПЩ}^+] / (n N N_A)), \quad (3)$$

где $C_{\text{БСА}}^*$ — концентрация альбумина в насыщенном комплексе, N_A — число Авогадро. Было обнаружено, что $S = 65\%$. Как было установлено Guo с соавторами, БСА в смеси с катионными СПЩ не образует мостиковых солевых связей между парой щеток и заполняет объем короны до тех пор, пока не будет достигнуто насыщение [37]. Авторами работы [37] высказано предположение, что молекулы БСА распределены внутри короны неравномерно и их содержание выше ближе к полистирольному ядру. С увеличением расстояния от ядра плотность заселения короны СПЩ молекулами БСА уменьшается.

Насыщенные тройные комплексы СПЩ–липосомы–альбумин получали прямым смешением суспензий насыщенных бинарных комплексов СПЩ–липосомы и БСА в буфере Трис/NaCl с pH 7, как описано ранее [21]. Количественную оценку связывания БСА с комплексом СПЩ–липосомы проводили с помощью процедуры, описанной выше. Был приготовлен ряд смесей с постоянной концентрацией комплекса СПЩ–липосомы, но с различной концентрацией БСА. Через 30 мин суспензии центрифугировали в пробирках с фильтрующим дном с диаметром пор 100 нм в течение 10 мин со скоростью 15000 об./мин на центрифуге Eppendorf 5430, что было достаточно для отделения всего несвязанного БСА от комплексов. Далее измеряли УФ-спектры прозрачных супернатантов, а затем пересчитывали

значения оптической плотности в концентрации БСА (рис. 3) с использованием калибровочного графика.

Как следует из кривой 2 на рис. 3, присутствие БСА в супернатантах не обнаруживалось вплоть до концентрации белка 0.11 мг/мл. Затем наблюдалось линейное увеличение концентрации БСА в супернатанте с увеличением его содержания в смеси с СПЩ. Измеренный гидродинамический диаметр насыщенного тройного комплекса СПЩ–липосомы–альбумин составил 240 ± 10 нм.

Физико-химические аспекты образования тройных насыщенных комплексов СПЩ–липосомы–альбумин были описаны ранее [21]. Вкратце, в тройных комплексах БСА находится в короне привитых цепей СПЩ, при этом молекулы БСА не разрушают солевых связей между анионными липидами и катионными цепями СПЩ. С использованием уравнения (3) была рассчитана доля исключенного объема, занимаемая БСА в тройном комплексе; она составила 33%. Разумно предположить, что БСА относительно равномерно распределен в поликатионной короне СПЩ, за исключением объема, занимаемого липосомами. Рассмотрим влияние стерического экранирования на ферментативный гидролиз липосом в комплексе с СПЩ, “декорированными” БСА.

Целостность липосом в тройном насыщенном комплексе СПЩ–липосомы–альбумин контролировали с помощью флуоресцентной спектроскопии. Никакого выхода красителя Докс из заполненных им липосом в тройном комплексе не было обнаружено в течение 260 мин после начала инкубации (рис. 4, кривая 1). Профиль высвобождения красителя из тройного комплекса в присутствии липазы представлен на рис. 4 кривой 2. В течение первых 120 мин инкубации выхода Докс в окружающую среду обнаружено не было. Затем наблюдалось увеличение флуоресценции, отражающее нарушение целостности мембраны. Однако скорость выхода флуорофора была меньше, чем в суспензии бинарных комплексов СПЩ–липосомы. После 260 мин инкубации высвободилось менее 45% Докс. Таким образом, модификация мультилипосомального комплекса альбумином привела к увеличению его устойчивости к действию липазы. Частичное стерическое экранирование липосом значительно продлевает “время жизни” мультилипосомального наноконтейнера.

Следует обсудить дополнительный возможный сценарий стабилизации целостности липосом в тройных комплексах, обусловленный присутствием БСА. Как уже упоминалось выше, резкое (взрывное) высвобождение Докс из липосом после индукционного периода при добавлении фермента можно объяснить критическим изменением состава мембраны из-за накопления про-

дуктов гидролиза [24]. Продуктами гидролиза, катализируемого липазой, являются жирные кислоты, которые, как известно, дестабилизируют липосомный бислой в комплексах с поликатионом, даже присутствуя в мембране в небольшом количестве, из-за изменения кривизны мембраны [38]. В свою очередь, известно, что молекула БСА имеет области с высоким сродством к жирным кислотам и способна связываться с ними [39]. Таким образом, взаимодействие белок–жирная кислота в бислое могло иметь место и стабилизировать липосомальную мембрану. Однако это предположение требует дополнительных исследований.

Действие липаз – один из важнейших процессов, определяющих время жизни липосомальных наноконтейнеров, включая мультилипосомальные комплексы, в организме человека. Ферментативный гидролиз нарушает целостность липосом, снижая эффективность функционирования наноконтейнеров. Образование комплекса СПЩ с анионными липосомами не влияет на индуцированный липазой гидролиз липосом по сравнению со свободными липосомами. Общий суммарный отрицательный заряд фермента не обеспечивает электростатической иммобилизации (которая может дезактивировать фермент) липазы на щетках. Также, несмотря на относительно большой диаметр молекулы липазы, частичное стерическое экранирование липосом короной СПЩ не препятствует ферментативному гидролизу, который осуществляется со скоростью, сопоставимой со скоростью гидролиза свободных липосом. В свою очередь, модификация мультилипосомальных комплексов альбумином позволяет замедлить гидролиз и тем самым защитить наноконтейнеры от разрушающего действия липазы поджелудочной железы. Этот эффект может быть объяснен возникновением значительных стерических затруднений для молекул липазы при подходе к поверхности липосом, которая, в свою очередь, оказывается незащищенной в случае свободных везикул и везикул, входящих в бинарные комплексы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00314).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Izumrudov V.A., Mussabayeva B.Kh., Kassymova Zh.S., Klivenko A.N., Orazzhanova L.K.* // Russ. Chem. Rev. 2019. V. 88. P. 1046.
2. *Torchilin V.P.* // Curr. Drug Deliv. 2005. V. 2. P. 319.
3. *Spiridonov V.V., Panova I.G., Topchieva I.N., Zakharov A.N.* // RSC Adv. 2016. V. 6, P. 44113.
4. *Singh Y., Meher J.G., Raval K., Khan F.A., Chaurasia M., Jain N.K., Chourasia M.K.* // J. Control. Release. 2017. V. 252. P. 28.
5. *Zakharova L.Ya., Kashapov R.R., Pashirova T.N., Mirgorodskaya A.B., Sinyashin O.G.* // Mendeleev Commun. 2016. V. 26. P. 457.
6. *Tretiakova D.S., Khaidukov S.V., Babayants A.A., Frolova I.S., Shcheglovitova O.N., Onishchenko N. R., Vodovozova E.L.* // Acta Naturae. 2020. V. 12. P. 99.
7. *Yaroslavov A.A., Efimova A.A., Sybachin A.V., Chvalun S.N., Kulebyakina A.I., Kozlova E.V.* // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 31460.
8. *Lasic D.D.* // Trends Biotechnol. 1998. V. 16. P. 307.
9. *Armand M.* // Curr. Opin. Clin. Nutr. Metab. Care. 2007. V. 10. P. 156.
10. *Mallat Z., Lambeau G., Tedgui A.* // Circulation. 2010. V. 122. P. 2183.
11. *Jain P., Jain S., Prasad K.N., Jain S.K., Vyas S.P.* // Mol. Pharm. 2009. P. 6. V. 593.
12. *Liu W., Ye A., Han F., Han J.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2019. V. 263. P. 52.
13. *Souza A.L., Pavinatto F.J., Caseli L., Volpati D., Miranda P.B., Oliveira O.N.* // Colloids Surf. B. 2014. V. 123. P. 870.
14. *Ivashkov O.V., Sybachin A.V., Efimova A.A., Pergushov D.V., Orlov V.N., Schmalz H., Yaroslavov A.A.* // ChemPhysChem. 2015. V. 16. P. 2849.
15. *Wang W.X., Gao J.Q., Liang W.Q.* // Drug Deliv. 2011. V. 18. P. 208.
16. *Billard A., Pourchet L., Malaise S., Alcouffe P., Montembault A., Ladavière C.* // Carbohydr. Polym. 2015. V. 115. P. 651.
17. *Yaroslavov A.A., Sybachin A.V., Zaborova O.V., Pergushov D.V., Zezin A.B., Melik-Nubarov N.S., Plamper F.A., Müller A.H.E., Menger F.M.* // Macromol. Biosci. 2014. V. 14. P. 491.
18. *Efimova A.A., Sybachin A.V., Yaroslavov A.A.* // Polym. Sci. Ser. C. 2011. V. 53. P. 18.
19. *Guo X., Zhao K.* // J. Phys. Condens. Matter. 2017. V. 29. P. 295101.
20. *Yaroslavov A.A., Panova I.G., Sybachin A.V., Spiridonov V.V., Zezin A.B., Mergel O., Gelissen A., Tiwari R., Plamper F.A., Richtering W., Menger F.M.* // Nanomedicine. 2017. V. 13. P. 1491.
21. *Sybachin A.V., Stepanova D.A., Melik-Nubarov N.S., Yaroslavov A.A.* // Polym. Sci. Ser. A. 2020. V. 62. P. 32.
22. *Le-Deygen I.M., Kudryashova E.V.* // Moscow Univ. Chem. Bull. 2018. V. 73. P. 69.
23. *Mohanraj V.J., Barnes T.J., Prestidge C.A.* // Int. J. Pharm. 2010. V. 392. P.285.
24. *Arouri A., Hansen A.H., Rasmussen T.E., Mouritsen O.G.* // Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 2013. V. 18. P. 419.

25. *Honger T., Jorgensen K., Biltonen R.L., Mouritsen O.G.* // *Biochemistry*. 1996. V. 35. P. 9003.
26. *Parmentier J., Thomas N., Mullertz A., Fricker G., Rades T.* // *Int. J. Pharm.* 2012. V. 437. P. 253.
27. *Cheong I., Zhou S.* // *Methods Enzymol.* 2009. V. 465. P. 251.
28. *Müller R.H., Rühl D., Runge S.A.* // *Int. J. Pharm.* 1996. V. 144. P. 115.
29. *Davies D.E., Critchlow M., Grainger D.W., Reichert A., Ringsdorf H., Lloyd J.B.* // *Biochim. Biophys. Acta*. 1991. V. 1084. P. 29.
30. *Yaroslavov A.A., Sybachin A.V., Zaborova O.V., Orlov V.N., Ballauff M., Talmon Y., Menger F.M.* // *Chem. Eur. J.* 2013. V. 19. P. 13674.
31. *Generalova A.N., Zubov V.P.* // *Polym. Sci. Ser. B.* 2016. V. 58. P. 385.
32. *Wright A.K., Thompson M.R.* // *Biophys. J.* 1975. V. 15. P. 137.
33. *Zhulina E.B., Borisov O.V.* // *Langmuir*. 2011. V. 27. P. 10615.
34. *Zezin A.B., Mikheikin S.V., Rogacheva V.B., Zansokhova M.F., Sybachin A.V., Yaroslavov A.A.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2015. V. 226. P. 17.
35. *Kayitmazer A.B., Seeman D., Minsky B.B., Dubin P.L., Xu Y.* // *Soft Matter*. 2013. V. 9. V. 2553.
36. <http://www.polymerdatabase.com/polymers/Poly2-hydroxypropylmethacrylate.html>
37. *Wang W., Li L., Henzler K., Lu Y., Wang J., Han H., Tian Y., Wang Y., Zhou Z., Lotze G., Narayanan T., Ballauff M., Guo X.* // *Biomacromolecules*. 2017. V. 18. P. 1574.
38. *Efimova A.A., Sybachin A.V., Yaroslavov A.A.* // *Polym. Sci. Ser. C.* 2011. V. 53. P. 18.
39. *Gew L.T., Misran M.* // *Nanoscale Res. Lett.* 2014. V. 9. P. 218.

УДК 541.183

ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ДИСПЕРСНОГО ЛЬДА

© 2021 г. В. И. Федосеева^{1, 2, *}, Н. Ф. Федосеев¹, М. П. Бурнашева¹

¹Институт мерзлотоведения им. П.И. Мельникова СО РАН,
ул. Мерзлотная, 36, Якутск, 677010 Россия

²Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова,
ул. Белинского, 58, Якутск, 677000 Россия

*e-mail: vifgoreva@gmail.com

Поступила в редакцию 20.02.2020 г.

После доработки 10.07.2020 г.

Принята к публикации 21.09.2020 г.

