

ТЕОРИЯ
И МОДЕЛИРОВАНИЕ

УДК 541.(64+18):546.57:547.(313+462.3)

РАСЧЕТ ВЯЗКОСТИ ДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЫ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА
С АДОРБЦИОННЫМ ПОЛИМЕРНЫМ СЛОЕМ СОПОЛИМЕРА
ЭТИЛЕНА И МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

© 2019 г. Е. А. Курская^а, Т. А. Мацевич^б, Н. А. Самойлова^а,
М. А. Краюхина^а, А. А. Аскадский^{а,б,*}

^аИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

^бМосковский государственный строительный университет
129337 Москва, Ярославское ш., 26, Россия

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

Поступила в редакцию 30.12.2018 г.

После доработки 27.03.2019 г.

Принята к публикации 12.04.2019 г.

Представлена модель стабилизации сферических наночастиц серебра амфифильными макромолекулами сополимера этилена и малеиновой кислоты в водной среде на основании ранее полученных методами просвечивающей электронной микроскопии и динамического рассеяния света экспериментальных данных. Рассмотрена применимость различных вискозиметрических уравнений для описания поведения полидисперсной системы при электростерической стабилизации наночастиц. Получено выражение для относительной вязкости дисперсий сферических наночастиц серебра с адсорбционным слоем сополимера этилена и малеиновой кислоты в водной среде. Это уравнение связывает величину относительной вязкости с химическим строением полимера, величинами молекулярной массы, концентрации и радиуса наночастиц с учетом наличия адсорбционного полимерного слоя.

DOI: 10.1134/S2308112019040060

ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы серебра имеют ярко выраженные бактерицидные и оптические свойства. Наряду с другими наночастицами металлов они используются в биомедицинских областях в качестве антибактериальных и диагностических средств [1–4], а также в составе наномодифицированных материалов [5, 6]. Наночастицы синтезируют различными физическими, химическими и биологическими методами [7–9]. Свойства наночастиц зависят от стабильности их формы и величины. При этом важную роль играют условия стабилизации частиц: строение молекул стабилизатора и ионный состав дисперсионной среды [10, 11]. Для увеличения устойчивости поверхности наночастиц к действию агрессивной окружающей среды, содержащей ионы хлора и кислород [12–14], могут быть использованы методы хемосорбции различных соединений, в частности, содержащих сульфогруппы [15–17], а для увеличения агрегативной стабильности — методы физической адсорбции дифильных или амфифильных макромолекул различного строения [18–20]. При этом