Экспериментально установлено, что существующая на поверхности частиц дисперсного льда квазижидкая пленка, которая проявляет растворяющие свойства, исчезает при длительном выдерживании образцов при температуре, близкой к -40°C , и появляется вновь при -2 , -5 и -10°C . Оценена энергия ее образования, высокое значение которой (примерно 210 кДж/моль) свидетельствует о значительной инерционности процесса “возрождения” пленки. Это следует учитывать при постановке и проведении экспериментов по исследованию водосодержащих систем при отрицательной температуре.

DOI: 10.31857/S002329122102004X

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что вблизи температуры плавления любого твердого тела на его поверхности формируется разупорядоченный слой, существование которого обусловлено большей подвижностью молекул или атомов, не испытывающих в полной мере удерживающее влияние родственных частиц со стороны твердой фазы. В научной литературе приводится интерпретация этого феномена [1, 2], имеются результаты его исследования разными методами [3–6]. Однако сорок-пятьдесят лет назад и даже позже фактические данные о состоянии поверхности твердых тел при значениях температуры, близких к температуре плавления вещества, встречались в литературе крайне редко.

Лед является весьма распространенной в природе твердой фазой. Естественные температуры, при которых он существует, близки к температуре его плавления, поэтому, поняв особенности свойств поверхности льда, можно делать обоснованные предположения о характере их проявления и роли в природных системах.

Как показано во многих публикациях, необычные свойства поверхности льда были отмечены еще Фарадеем в середине XIX века [1, 4], что возможно, если предположить наличие на поверхности льда разупорядоченного слоя. Однако прямые или косвенные подтверждения этого предположения появились в научной литературе

спустя почти столетие, когда возобновился интерес исследователей к данному явлению и открылись новые возможности для экспериментальных исследований. Результаты экспериментов привели к выводу, что в температурном интервале, близком к температуре плавления льда, на его поверхности действительно существует разупорядоченный слой. Это было установлено физическими [7, 8], физико-химическими [9, 10] методами, а также теоретическими расчетами [4]. Позднее наличие этого явления было подтверждено, и не только для льда, но и для других твердых тел [2, 11, 12].

Надо отметить, что во второй половине XX века в работах по изучению поверхностного слоя твердых тел вблизи их температуры плавления появился термин “неавтономная фаза”, который дает понять, что разупорядоченный слой существует в соответствующих условиях только в присутствии самой твердой фазы. По отношению к льду этот термин был предложен в работе [13].

Методом, дающим наиболее адекватное описание свойств разупорядоченного (квазижидкого) слоя на поверхности льда, является ядерный магнитный резонанс (ЯМР). Авторами [3, 14] были получены близкие значения времени корреляции для вращательного движения молекул воды в квазижидком слое, однако коэффициенты диффузии молекул воды, рассчитанные на основе

экспериментальных данных в работе [14], в сопоставлении с соответствующими значениями для воды и льда [15] кажутся более реальными. Поэтому данные этой работы стали для нас основополагающими в постановке и проведении в последующем экспериментальных исследований.

Наличие квазижидкого слоя предполагает возможность проявления этим слоем растворяющих свойств по отношению к каким-либо веществам. Впервые свойства поверхности дисперсного льда изучались методом сорбции из растворов в гидрофобном растворителе (толуол) органических веществ разного состава и свойств. Результаты для некоторых из них приведены в работе [16]. Предполагалось, что гидрофобный растворитель позволит наблюдать в эксперименте непосредственный отклик разупорядоченного слоя на наличие в системе иных веществ. Было выявлено [16], что наиболее активно адсорбируются поверхностью льда вещества, имеющие гидроксильные или карбоксильные группы. Количества сорбированных веществ в данном случае коррелировали со значениями коэффициента их распределения между водой и гидрофобным растворителем [17, 18], что явилось подтверждением проявления квазижидкой пленкой льда растворяющих свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для исследования физико-химических свойств поверхности льда в качестве образцов дисперсного льда в работах [16–18] и в последующих экспериментах использовали снег, отобранный за городом с подветренной стороны в конце обильного снегопада. Было принято, как и авторами [19], что неорганические компоненты, обнаруживаемые в малых количествах в воде после таяния образцов снега, не влияют на основные свойства поверхности частиц льда. Образцы снега выдерживали при естественной отрицательной температуре подземной лаборатории Института мерзлотоведения (минус 3–4°C). Часть образцов специально долго (2–2.5 мес.) выдерживали при естественной температуре воздуха (примерно –40°C), после чего использовали в экспериментах.

Гидрофобный растворитель (толуол), использование которого диктовалось необходимостью наблюдать в сорбционных экспериментах проявление собственно квазижидкой пленки, может содержать до ≈0.02% воды [15]. Для ее удаления вымораживанием толуол предварительно выдерживали при температуре ниже минус 20–25°C.

Для выявления веществ, активно взаимодействующих с поверхностью дисперсного льда, были опробованы 3–4 десятка разных химических соединений (карбоновые кислоты, спирты, амины и др.). Их растворы имели концентрацию

0.03 моль/л. Насыщенные растворы плохо растворимых веществ перед экспериментом разбавляли в несколько раз. Концентрацию большинства веществ до и после сорбционных экспериментов определяли по их характеристическим полосам поглощения в ИК-спектрах. Концентрацию некоторых ароматических соединений оценивали методом УФ-спектроскопии. В случае низших карбоновых кислот использовали также объемный метод нейтрализации. Перед титрованием толуольных растворов кислоты, исходного и равновесного, к аликвоте (5 мл) добавляли 5 мл дистиллированной воды.

Для детального изучения характера взаимодействия органических веществ с поверхностью частиц дисперсного льда в зависимости от концентрации и температуры, результаты которого рассматриваются в данной статье, были выбраны активно сорбирующиеся муравьиная и монохлоруксусная кислоты. Эксперименты проводили в специальной термостатирующей камере, в которой размещали эксикатор с дисперсным льдом и растворы кислот разной концентрации. После достижения температурного равновесия (спустя 3.5–4 ч) каждый раствор (25 мл) выдерживали с навеской дисперсного льда (6 г) в течение 1 ч при заданной температуре. Было установлено, что равновесие в системе раствор/лед достигается не более чем за 30 мин. При исследовании влияния температуры на сорбционное взаимодействие растворов кислот со льдом после его предварительной низкотемпературной выдержки длительность сорбционного эксперимента возрастала. Удельная поверхность частиц снега невелика, однако для обеспечения адекватного соотношения жидкость/твердая фаза максимально возможная навеска сорбента не могла быть больше 6 г.

Муравьиная и монохлоруксусная кислоты были выбраны для проведения систематических исследований, в основном, как наиболее подходящие для контроля их концентрации в растворах и последующей оценки сорбированного количества. Величины сорбции (Γ) кислот оценивались общепринятым способом с учетом снижения их концентрации в растворе, объема раствора (25 мл) и навески дисперсного льда (6 г).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выше были приведены аргументы в пользу того, что квазижидкий слой на поверхности льда в температурной области ниже его объемной температуры плавления, безусловно, существует. В соответствии с результатами изучения свойств поверхности льда разными методами квазижидкий слой (пленка) должен проявлять растворяющие свойства, поэтому вещества из раствора в ор-

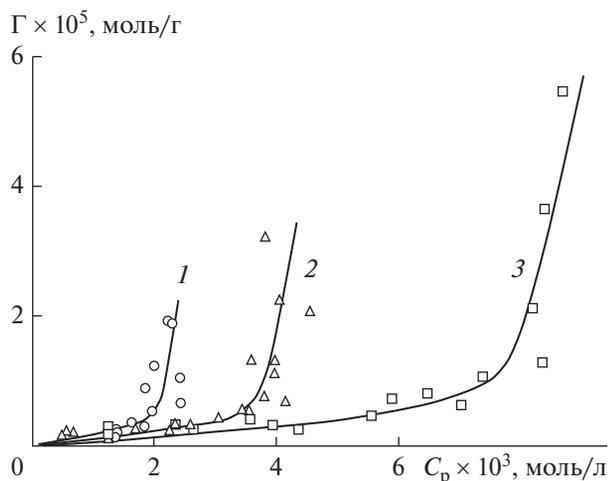


Рис. 1. Изотермы сорбции муравьиной кислоты поверхностью льда из раствора в толуоле при -2 (1), -5 (2) и -10°C (3). Соотношение твердой и жидкой фаз равно $6 : 25$.

ганическом слое могут в той или иной мере переходить в поверхностную пленку льда.

Форма изотерм сорбции муравьиной кислоты, приведенных на рис. 1, свидетельствует о том, что начальному участку кривых действительно соответствует распределение кислоты между квазижидкой пленкой и объемом органического растворителя. Количество поглощенного вещества пропорционально его равновесной концентрации в растворе. При достижении некоторой “критической” концентрации наблюдается резкий рост сорбции, обусловленный, по-видимому, образованием объемной фазы водного раствора. (Это подтверждалось только визуально, анализ водного раствора не проводился). Процесс образования такого раствора может осуществляться через последовательное разупорядочение слоев льда, контактирующих непосредственно с квазижидким слоем поверхности с обязательным сохранением переходного слоя.

Согласно рис. 1, относительная форма изотерм сорбции для муравьиной кислоты не менялась в определенном интервале температур, что указывает на наличие разупорядоченного слоя в условиях эксперимента. Уменьшение количества вещества, переходящего в квазижидкую пленку с понижением температуры, может быть связано с уменьшением толщины разупорядоченного слоя и, соответственно, с изменением его структуры, что должно весьма существенно влиять на процесс сорбции. Значение “критической” концентрации, соответствующей началу “подплавления” льда, возрастало при понижении температуры. Соотношение “критических” концентраций для муравьиной и монохлоруксусной кислот, выявленных в работе [17], обнаружило линейную

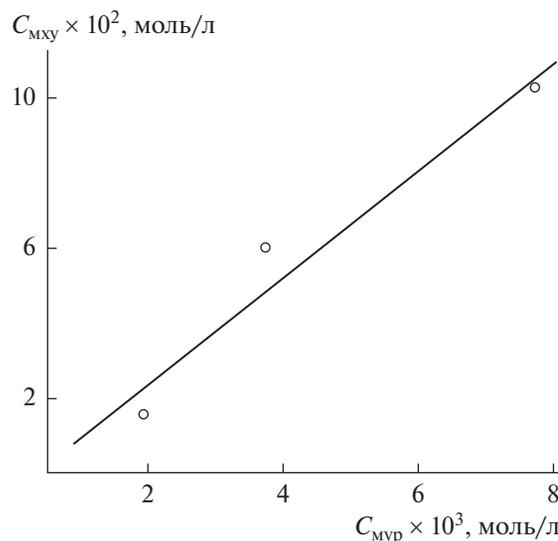


Рис. 2. Соотношение “критических” концентраций муравьиной ($C_{\text{мур}}$) и монохлоруксусной ($C_{\text{мху}}$) кислот в толуоле, соответствующих началу подплавления льда при значениях температуры -2 , -5 и -10°C .

корреляцию (рис. 2), что свидетельствует о подобию факторов, обуславливающих их сорбцию.

Важным результатом исследований явилось то, что разупорядоченный слой на поверхности льда исчезал при предварительном выдерживании образцов при температуре около -40°C не менее чем в течение 2–2.5 месяцев. В последующих сорбционных экспериментах, проводимых при -15 , -20 , -25°C с таким “низкотемпературным” льдом, наблюдались изотермы поглощения муравьиной и уксусной кислот [17] совершенно иной формы, вполне соответствующей модели адсорбции Ленгмюра, т.е. “низкотемпературный” лед проявлял себя как обычное твердое тело. В данных температурно-временных условиях разупорядоченный слой на поверхности льда отсутствовал. Система достигала состояния с заполнением мономолекулярного адсорбционного слоя с увеличением равновесной концентрации кислот в соответствии с изотермой адсорбции Ленгмюра. При некоторых более высоких концентрациях также наблюдался резкий рост поглощенного количества кислот [17], что могло быть обусловлено только появлением на поверхности льда разупорядоченного слоя под влиянием реагента, его сорбцией и последующим спонтанным образованием объемной фазы водного раствора.

Однако результаты экспериментов показали, что квазижидкая пленка на образцах “низкотемпературного” льда появлялась вновь в обозримое время, если их помещали в более высокотемпературные условия. Такие эксперименты были проведены с растворами монохлоруксусной кислоты при -2 , -5 и -10°C (рис. 3). Время, необходимое

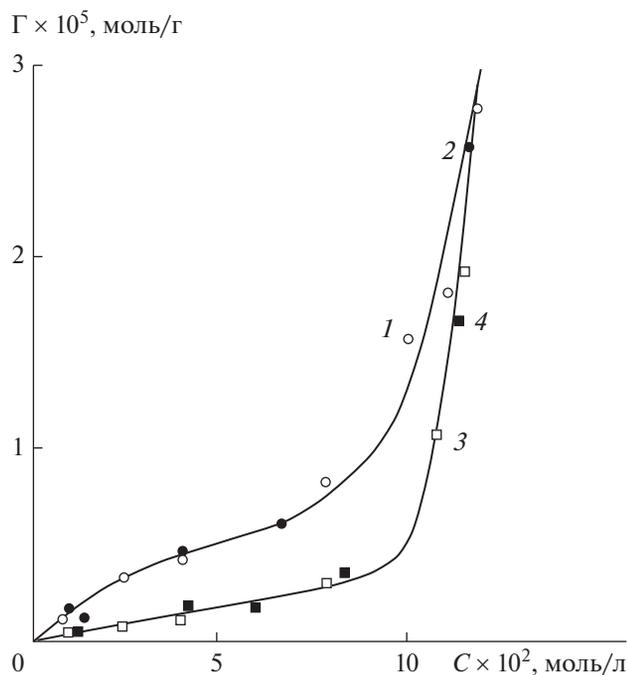


Рис. 3. Изотермы сорбции монохлоруксусной кислоты дисперсным льдом при -10°C спустя 0 (1), 25 (2), 48 (3) и 120 ч (4) после его предварительной длительной выдержки при низкой температуре [17].

для появления пленки после достижения температурного равновесия, составляло не более 2.5, 15 и 48 ч соответственно [17].

На основании этих данных можно оценить энергию образования пленки в соответствии с уравнением Аррениуса [20]. Необходимая для этого зависимость относительной скорости появления пленки от обратной температуры показана на рис. 4. Надо отметить, что квазижидкая пленка появлялась при нагревании образцов, поэтому ее толщину следует считать равновесной, что очевидно также из данных, приведенных на рис. 3. В результате оценки получено значение энергии, необходимой для появления квазижидкой пленки на поверхности льда, равное 210 кДж/моль; оно вполне сопоставимо со значением 184 кДж/моль, которое рассчитано нами при анализе данных [21], полученных методом ЯМР.

Таким образом, выполненные эксперименты подтвердили, что разупорядоченный неавтономный слой, существующий на поверхности льда в интервале температур, близком к температуре его плавления, проявляет растворяющие свойства. Степень сорбции некоторых модельных веществ квазижидким слоем возрастает с ростом их гидрофильности. Образование объемного водного раствора происходит при достижении “критической” концентрации вещества в гидрофобном растворителе. Это возможно только за счет под-

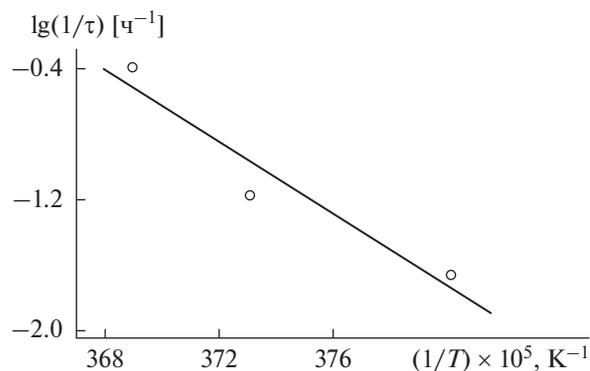


Рис. 4. Зависимость логарифма обратного времени появления жидкоподобной пленки при $-2, -5, -10^\circ\text{C}$ от обратной температуры (пояснения в тексте).

плавления слоев льда, прилегающих к квазижидкому слою. Существование в равновесии льда и водного раствора предполагает также наличие на их границе переходного слоя, что нашло экспериментальное подтверждение в работах [22–24].

Образование неавтономного разупорядоченного слоя на поверхности твердой фазы дисперсного льда, длительно хранившегося в низкотемпературных условиях, – процесс достаточно медленный. Длительность периода появления такого слоя в более высокотемпературных условиях зависит от температуры, что необходимо учитывать как при исследовании физико-химических свойств поверхности льда разными методами, так и при постановке лабораторных опытов для изучения процессов миграции растворимых веществ в замороженных системах.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dash J.G., Fu H., Wettlaufer J.S. // Rep. Prog. Phys. 1995. V. 58. P. 115.
2. Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Липко С.В., Крайцова П.Г., Гребенщикова В.И., Лустенберг Э.Е. // Докл. РАН. 2009. Т. 423. С. 801.
3. Mizuno Y., Hanafusa N. // J. Phys. Colloq. 1987. V. 48. P. 511.
4. Conde M.M., Vega C., Patrykiewicz A. // J. Chem. Phys. 2008. V. 129. 014702.
5. Wei X., Miranda P.B., Shen Y.R. // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 86. P. 1554.
6. Sazaki G., Zepeda S., Nakatsubo S., Yokomine M., Furukawa Y. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2012. V. 109. P. 2.
7. Mantovani S., Valeri S. // Phil. Mag. 1978. V. 37A. № 1. P. 17.

8. *Nason D., Fletcher N.H.* // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. P. 4444.
9. *Orem M., Adamson A.W.* // J. Colloid Interface Sci. 1969. V. 31. P. 278.
10. *Adamson A.W., Shirley F.P., Kunichika K.T.* // J. Colloid Interface Sci. 1970. V. 34. P. 461.
11. *Fletcher N.H.* // Surf. Sci. 1982. V. 115. P. 103.
12. *Tasaki Y., Okada T.* // Anal. Chem. 2006. V. 78. P. 4155.
13. *Птицын А.Б.* // Геохимия. 1998. № 12. С. 1291.
14. *Ушакова Л.А.* ЯМР дисперсного льда. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1975.
15. Справочник химика. Т. III. М.—Л.: Химия, 1965.
16. *Федосеева В.И., Нечаев Е.А., Стрельцова О.А.* // Коллоид. журн. 1977. Т. 39. С. 1009.
17. *Нечаев Е.А., Федосеева В.И., Федосеев Н.Ф.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. С. 1822.
18. *Fedoseeva V.I., Nechaev E.A.* // Permafrost Fourth International Conference. Washington, 1984. Final Proceedings. Washington: Nat. Acad. Press, 1984. P. 222.
19. *Нечаев Е.А., Иванов И.А.* // Коллоид. журн. 1974. Т. 36. С. 583.
20. *Стромберг А.Г., Семченко Д.П.* Физическая химия. М.: Высшая школа, 1973.
21. *Kvividze V.I., Kiselev V.F., Kurzaev A.B., Ushakova L.A.* // Surf. Sci. 1974. V. 44. P. 60.
22. *Федосеева В.И., Федосеев Н.Ф.* // Коллоид. журн. 2010. Т. 72. С. 574.
23. *Федосеева В.И., Федосеев Н.Ф., Бурнашева М.П.* // Коллоид. журн. 2015. Т. 77. С. 812.
24. *Fedoseeva V.I., Fedoseev N.F., Burnasheva M.P.* // Earth's Cryosphere. 2018. V. 22. № 1. P. 25.

УДК 544.7+539.6+532.6

ЕДИНЫЙ ПОДХОД К РАСКЛИНИВАЮЩЕМУ ДАВЛЕНИЮ В ЖИДКИХ И ПАРОВЫХ ПРОСЛОЙКАХ В РАМКАХ МЕТОДА ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

© 2021 г. А. К. Щёкин¹*, Л. А. Гостева¹, Т. С. Лебедева¹, Д. В. Татьяненко¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская набережная, д. 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия
*e-mail: akshch@list.ru

Поступила в редакцию 06.09.2020 г.

После доработки 09.09.2020 г.

Принята к публикации 10.09.2020 г.

Метод классического функционала плотности (МКФП) позволяет явно рассчитать локальные профили плотности, компоненты тензора давления и толщины тонких прослоек между лиофильной или лиофобной твердой поверхностью и соответственно газовой или жидкой фазой при различных значениях химического потенциала газовой или жидкой фазы. В рамках единого подхода на основе градиентного приближения МКФП показано, что при определенных значениях параметров, характеризующих смачивание или несмачивание твердого тела, вокруг сферической частицы существуют равномерные по толщине равновесные жидкие пленки, если ее поверхность лиофильна, или паровые прослойки, если поверхность лиофобна. Даны механическое и термодинамическое определения расклинивающего давления в сферической жидкой или паровой прослойке вокруг твердой частицы, и расчетами показано их согласие при различных толщинах прослоек и радиусах частицы. Показано, что расклинивающее давление в паровой прослойке вокруг наноразмерной лиофобной частицы с ростом радиуса частицы уменьшается, что противоположно ситуации с жидкими пленками.

DOI: 10.31857/S0023291221010122

ВВЕДЕНИЕ

Во многих явлениях, связанных с межфазными границами твердое тело—газ и твердое тело—жидкость, большую роль играет образование на этих границах тонких пленок или прослоек [1, 2]. Сильная неоднородность внутри таких пленок приводит к возникновению расклинивающего давления [3–5]. В случае искривленных поверхностей пленки расклинивающее давление действует в противовес капиллярному давлению [3, 6] и может быть очень важным фактором при гетерогенном образовании частиц новой фазы [6–8]. Однако в отличие от плоских пленок или прослоек определение расклинивающего давления неоднозначно в случае искривленных межфазных поверхностей [9]. Использование изотерм расклинивающего давления для плоских пленок при рассмотрении пленок на смачиваемых сферических твердых частицах имеет свои пределы при уменьшении радиуса частиц. Эти пределы могут быть установлены только в рамках молекулярных моделей расклинивающего давления. Интерес также представляет молекулярное рассмотрение расклинивающего давления искривленных паровых прослоек вокруг лиофобных твердых частиц,

для которых на сегодняшний день результатов недостаточно.

Исследованию соотношений для расклинивающего давления жидких пленок на лиофильных и паровых прослоек на лиофобных сферических твердых частицах в рамках градиентного приближения метода классического функционала плотности, вычислению и сравнению термодинамически и механически определенного расклинивающего давления для таких систем посвящено данное сообщение.

1. МЕТОД РАСЧЕТА

Эффективным методом для расчета равновесной структуры неоднородных флюидных систем служит метод классического функционала плотности (МКФП) [10, 11]. В рамках этого метода задается большой термодинамический потенциал системы $\Omega^{\text{sf}}[\rho]$ как функционал локальной плотности ρ числа молекул флюида; в объемной части этот флюид может быть в состоянии пара или жидкости.

Ниже будем использовать метод функционала плотности в градиентном приближении [12–16]

совместно с моделью Карнахана–Старлинга для вклада твердых сфер и вкладом среднего поля для дальнедействующих сил [17]. Соответственно, большой термодинамический потенциал однокомпонентного флюида с жидкой пленкой или паровой прослойкой вблизи сферической твердой частицы радиуса R_p в заданном объеме V и при заданном химическом потенциале μ определим [18–22] как

$$\Omega^{\text{sf}}[\rho] = \int_V \left\{ k_B T \rho \left[\ln(\lambda_{\text{th}}^3 \rho) - 1 + \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} \right] - \frac{\partial^2 \Omega}{\partial v^2} - a\rho^2 + \frac{C}{2}(\nabla\rho)^2 - \mu\rho + \rho w_{\text{prf}} \right\} d\vec{r}. \quad (1)$$

Здесь \vec{r} – радиус-вектор из центра частицы в точку системы, k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура системы, $\lambda_{\text{th}} \equiv \hbar\sqrt{2\pi/(mk_B T)}$ – тепловая длина волны де Бройля (\hbar – постоянная Планка, m – масса молекулы флюида), $\eta \equiv \pi d^3 \rho / 6$ – безразмерная молекулярная плотность флюида (d – диаметр молекулы в модели твердых сфер), a – параметр межмолекулярного притяжения во флюиде в приближении среднего поля, $C = 14\sigma^5 k_B T$ [23] – параметр, связанный с поверхностным натяжением γ_∞ на плоской поверхности раздела жидкой и газовой фаз, $\sigma \equiv (\pi/6)^{1/3} d$, μ – химический потенциал молекул флюида. Величина w_{prf} является полным потенциалом взаимодействия сферической твердой частицы (с молекулярной плотностью ρ_p) с молекулой флюида в точке \vec{r} :

$$w_{\text{prf}} = \frac{4\pi\epsilon_{\text{prf}}\rho_p\sigma^3}{5} \left\{ \frac{\sigma}{8r} \left[\frac{\sigma^8}{(r + R_p)^8} - \frac{\sigma^8}{(r - R_p)^8} \right] + 10\sigma^2 \left(\frac{1}{(r - R_p)^2} - \frac{1}{(r + R_p)^2} \right) \right\} + \frac{5}{6}\sigma^3 \times \left(\frac{1}{(r + R_p)^3} - \frac{1}{(r - R_p)^3} \right) + \frac{\sigma^9}{9} \left(\frac{1}{(r - R_p)^9} - \frac{1}{(r + R_p)^9} \right), \quad (2)$$

где ϵ_{prf} – энергетический параметр леннард-джонсовского взаимодействия молекулы твердой частицы и молекулы флюида.

Первым шагом в решении поставленной в данном сообщении задачи является нахождение равновесного профиля плотности флюида $\rho^{(e)}$ из условия стационарности $\delta\Omega^{\text{sf}}/\delta\rho|_{\rho^{(e)}} = 0$. Хотя средние равновесных профилей плотности могут быть и несферические профили, отвечающие образованию сидячих капель или пузырьков [11], далее

будем искать только сферически симметричные решения с плотностью $\rho^{(e)}(r)$, описывающие формирование концентрических пленок или прослоек. Очевидно, что существование таких решений требует не только сферичности твердой частицы, но и существенных ограничений на ее смачивание или несмачивание, характеризуемое в нашей модели потенциала $\Omega^{\text{sf}}[\rho]$ безразмерным отношением $\epsilon \equiv 4\pi\epsilon_{\text{prf}}\rho_p\sigma^3/5a\rho_\infty^L$, где ρ_∞^L – плотность числа молекул жидкости при $\mu = \mu_\infty$ (μ_∞ – химический потенциал молекул флюида при равновесии жидкости и пара при плоской межфазной поверхности; здесь и далее нижний индекс ∞ характеризует величины, определенные при μ_∞).

Подстановка (1) в условие стационарности дает нелинейное дифференциальное уравнение

$$\frac{C}{k_B T} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\rho^{(e)}}{dr} \right) = \ln(\lambda_{\text{th}}^3 \rho^{(e)}) + \eta^{(e)} \times \left[\frac{8 - 9\eta^{(e)} + 3\eta^{(e)2}}{(1 - \eta^{(e)})^3} \right] - \frac{2a}{k_B T} \rho^{(e)} - \frac{\mu}{k_B T} + \frac{w_{\text{prf}}}{k_B T} \quad (3)$$

с краевыми условиями $\rho^{(e)}(r)|_{R_p+\delta} = 0$ и $\rho^{(e)}(r)|_{r \rightarrow \infty} = \rho^{G,L}$ [20–22] (ρ^G и ρ^L – плотности числа молекул пара и, соответственно, жидкости при заданном значении химического потенциала μ). Здесь и далее присутствие пары верхних индексов означает, что первый верхний индекс относится к случаю жидкой пленки, второй индекс – к случаю паровой прослойки. Выбор точки $R_p + \delta$, в которой ставится граничное условие со стороны твердой частицы, допускает определенный произвол. Учет вклада твердых сфер в потенциал взаимодействия делает невозможным приближение молекулы к твердой стенке ближе, чем на радиус молекулы $d/2$, поэтому выбор $\delta = d/2$ является логичным. Однако любой другой выбор значения $0 \leq \delta \leq d/2$ не должен заметно менять решение задачи. В нашем случае конкретный выбор значения δ будет определяться численным методом решения задачи.

При известном равновесном профиле плотности $\rho^{(e)}(r)$ радиус R_{em} эквимолекулярной разделяющей поверхности концентрической жидкой пленки или паровой оболочки вокруг твердой частицы радиуса R_p равен [19–22]:

$$R_{\text{em}}^3 = (R_p + \delta)^3 + \frac{3}{\rho^{L,G} - \rho^{G,L}} \times \int_{R_p+\delta}^{\infty} dr r^2 (\rho^{(e)}(r) - \rho^{G,L}). \quad (4)$$

Второй шаг в решении поставленной в данном сообщении задачи связан с нахождением тангенциальной и нормальной компонент тензора давления по найденным профилям плотности и толщинам пленок или прослоек. В сферически симметричном случае тангенциальная компонента p_T локального тензора давления в системе совпадает с взятой со знаком минус интегральной плотностью большого термодинамического потенциала в (1). Используя вытекающую из локального условия механического равновесия $d(p_N(r)r^2)/dr^2 = p_T(r)$ связь между нормальной p_N и тангенциальной p_T компонентами тензора давления [24], получаем

$$p_N(r) = -\frac{2}{r^2} \int_r^L r' p_T(r') dr' + \frac{p^{L,G} L^2}{r^2}, \quad (5)$$

где L – расстояние от центра твердой частицы, при котором уже выполнено равенство $p_N(L) = p_T(L) = p^{L,G}$, p^G и p^L – объемные значения давления пара и соответственно жидкости при заданном значении химического потенциала μ .

Согласно [25, 26] условие механического равновесия для сферической смачивающей жидкой пленки или паровой прослойки на сферической твердой частице можно записать в виде

$$p^{L,G}(\mu) = p^{G,L}(\mu) + \frac{2\gamma_{em}}{R_{em}(\mu)} - \left[p_N(\mu, r_i) - p^{L,G}(\mu) \right] \left(\frac{r_i}{R_{em}(\mu)} \right)^2, \quad (6)$$

где γ_{em} – поверхностное натяжение для эквимолекулярной разделяющей поверхности, R_{em} – радиус эквимолекулярной разделяющей поверхности при заданном химическом потенциале, радиус r_i соответствует границе вблизи поверхности твердого тела, где пленка или прослойка начинается.

Согласно [27] большой термодинамический потенциал Ω^{sf} системы со сферической жидкой пленкой или паровой прослойкой может быть представлен из термодинамических соображений как

$$\Omega^{sf} = -p^{L,G} \frac{4\pi}{3} (R_{em}^3 - R_p^3) - p^{G,L} \left(V - \frac{4\pi}{3} R_{em}^3 \right) + 4\pi R_{em}^2 \gamma_{em} + 4\pi R_p^2 \int_{R_{em}-R_p}^{\infty} dh \Pi(h), \quad (7)$$

где величина $\Pi(h)$ имеет смысл расклинивающего давления пленки или прослойки, определенное термодинамически. Из (7) следует условие равновесия пленки или прослойки в виде [27]

$$p^{L,G}(\mu) = p^{G,L}(\mu) + \frac{2\gamma_{em}}{R_{em}(\mu)} - \left(\frac{R_p}{R_{em}(\mu)} \right)^2 \Pi(R_{em} - R_p). \quad (8)$$

Из (6) и (8) видим, что величины

$$\Pi_M \equiv \left[p_N(\mu, r_i) - p^{L,G}(\mu) \right] (r_i/R_p)^2, \quad (9)$$

$$\Pi_T = \left(p^{G,L} - p^{L,G} + 2\gamma_{em}/R_{em} \right) (R_{em}/R_p)^2 \quad (10)$$

можно считать механическим и термодинамическим определениями расклинивающего давления сферической пленки или прослойки. Очевидно, что для жидких пленок и паровых прослоек должно иметь место равенство $\Pi_M = \Pi_T$. В пределе плоской поверхности твердого тела и плоской жидкой пленки или паровой прослойки оба определения, с учетом постоянства нормальной компоненты тензора давления при плоской межфазной поверхности, совпадают с известным определением расклинивающего давления в [3, 4].

2. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

Уравнение (3) решалось при различных значениях химического потенциала μ методом стрельбы с использованием метода Рунге–Кутты решения начальной задачи. Начальные значения плотности $\rho^{(e)}(L) = \rho^{G,L}$ задавались при достаточно больших значениях $L \sim (20-30)\sigma$. Начальные значения производных $dp^{(e)}(r)/dr|_{r=L}$ подбирались таким образом, чтобы удовлетворить второму граничному условию $\rho^{(e)}(r)|_{R_p+\delta} = 0$ при $0 \leq \delta \leq d/2$. При слишком малых значениях $\delta \leq d/4$, однако, численных решений получить не удавалось, что, по-видимому, определяется ограничениями используемого метода. Для контроля точности те же профили были вычислены “обратной стрельбой”, т.е. решением начальной задачи для $r = R_p + \delta$ и тех же значений δ и $\rho^{(e)}(R_p + \delta)$, что были получены ранее. Фактически и подходящие значения L выбирались путем предварительной оценки поведения решений начальной задачи для уравнения (3) с подходящими начальными условиями при $r \approx R_p + d/2$.

Были взяты следующие значения параметров: $T = 90$ К, $\pi d^3/6 = 16.22 \times 10^{-30}$ м³, $\sigma = (\pi d^3/6)^{1/3} = 2.53 \times 10^{-10}$ м, $a = 3.58 \times 10^{-49}$ Дж м³, которым соответствовали $\mu_{\infty} = -1.539 \times 10^{-20}$ Дж, $\eta_{\infty}^L = \sigma^3 \rho^L(\mu_{\infty}) = 0.408$, $\eta_{\infty}^G = \sigma^3 \rho^G(\mu_{\infty}) = 0.00296$, $\gamma_{\infty} = 0.0119$ Н/м, $R_p = 10\sigma$. В случае формирования жидкой пленки были взяты $\rho_p = 26.6 \times 10^{27}$ м⁻³

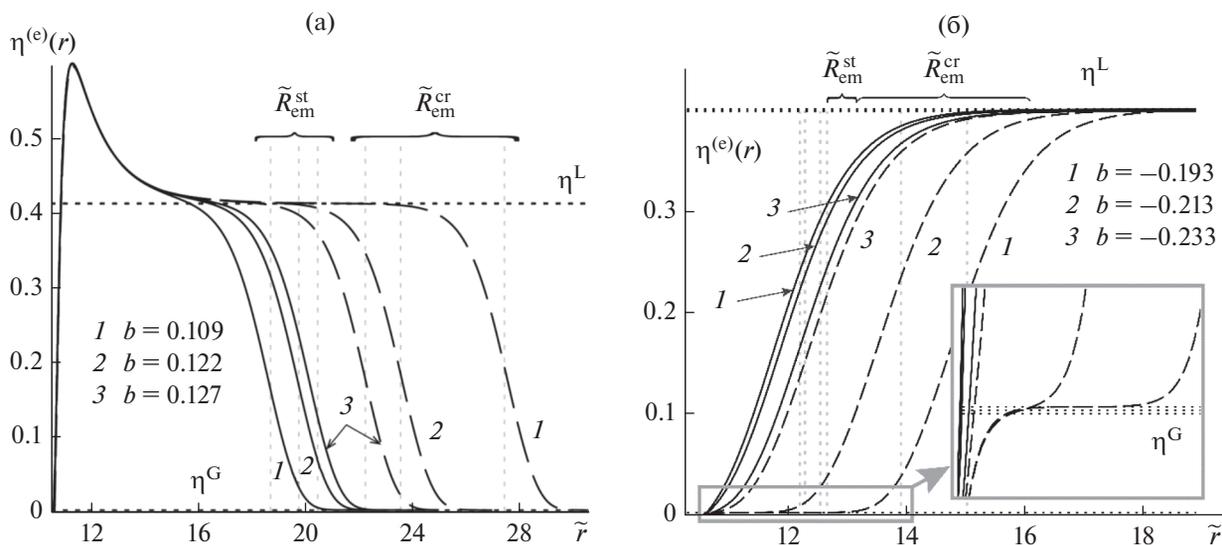


Рис. 1. Рассчитанные безразмерные профили $\eta^{(e)}(r) = \sigma^3 \rho^{(e)}(r)$ равновесной плотности как функции расстояния от центра частицы-ядра при указанных значениях безразмерного сдвига химического потенциала b : (а) для жидких пленок в пересыщенном паре, (б) для паровых прослоек в растянутой жидкости. Горизонтальными пунктирными линиями обозначены плотности объемных газовой и жидкой фаз. Вертикальные пунктирные линии показывают значения радиуса устойчивых ($\tilde{R}_{em}^{st} \equiv R_{em}^{st}/\sigma$) и неустойчивых (критических, $\tilde{R}_{em}^{cr} \equiv R_{em}^{cr}/\sigma$) жидких пленок и паровых прослоек.

(как для кварца), $\varepsilon_{pf} = 5a/\sigma^3$ и значения $\mu > \mu_\infty$ (метастабильный пересыщенный пар). В случае паровой прослойки были взяты $\rho_p = 1.07 \times 10^{27} \text{ м}^{-3}$ (как для парафина), $\varepsilon_{pf} = 0.01a/\sigma^3$ и значения $\mu < \mu_\infty$ (метастабильная растянутая жидкость).

На рис. 1 приведены найденные безразмерные равновесные профили плотности $\eta^{(e)}(r) \equiv \pi d^3 \rho^{(e)}(r)/6$ в зависимости от $\tilde{r} \equiv r/\sigma$ при указанных в поле рисунка значениях безразмерного сдвига химического потенциала $b \equiv (\mu - \mu_\infty)/k_B T$. Видим, что решения уравнения (3), отвечающие концентрическим пленкам и прослойкам, действительно, существуют при выбранных значениях параметров. Более того, расчеты показали, что при $\mu_\infty < \mu < \mu_{th}^G$ в случае жидких пленок и при $\mu_{th}^L < \mu < \mu_\infty$ в случае паровых прослоек таких решений два при каждом значении μ . При этом первое из них отвечает устойчивому равновесному профилю (локальному минимуму функционала $\Omega^{sf}[\rho]$ в пространстве профилей ρ), а второе – неустойчивому равновесному профилю (седловой точке функционала $\Omega^{sf}[\rho]$ в пространстве профилей ρ). Аналогичная ситуация хорошо известна для нуклеации на заряженных частицах [28–31]. В случае образования капель на смачиваемых ядрах конденсации ранее подобное поведение было

связано в [7, 8] с изотермами расклинивающего давления в жидких пленках. Очевидно, что капельки и паровые прослойки, в которых профиль плотности соответствует минимуму Ω^{sf} , будут долгоживущими.

Заметим, что пороговые значения μ_{th}^G и μ_{th}^L зависят от радиуса частицы и других параметров системы. При взятых для построения рис. 1 параметрах имеем $b_{th}^G \equiv (\mu_{th}^G - \mu_\infty)/k_B T = 0.127$ и $b_{th}^L \equiv (\mu_{th}^L - \mu_\infty)/k_B T = -0.233$. Наличие пика на профиле плотности в жидкой пленке вблизи поверхности твердой частицы на рис. 1а показывает, что взятое значение $\varepsilon_{pf} = 5a/\sigma^3$ действительно отвечает хорошему смачиванию вещества твердой частицы жидкой фазой. Соответственно выбор $\varepsilon_{pf} = 0.01a/\sigma^3$ должен с запасом обеспечивать лиофобность твердой частицы. С уменьшением параметра ε_{pf} для случая пересыщенного пара и его увеличением в случае растянутой жидкости равновесные решения уравнения (3) в виде концентрических профилей плотности исчезают. По-видимому [11], здесь происходит переход к решениям в виде сидячих капелек или пузырьков.

Рассчитанные профили плотности были подставлены в вытекающее из (1) соотношение для $p_T(r)$ и далее в формулу (5) для $p_N(r)$. Результаты

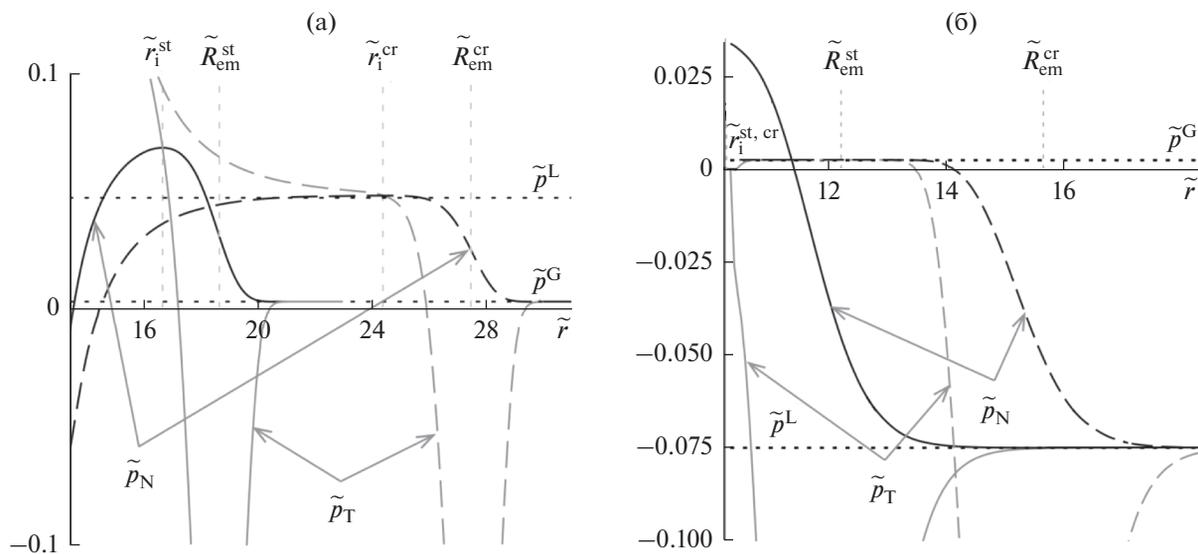


Рис. 2. Зависимости безразмерных тангенциальной $\tilde{p}_T \equiv p_T \sigma^3 / k_B T$ и нормальной $\tilde{p}_N \equiv p_N \sigma^3 / k_B T$ компонент тензора давления от расстояния до центра твердой частицы при указанных значениях безразмерного сдвига химического потенциала b : (а) в жидких пленках в пересыщенном паре, (б) в паровых прослойках в растянутой жидкости. Горизонтальными пунктирными линиями обозначены давления в объемных газовой и жидкой фазах. Вертикальные пунктирные линии показывают значения радиуса устойчивых ($\tilde{R}_{em}^{st} \equiv R_{em}^{st} / \sigma$) и неустойчивых (критических, $\tilde{R}_{em}^{cr} \equiv R_{em}^{cr} / \sigma$) жидких пленок и паровых прослоек и положения в них ($\tilde{r}_i^{st} \equiv r_i^{st} / \sigma$ и $\tilde{r}_i^{cr} \equiv r_i^{cr} / \sigma$) максимумов p_N .

расчета профилей нормальной компоненты $p_N(r)$ тензора давления показаны на рис. 2.

Как следует из рис. 2, в качестве радиуса r_i границы пленки или прослойки вблизи поверхности твердого тела разумно выбрать положение максимума нормальной компоненты тензора давления. Рисунок 2а показывает, что в концентрической с частицей капельке максимум нормальной компоненты давления расположен на некотором отдалении от поверхности частицы, ближе к середине пленки, причем в точке r_i значения p_N и p_T очень близки, тогда как из рис. 2б видим, что в случае паровой прослойки максимум расклинивающего давления достигается при $r_i = R_p + \delta$, но значения p_N и p_T заметно различаются. Такое различие можно объяснить тем, что в случае капли на лиофильной частице поверхностные силы на границе жидкость–частица и на границе жидкость–пар имеют примерно одинаковый радиус действия, следовательно, область перекрытия поверхностных слоев располагается примерно посередине пленки. В случае же паровой оболочки на лиофобной частице именно вблизи поверхности частицы свойства прослойки наиболее сильно отличаются от свойств жидкости.

С увеличением отклонения химического потенциала от значения μ_∞ толщины $h_{em} \equiv R_{em} - R_p$ жидкой пленки (при $\mu > \mu_\infty$) и паровой прослойки (при $\mu < \mu_\infty$) возрастают, а максимальное зна-

чение нормальной компоненты тензора давления увеличивается. С усилением гидрофильности (с ростом параметра ϵ_{pf}) максимум $p_N(r)$ в жидкой пленке растет. В паровой прослойке максимум $p_N(r)$ растет при увеличении гидрофобности (уменьшении ϵ_{pf}).

Чтобы вычислить механическое расклинивающее давление, в формуле для Π_M положим соответствующие пленкам и прослойкам значения r_i , $\max p_N(r)$, p^L , p^G и подставим ранее найденные с помощью (4) значения R_{em} . Результаты расчетов при четырех значениях радиуса R_p центральной твердой частицы представлены на основном поле рис. 3. Наибольший радиус $R_p = 60\sigma$ практически соответствует пределу плоской твердой стенки.

При вычислении термодинамического расклинивающего давления в случае жидких пленок воспользуемся итерационной процедурой. На первом шаге вычислим Π_T по формуле (10) при $\gamma_{em} = \gamma_\infty$. В случае капли присутствие непроницаемой поверхности ядра конденсации существенно влияет на плотность флюида вблизи такой поверхности, что видно по пику на рис. 1а. Это влияние даже больше на нормальную и тангенциальную компоненту тензора вблизи поверхности твердого ядра. Исключим вклад, связанный с присутствием сторонней частицы и окру-

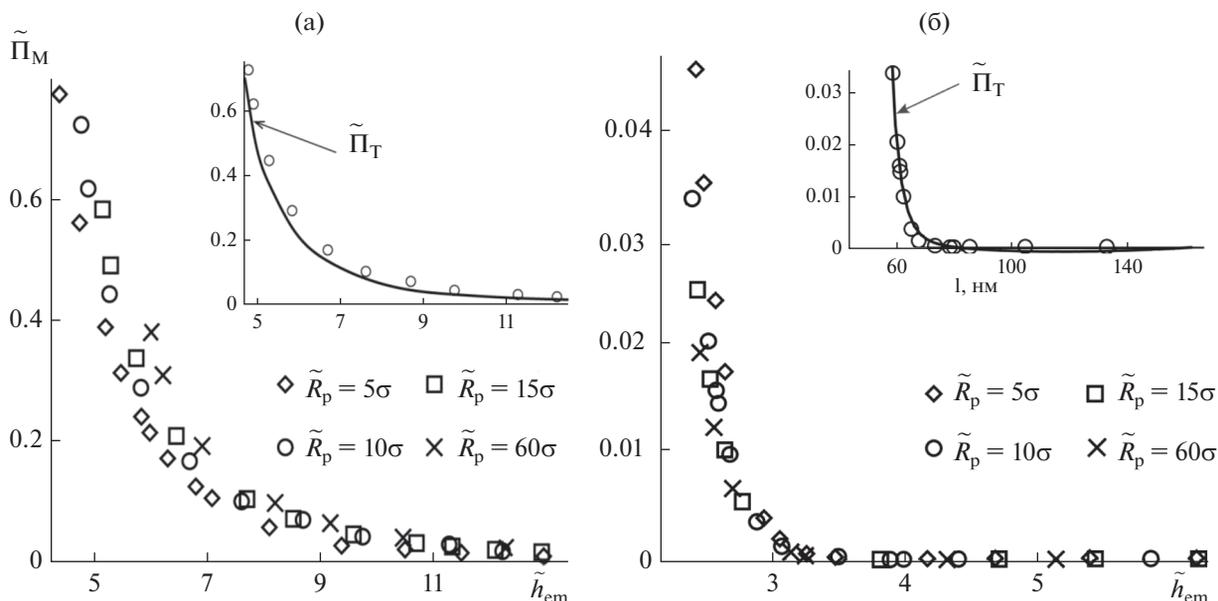


Рис. 3. Зависимости безразмерного расклинивающего давления $\tilde{\Pi}_T \equiv \Pi_T \sigma^3 / k_B T$ от толщины $\tilde{h}_{em} \equiv \tilde{R}_{em} - \tilde{R}_p$ при разном радиусе твердых частиц: (а) в сферических жидких пленках в пересыщенном паре; (б) в сферических паровых прослойках в растянутой жидкости.

жающей ее сольватной оболочки, и будем интегрировать большой термодинамический потенциал Ω^{sf} не по всему объему V , а начиная с радиуса r_i . Исключение области интегрирования от R_p до r_i для Ω^{sf} в левой части (7) приводит к замене радиуса R_p на r_i в первом слагаемом в правой части (7). Полученную зависимость $\Pi_T^{(0)}(h)$ подставляем в выражение (7) и находим значение $\gamma_{em}^{(1)}$, затем подставляем $\gamma_{em}^{(1)}$ в (10) и вновь находим зависимость $\Pi_T^{(1)}(h)$. На вставке на рис. За приведена вторая итерация $\Pi_T^{(2)}(h)$. Из расчета видно, что результат итераций достаточно быстро сходится.

Чтобы вычислить термодинамически определенное расклинивающее давление паровой прослойки на лиофобной частице, исключим слагаемое $2\gamma_{em}/R_{em}$ в формуле для Π_T с помощью соотношения (7). В итоге получаем интегральное уравнение на Π_T :

$$\Pi_T(h_{em}) = q(R_{em}) - \frac{2}{R_{em}} \int_{h_{em}}^{\infty} dh \Pi_T(h), \quad (11)$$

где $h_{em} \equiv R_{em} - R_p$ – толщина сферической прослойки и

$$q(R_{em}) \equiv \left[\frac{p^{G,L} R_{em}^2}{3R_p^2} - \frac{p^{L,G}}{3} \left(\frac{R_{em}^2}{R_p^2} + \frac{2R_p}{R_{em}} \right) \right] + \frac{(\Omega^{sf} + p^{G,L}V)}{2\pi R_{em} R_p^2}. \quad (12)$$

Для каждого значения R_{em} функция $q(R_{em})$ может быть вычислена поточечно. Уравнение (11) можно решать путем его сведения к обыкновенному дифференциальному уравнению, умножив обе части (11) на R_{em} и проинтегрировав по h_{em} . Результат решения и сравнение зависимостей Π_T и Π_M от толщины $h_{em} = R_{em} - R_p$ в случае образования пленки или прослойки приведены на вставке на рис. 3б.

Как следует из рис. 3а и 3б, расклинивающее давление в сферической концентрической капле вокруг лиофильной частицы убывает, а в концентрическом пузырьке на лиофобной частице – растет с уменьшением радиуса лиофобной частицы. Соответственно, расклинивающее давление в плоской жидкой пленке заданной толщины – наибольшее из возможных при заданной лиофильности твердой частицы, а в плоской паровой прослойке – наименьшее при заданной лиофобности частицы. Соответствие механического и термодинамического определений расклинивающего давления для сферических пленок и прослоек достаточно хорошее.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы показали в рамках единого подхода, что градиентный метод классического функционала плотности позволяет явно рассчитать равновесные локальные профили плотности, компоненты тензора давления и толщины тонких концентрических прослоек между лиофильной или лиофобной твердой поверхностью и соответственно газовой или жидкой фазой. Эти прослойки неизотропны, и в них существует расклинивающее давление, для которого получены зависимости от толщины прослоек. При наличии капиллярного давления внутри прослоек расклинивающее давление ему противодействует и приводит к появлению устойчивых долгоживущих капелек вокруг лиофильных твердых частиц и пузырьков вокруг лиофобных частиц. Показано согласие механического и термодинамического определений расклинивающего давления в сферической прослойке.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Butt H.-J., Graf K., Kappl M. *Physics and Chemistry of Interfaces*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, 2003.
2. *Drops and Bubbles in Contact with Solid Surfaces*. Ed. by Ferrari M., Liggieri L., Miller R. Boca Raton: Taylor & Francis Group, LLC, CRC Press, 2013.
3. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. *Поверхностные силы*. М.: Наука, 1985.
4. Русанов А.И., Куни Ф.М. // *Исследования в области поверхностных сил*. Под ред. Дерягина Б.В. М.: Наука, 1967. С. 129.
5. Русанов А.И. // *Коллоид. журн.* 2019. Т. 81. С. 767.
6. Rusanov A.I., Kuni F.M. // *Colloids Surf.* 1991. V. 61. P. 349.
7. Kuni F.M., Shchekin A.K., Rusanov A.I., Widom B. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 1996. V. 65. P. 71.
8. Куни Ф.М., Шчекин А.К., Гринин А.П. // *УФН*. 2001. Т. 171. С. 345.
9. Solomentsev Yu., White L.R. // *J. Colloid Interface Sci.* 1999. V. 218. P. 122.
10. Hansen J.P., McDonald I.R. *Theory of Simple Liquids*. 3rd ed. London: Academic Press, 2006.
11. Huang D., Quan X., Cheng P. // *Int. Comm. Heat Mass Transf.* 2018. V. 93. P. 66.
12. Cahn J.W., Hilliard J.E. // *J. Chem. Phys.* 1958. V. 28. P. 258.
13. Cahn J.W. // *J. Chem. Phys.* 1977. V. 66. P. 3667.
14. Iwamatsu M. // *J. Chem. Phys.* 2009. V. 130. 164512.
15. Blokhuis E.M., Kuipers J. // *J. Chem. Phys.* 2007. V. 126. 054702.
16. Baidakov V.G. // *J. Chem. Phys.* 2016. V. 144. 074502.
17. Carnahan N.F., Starling K.E. // *AIChE J.* 1972. V. 18. № 6. P. 1184.
18. Shchekin A.K., Lebedeva T.S., Tatyanyenko D.V. // *Fluid Ph. Equilibria*. 2016. V. 424. P. 162.
19. Шёкин А.К., Лебедева Т.С., Татьянаенко Д.В. // *Коллоид. журн.* 2016. Т. 78. С. 520.
20. Shchekin A.K., Lebedeva T.S. // *J. Chem. Phys.* 2017. V. 146. 094702.
21. Shchekin A.K., Lebedeva T.S., Suh D. // *Colloids Surf. A.* 2019. V. 574. P. 78.
22. Shchekin A.K., Gosteva L.A., Lebedeva T.S. // *Physica A.* 2020. V. 560. 125105.
23. Kitamura H., Onuki A. // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 123. 124513.
24. Русанов А.И. *Фазовые равновесия и поверхностные явления*. Л.: Химия, 1967.
25. Rusanov A.I., Shchekin A.K. // *Mol. Phys.* 2005. V. 103. P. 2911.
26. Русанов А.И., Шчекин А.К. // *Коллоид. журн.* 2005. Т. 67. С. 235.
27. Shchekin A.K., Shabaev I.V., Rusanov A.I. // *J. Chem. Phys.* 2008. V. 129. 154116.
28. Thomson J.J., Thomson G.P. *Conduction of Electricity through Gases*. 3rd ed. Cambridge: University Press, 1928.
29. Shchekin A.K., Podguzova T.S. // *Atmos. Res.* 2011. V. 101. P. 493.
30. Warshavsky V.B., Podguzova T.S., Tatyanyenko D.V., Shchekin A.K. // *J. Chem. Phys.* 2013. V. 138. 194708.
31. Варшавский В.Б., Подгузова Т.С., Татьянаенко Д.В., Шёкин А.К. // *Коллоид. журн.* 2013. Т. 75. С. 557.

УДК 541.64+541.18

СТАБИЛИЗАЦИЯ МЕЗОПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА, ДЕФОРМИРОВАННОГО ПО МЕХАНИЗМУ КРЕЙЗИНГА

© 2021 г. Л. М. Ярышева¹, * А. К. Беркович¹, А. Ю. Ярышева¹,
М. С. Аржаков¹, О. В. Аржакова¹, А. Л. Волынский¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет,
Ленинские горы 1–3, Москва, 119991 Россия

*e-mail: yarishev@gmail.com

Поступила в редакцию 30.09.2020 г.

После доработки 05.10.2020 г.

Принята к публикации 09.10.2020 г.

Исследована деформация пленок аморфного стеклообразного полиэтилентерефталата (ПЭТФ) в жидких адсорбционно-активных средах (ААС) по механизму крейзинга. Показано, что крейзинг является эффективным способом формирования в полимере высокодисперсной мезопористой структуры. Разработан способ стабилизации структуры ПЭТФ, деформированного по механизму крейзинга, путем отжига в присутствии ААС в условиях, исключающих усадку. Рассмотрено влияние условий деформирования и отжига на пористость и паропроницаемость полученных материалов на основе ПЭТФ. Установлено, что стабильность сформированной мезопористой структуры ПЭТФ после отжига пленок в ААС связана с кристаллизацией полимера. Сформированная структура характеризуется анизотропией поверхностного рельефа и смачивания.

DOI: 10.31857/S0023291221020130

ВВЕДЕНИЕ

В жидких адсорбционно-активных средах (ААС) деформация аморфных стеклообразных и кристаллических полимеров происходит по механизму крейзинга и рассматривается как частный случай проявления эффекта Ребиндера [1–4]. Особенность данного вида деформации связана с формированием в полимере высокодисперсной фибриллярно-пористой структуры с мезопорами [2–4]. При растяжении полимеров в ААС деформирование может осуществляться по классическому или делокализованному (межкристаллитному) механизмам крейзинга. Характерный для аморфных стеклообразных полимеров классический крейзинг сопровождается возникновением и развитием в полимере локальных зон неупругой деформации (крейзов), чередующихся с участками недеформированного полимера. Делокализованный крейзинг реализуется в ААС для частично кристаллических полимеров. Формирование пористости при деформировании полимеров по механизму межкристаллитного крейзинга происходит в пространстве между ламелями, и поры однородно распределены по всему объему полимера.

Таким образом, крейзинг можно рассматривать как универсальный метод получения мезо-

пористых материалов, которые могут быть использованы в качестве мембран, сорбентов и матриц нанокпозиционных материалов [3]. Деформирование полимеров в жидких ААС, содержащих низко- или высокомолекулярные соединения, позволяет получать нанокпозиции и полимер-полимерные смеси с высоким уровнем дисперсности компонентов и новыми функциональными свойствами, например, негорючестью, паропроницаемостью, ионной или электронной проводимостью, бактерицидными и фунгицидными свойствами, пролонгированным выделением полезной добавки и т.д. [5–15].

Преимущество использования крейзинга в качестве метода получения пористых материалов состоит в том, что морфологию и параметры пористой структуры можно регулировать за счет изменения природы полимера, ААС или условий деформирования (температуры, скорости и степени вытяжки). Однако высокодисперсная фибриллярно-пористая структура крейзов, как типичная коллоидная система с высокой удельной поверхностью, является термодинамически нестабильной и подвержена коагуляционным процессам [3]. Особенно заметные изменения в структуре деформированных полимеров происходят при релаксации напряжения, что проявля-

ется в виде низкотемпературной усадки вплоть до полного “залечивания” пористости [3, 4, 16, 17]. Вследствие этого для получения и последующего применения мезопористых материалов на основе полимеров, деформированных по механизму крейзинга, актуальными являются исследования, направленные на разработку подходов к стабилизации сформированной структуры.

В качестве объекта исследования выбран аморфный стеклообразный полиэтилентерефталат (ПЭТФ), деформирование которого в ААС осуществляется по механизму классического крейзинга. Структура ПЭТФ, формирующаяся в процессе вытяжки в ААС, охарактеризована достаточно подробно [3, 18–21], однако известны лишь единичные исследования, направленные на поиск способов стабилизации структуры ПЭТФ, деформированного по механизму крейзинга, после удаления ААС. В работе [22] для стабилизации структуры ПЭТФ и устранения напряжений, связанных с действием капиллярных сил в результате резкого изменения межфазной поверхностной энергии при удалении среды, осуществляли замену ААС на воду, которую затем удаляли с помощью лиофильной сушки. Однако после лиофильной сушки наблюдали значительную усадку деформированных образцов и уменьшение пористости ПЭТФ. В работе [23] разрабатывался метод, основанный на регенерации пористой структуры ПЭТФ после вытяжки в ААС путем повторной вытяжки на воздухе, но эффективность его также оказалась невысокой.

Конечной стадией получения пористых материалов, так называемых хард-эластиков, при растяжении частично кристаллических полимеров на воздухе является их отжиг для фиксирования размеров деформированных образцов [24]. Этот подход был использован для стабилизации пористой структуры полиэтилена высокой плотности со специфической слоевой ламеллярной структурой, деформированного в ААС по механизму межкристаллитного крейзинга [7, 25].

Целью данной работы было исследование деформации пленок аморфного стеклообразного ПЭТФ в ААС по механизму крейзинга и изучение эффективности отжига как способа стабилизации сформированной пористой структуры этого полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования были выбраны пленки аморфного стеклообразного ПЭТФ толщиной 100 мкм. В качестве ААС для деформирования ПЭТФ использовали изопропиловый спирт (ИЗП) и 40%-ный (по объему) водный раствор ИЗП.

Вытяжку ПЭТФ осуществляли при температуре 20°C со скоростью 5 мм/мин на динамометре Instron-1122. Размеры рабочей части пленок составляли 20 × 40 мм².

Пористость пленок в процессе вытяжки в присутствии ААС (W) определяли по изменению геометрических размеров по формуле $W = (V_t - V_0)/V_0$, где V_0 – исходный объем образца, V_t – объем образца после вытяжки. Пористость сухих образцов (W_c) после удаления ААС определяли гравиметрическим методом по привесу пленок после выдерживания их в полипропиленгликоле (ППГ) с молекулярной массой 400 Да и вычисляли по формуле $W_c = (V_t - V_0)/V_0 = (m_t - m_0)d/m_0d_{\text{ППГ}}$, где m_0 – масса исходного образца, m_t – масса образца с ППГ, d – плотность ПЭТФ (1.32 г/см³) и $d_{\text{ППГ}}$ – плотность ППГ (1.01 г/см³).

Паропроницаемость пленок измеряли в ячейках, на дно которых наливали воду для создания 100%-ной влажности; ячейку помещали в эксикатор с хлористым кальцием для создания нулевой влажности, испарение воды происходило через исследуемую пленку. Коэффициент паропроницаемости определяли как $K = (m_0 - m_t)/St$, где m_0 и m_t – начальная масса ячейки с образцом и ее масса по истечении времени t , S – площадь образца.

Теплофизические свойства ПЭТФ исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с помощью калориметра DSC 402 Phoenix (Netzsch) в инертной атмосфере. Масса исследуемых образцов составляла 2–3 мг, скорость нагревания 10 град/мин.

Исследование структуры ПЭТФ проведено методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Hitachi S-520.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Об эффективности влияния ААС на способность ПЭТФ к деформации по механизму крейзинга можно судить по изменению механических свойств полимера. На рис. 1 представлены динамометрические кривые растяжения пленок ПЭТФ на воздухе (1), в ИЗП (2) и в 40%-ном водном растворе ИЗП (3). По сравнению с деформированием полимера на воздухе вытяжка ПЭТФ в ИЗП и в его водном растворе происходит при меньшем уровне напряжения без изменения модуля упругости, что свидетельствует об отсутствии пластификации ПЭТФ в среде ИЗП.

При одинаковых условиях деформирования уровень снижения напряжения зависит от природы ААС и определяет эффективность крейзинга. Вода является инертной средой по отношению к ПЭТФ. Растяжение полимера в воде происходит аналогично растяжению на воздухе и не сопровождается образованием крейзов, поэтому по сравнению с растяжением в ИЗП вытяжка ПЭТФ

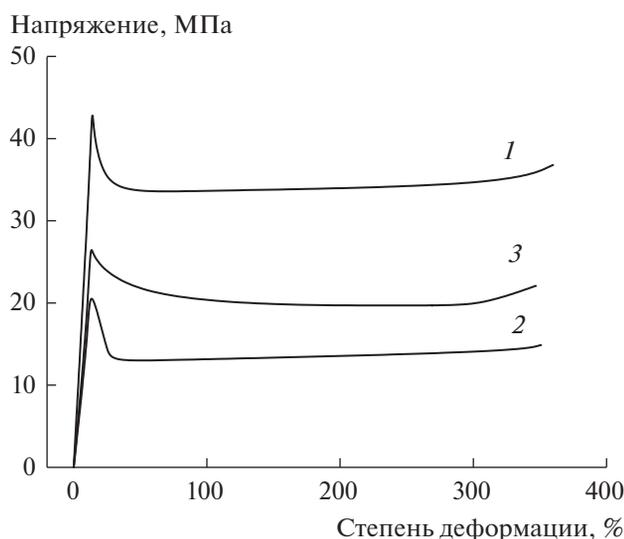


Рис. 1. Кривые растяжения ПЭТФ на воздухе (1), в ИЗП (2) и в 40%-ном водном растворе ИЗП (3).

в водно-спиртовом растворе происходит при более высоком уровне напряжения.

В отсутствие напряжения ПЭТФ практически не набухает в алифатических спиртах и водно-спиртовых растворах. Влияние таких жидкостей на механическое поведение ПЭТФ связано с понижением поверхностной энергии [3, 4].

На рис. 2 представлено СЭМ-изображение ПЭТФ, деформированного в ИЗП по механизму крейзинга. Как уже упоминалось выше, характерный для аморфных стеклообразных полимеров классический крейзинг сопровождается возникновением и развитием в полимере локальных зон неупругой деформации (крейзов). Однако после удаления ААС наноразмерная фибриллярно-пористая структура крейзов методом СЭМ не разрешается, и СЭМ-изображения дают только общее представление о структуре ПЭТФ, деформированного по механизму крейзинга. Видно, что наряду с крейзами (область 1 на рис. 2) в полимере присутствуют недеформированные области (2 на рис. 2). С увеличением степени вытяжки ширина крейзов увеличивается, в то время как протяженность областей недеформированного ПЭТФ уменьшается вплоть до полного перехода полимерного материала в крейзы.

По данным низкотемпературной адсорбции азота размер пор в ПЭТФ, деформированном по механизму крейзинга, составил 11 нм при 100%-ной степени вытяжки и 8 нм – при 150%-ной, что соответствует по номенклатуре ИЮПАК мезопористым материалам.

Величина пористости является главной характеристикой с точки зрения практического использования полимеров, деформированных по

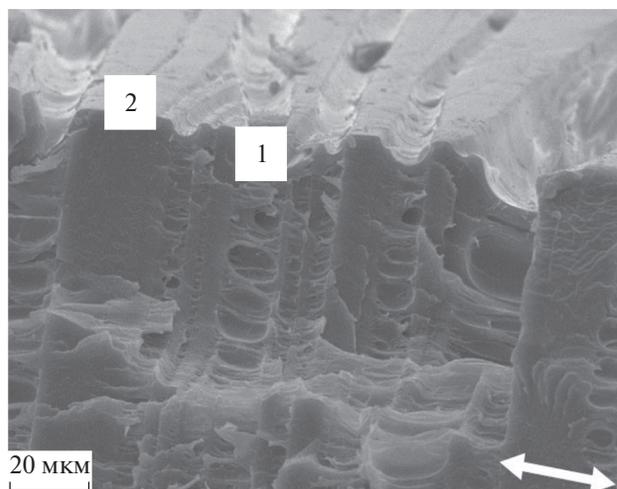


Рис. 2. СЭМ-изображение скола образца ПЭТФ, деформированного в ИЗП на 100%, направление вытяжки показано стрелкой; цифрой 1 на изображении указан участок с крейзами, цифрой 2 – участок блочного недеформированного полимера. Изображение получено после удаления ААС.

механизму крейзинга. Как правило, жидкость, в большей степени снижающая напряжение вытяжки, является более эффективной для получения материалов с высокой пористостью. С увеличением степени вытяжки все большая часть полимера переходит в крейзы, что приводит к увеличению пористости. Однако величина пористости определяется не только условиями вытяжки, но и стабильностью формирующейся при вытяжке в ААС фибриллярно-пористой структуры.

На рис. 3 представлена зависимость объемной пористости ПЭТФ от степени вытяжки полимера в ИЗП (кривая 1) и в водном растворе ИЗП (кривая 2). Здесь же приведены теоретическая зависимость пористости от степени вытяжки, рассчитанная в предположении, что деформация происходит по механизму “идеального” крейзинга без коагуляционных процессов в структуре крейзов (кривая 3), а также зависимость пористости от степени вытяжки ПЭТФ в ИЗП и последующей усадки полимера (кривая 4).

Согласно данным рис. 3 с увеличением степени вытяжки почти до 150% пористость возрастает для всех исследуемых условий растяжения, причем экспериментально измеренная пористость ПЭТФ (кривые 1, 2) близка к теоретически вычисленной (кривая 3). При степенях вытяжки больше 150% наблюдаются возрастающие отклонения от теоретической кривой, что свидетельствует о структурных перестройках фибриллярно-пористой структуры крейзов, которые приводят к уменьшению пористости. Интенсивность структурных превращений в виде коагуляционных процессов возрастает с увеличением степени

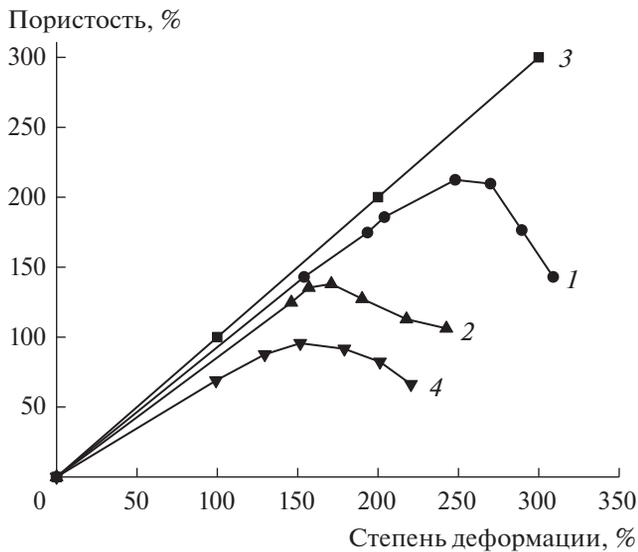


Рис. 3. Зависимость пористости от степени вытяжки ПЭТФ в ИЗП (1), в 40%-ном водном растворе ИЗП (2), теоретически вычисленная зависимость (3), после растяжения ПЭТФ в ИЗП и усадки (4).

вытяжки, то есть с увеличением ширины крейзов и длины фибрилл. Вода не является ААС, поэтому по сравнению с ИЗП водный раствор ИЗП является менее активной средой и в меньшей степени снижает поверхностную энергию ПЭТФ. В связи с этим пористость ПЭТФ, деформированного в водном растворе ИЗП, оказалась ниже, чем деформированного в ИЗП, при высоких степенях вытяжки (кривые 1, 2).

Таким образом, механические испытания, данные СЭМ и измерения объемной пористости позволяют сделать вывод, что деформация ПЭТФ в ИЗП происходит по механизму классического крейзинга и сопровождается формированием мезопористой структуры.

Усадка пленок ПЭТФ после растяжения приводит к уменьшению значений объемной пористости (кривая 4 рис. 3) по сравнению с пленками, которые после растяжения находятся в изометрических условиях (кривые 1 и 2 на рис. 3). Таким образом, очевидно, что стабилизацию

Таблица 1. Коэффициент паропроницаемости (K) и объемная пористость (W_c) образцов ПЭТФ, деформированных до разной степени вытяжки (ϵ)

ϵ , %	K , г м ⁻² сутки ⁻¹	W_c , %
0	0	0
100	575	20
125	680	27
150	730	32
200	460	23

структуры полимера, деформированного по механизму крейзинга, необходимо проводить в условиях, исключающих усадку. С этой целью отжиг деформированных образцов в ИЗП проводили при закреплении пленок в круговые рамки при температуре 75–80°C, близкой к температуре стеклования ПЭТФ ($T_c = 81^\circ\text{C}$) и не превышающей температуру кипения ИЗП (82°C).

Результаты исследований паропроницаемости и пористости полученных пористых материалов на основе ПЭТФ, деформированного по механизму крейзинга, после отжига в ИЗП в изометрических условиях и удаления ИЗП представлены в табл. 1.

Удаление летучей жидкой ААС (ИЗП) приводит к коагуляции фибрилл боковыми стенками, поэтому пористость полученных материалов оказалась значительно меньше пористости нативных образцов, определяемой до удаления ИЗП (рис. 3), однако отжиг позволил предотвратить усадку и сохранить открытопористую структуру ПЭТФ, проницаемую для паров воды. Согласно данным табл. 1 зависимость паропроницаемости и пористости полученных материалов от степени вытяжки ПЭТФ проходит через максимум. Максимальные значения паропроницаемости (730 г м⁻² сутки⁻¹) и пористости (32%) получены для ПЭТФ, деформированного на 150%.

Стабилизация структуры ПЭТФ, очевидно, обусловлена тем, что при отжиге в ААС происходит не только снятие внутренних напряжений в деформированном полимере, но и его кристаллизация. Для проверки этого предположения были проведены исследования структуры исходного ПЭТФ, ПЭТФ, деформированного в ИЗП на 150%, и ПЭТФ, отожженного после деформации на 150% в ИЗП, методом ДСК. Полученные термограммы представлены на рис. 4.

Исходный ПЭТФ является неориентированным аморфным полимером и способен к кристаллизации при температуре выше T_c полимера (79–81°C). Выше T_c на термограмме исходного полимера наблюдается экзотермический пик кристаллизации с максимумом при 130°C и последующий эндотермический пик плавления закристаллизованного полимера при 257°C (кривая 1 на рис. 4). На термограмме ПЭТФ, деформированного в ИЗП на 150%, присутствуют те же пики кристаллизации и плавления, что и для исходного ПЭТФ (кривая 2 на рис. 4), однако теплота кристаллизации оказалась ниже (табл. 2), что связано с изменением структуры ПЭТФ в результате деформации по механизму крейзинга. Поскольку в деформированном ПЭТФ присутствуют крейзы и области недеформированного полимера между ними (рис. 2), пик кристаллизации для этого образца, видимо, относится к кристаллизации участков аморфного ПЭТФ, расположенных

между крейзами. Для образца ПЭТФ, отожженного после деформации в ИЗП, пик кристаллизации отсутствует (кривая 3 на рис. 4), однако теплоты плавления и соответственно степени кристалличности как образцов, закристаллизовавшихся в процессе нагревания при проведении ДСК-исследования, так и предварительно отожженного образца, оказались близки (табл. 2). Алгебраическая сумма площадей пиков плавления и кристаллизации позволила оценить степень кристалличности образцов ПЭТФ до кристаллизации в процессе проведения ДСК (табл. 2).

Для недеформированного аморфного ПЭТФ степень кристалличности составила 11%, что может быть связано как с присутствием отдельных локальных упорядоченных зон мезофазы, близкой по свойствам к кристаллической фазе [26], так и с условиями получения термограмм. Для ПЭТФ, деформированного по механизму крейзинга, степень кристалличности составила 23%, что соответствует представлениям о кристаллизации ориентированного полимера в крейзах и подтверждается данными рентгеноструктурного анализа [27, 28]. Отжиг вблизи температуры стеклования ПЭТФ позволил увеличить степени кристалличности деформированного полимера до 33% и сформировать кристаллический каркас, который способен удерживать и сохранять пористую структуру крейзов после снятия напряжения.

Таким образом, для аморфного стеклообразного ПЭТФ, деформированного по механизму крейзинга, эффективным способом сохранения пористой структуры является отжиг в условиях, предотвращающих усадку, в присутствии ААС. Стабилизация структуры крейзов обусловлена кристаллизацией ПЭТФ и снятием внутренних напряжений в деформированном полимере. Полученные методом крейзинга в ААС пленки ПЭТФ можно отнести к “дышащим” материалам с объемной пористостью до 32% и паропроницаемостью до $730 \text{ г м}^{-2} \text{ сутки}^{-1}$.

Классический крейзинг позволяет получить хорошо выраженную анизотропную структуру на поверхности ПЭТФ с крейзами в виде канавок (бороздок) шириной несколько микрон, прорас-

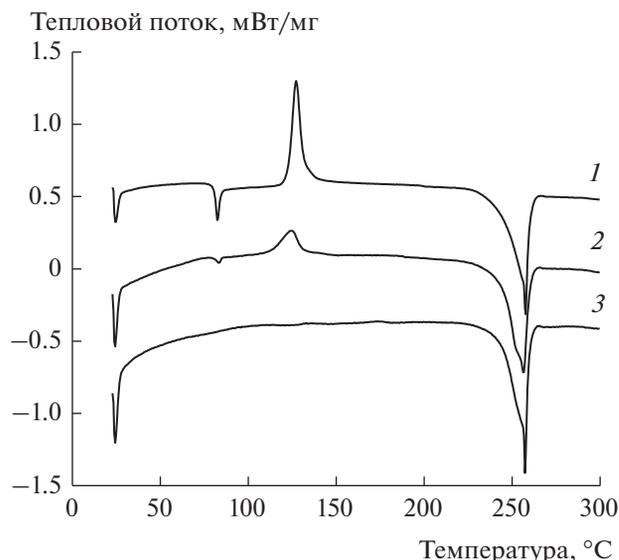


Рис. 4. Термограммы исходного образца ПЭТФ (1), ПЭТФ, деформированного в ИЗП на 150% (2), ПЭТФ, деформированного в ИЗП на 150% и затем отожженного в ИЗП в изометрических условиях (3).

тающих через всю толщу полимера в направлении, перпендикулярном оси вытяжки (рис. 5а). На оптических микрофотографиях видно, что капля воды принимает анизотропную форму — она вытянута вдоль бороздок крейзов. Исследование смачиваемости водой пленок ПЭТФ, деформированных по механизму классического крейзинга, показало, что анизотропия структуры вызывает анизотропию поверхностных свойств, в частности, анизотропию смачивания.

Краевой угол воды (θ) имеет разные значения при измерении вдоль и перпендикулярно оси вытяжки, т.е. зависит от направления крейзов (рис. 5б). θ , измеренный вдоль направления крейзов (вид с точки 1 на рис. 5а), оказался больше $\theta = 82^\circ$ для исходного ПЭТФ и составил 95° при 150%-ной степени вытяжки. θ , измеренный перпендикулярно направлению крейзов (вид с точки 2 на рис. 5а), оказался равен 70° , то есть меньше, чем для исходного ПЭТФ. После кипячения ПЭТФ в

Таблица 2. Теплота кристаллизации ($\Delta H_{кр}$), теплота плавления ($\Delta H_{пл}$) и степень кристалличности (χ) образцов ПЭТФ по данным ДСК

Образец	$\Delta H_{кр}$, Дж/г	$\Delta H_{пл}$, Дж/г	χ , % ($\Delta H_{пл} - \Delta H_{кр}$)/ $\Delta H_{\chi=100\%}$ *	$\chi_{ДСК}$, % $\Delta H_{пл}/\Delta H_{\chi=100\%}$ *
Исходный ПЭТФ (кривая 1 на рис. 4)	29	47	11	30
Деформация 150% (кривая 2 на рис. 4)	14	51	23	32
Деформация 150% и отжиг (кривая 3 на рис. 4)	0	52	33	33

* $\Delta H_{\chi=100\%}$ — теплота плавления идеального кристалла ПЭТФ, равная 160 Дж/г.

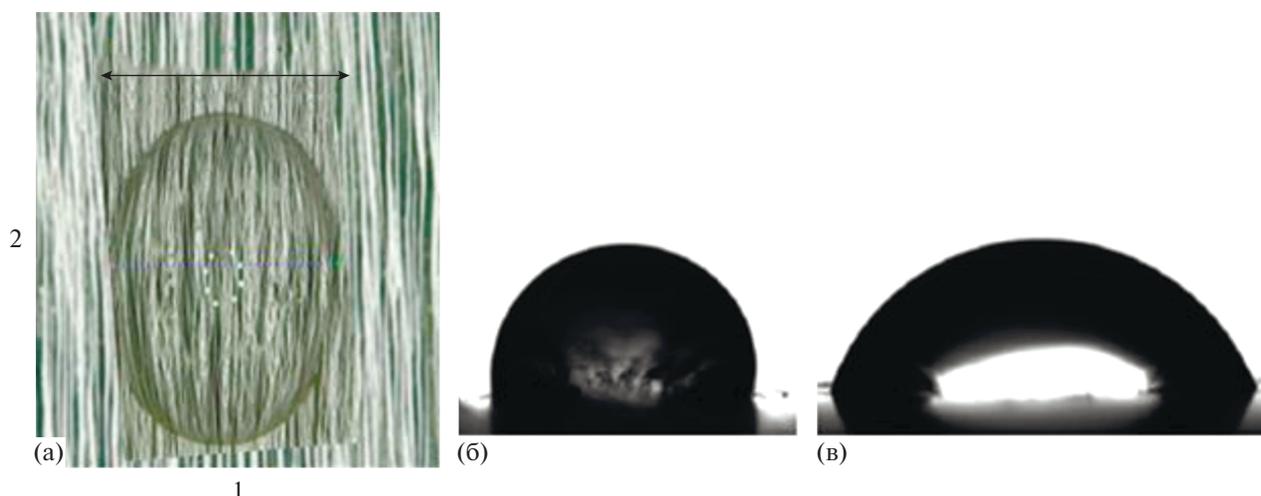


Рис. 5. (а) Оптическая микрофотография капли воды на поверхности ПЭТФ, деформированного по механизму крейзинга. Направление вытяжки указано стрелкой. Измерение краевого угла с точки наблюдения 1 (б) и с точки 2 (в) на рисунке (а).

ИЗП, возможно, вследствие присоединения гидроксильных радикалов угол смачивания исходного ПЭТФ уменьшился до 62° . Для деформированного на 150% по механизму крейзинга ПЭТФ после отжига в ИЗП θ , измеренный вдоль направления крейзов (вид с точки 1 на рис. 5а), оказался больше $\theta = 62^\circ$ для исходного ПЭТФ и составил 70° . Значение θ , измеренного перпендикулярно направлению крейзов (вид с точки 2 на рис. 5а), составило 55° , то есть меньше, чем для исходного ПЭТФ.

Таким образом, крейзинг позволяет получать структуры с анизотропией рельефа поверхности, что в свою очередь приводит к анизотропии смачивания. Возможность стабилизации пористой структуры ПЭТФ, деформированного по механизму крейзинга, расширяет область его практического использования в качестве “дышащих” упаковочных и укрывных материалов, пористых мембран, матриц для создания нанокматериалов и полимерных смесей, в том числе материалов с анизотропией поверхностных свойств.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (соглашение № 075-15-2020-794).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ребиндер П.А., Шукин Е.Д. // УФН. 1972. Т. 108. С. 3.
2. Kambour R.P. // J. Polym. Sci.: Macromol. Rev. 1973. V. 7. P. 1.
3. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Роль поверхностных явлений в структурно-механическом поведении полимеров. М.: Физматлит, 2014.
4. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. С. 451.
5. Ярышева А.Ю., Полянская В.В., Рухля Е.Г., Дементьев А.И., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Коллоид журн. 2011. Т. 73. С. 565.
6. Yarysheva A.Y., Dolgova A.A., Yarysheva L.M., Arzhakova O.V. // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. P. 507.
7. Yarysheva A.Y., Rukhlya E.G., Grokhovskaya T.E., Dolgova A.A., Arzhakova O.V. // J. Appl. Polym. Sci. 2019. V. 136. P. 48567.
8. Ярышева Л.М., Ярышева А.Ю., Волынский А.Л. // Журн. общей химии. 2019. Т. 89. С. 2092.
9. Goel P., Möller M., Weichold O. // Chem. Mater. 2009. V. 21. P. 3036.
10. Волынский А.Л., Никонорова Н.И., Волков А.В., Москвина М.А., Туян А.А., Ярышев Н.Г., Аржакова О.В., Долгова А.А., Рухля Е.Г., Трофимчук Е.С., Абрамчук С.С., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф. // Коллоид журн. 2010. Т. 72. С. 458.
11. Gillanders R.S., Arzhakova O.V., Hempel A., Dolgova A., Kerry J.P., Yarysheva L.M., Bakeev N.F., Volynskii A.L., Papkovsky D.B. // Anal. Chem. 2010. V. 82. P. 466.
12. Go D., Takarada W., Aneja A., Kikutani T. // Mater. Today Commun. 2019. V. 19. P. 98.
13. Goldade V., Vinidiktova N. // ISJ Theor. Appl. Sci. 2017. V. 47. P. 178.
14. Andronova A.P., Popryadukhina S.I., Egorov I.A., Aleshicheva N.B. // Fibre Chem. 2011. V. 43. Article 86.
15. Kale R.D., Banerjee A., Katre G. // Fibers Polym. 2015. V. 16. P. 54.
16. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2009. Т. 51. С. 1783.

17. Yarysheva A.Yu., Bagrov D.V., Kechek'yan P.A., Rukhlya E.G., Bakirov A.V., Yarysheva L.M., Chvalun S.N., Volynskii A.L. // *Polymer*. 2019. V. 169. P. 234.
18. Аржакова О.В., Миронова А.А., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // *Высокомолек. соед. А*. 1996. Т. 38. С. 1166.
19. Миронова А.А., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // *Высокомолек. соед. А*. 1996. Т. 38. С. 828.
20. Ефимов А.В., Шерба В.Ю., Озерин А.Н., Ребров А.В., Бакеев Н.Ф. // *Высокомолек. соед. А*. 1990. Т. 32. С. 456.
21. Yarysheva A.Yu., Arzhakova O.V., Yarysheva L.M., Volynskii A.L. // *Polymer*. 2018. V. 158. P. 243.
22. Синевич Е.А., Праздничный А.М., Бакеев Н.Ф. // *Высокомолек. соед. А*. 1995. Т. 37. С. 1521.
23. Синевич Е.А., Праздничный А.М., Ребров А.В., Бакеев Н.Ф. // *Высокомолек. соед. А*. 1994. Т. 36. С. 1499.
24. Himma N.F., Anisah N., Prasetya N., Wenten I.G. // *J. Polym. Eng.* 2016. V. 36. P. 329.
25. Arzhakova O.V., Dolgova A.A., Yarysheva L.M., Volynskii A.L., Bakeev N.F. // *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2011. V. 2. P. 493.
26. Козлов Г.В., Новиков В.У. // *УФН*. 2001. Т. 171. С. 717.
27. Синевич Е.А., Праздничный А.М., Бакеев Н.Ф. // *Высокомолек. соед. А*. 1996. Т. 38. С. 276.
28. Ефимов А.В., Шерба В.Ю., Озерин А.Н., Ребров А.В., Бакеев Н.Ф. // *Высокомолек. соед. А*. 1990. Т. 32. С. 828.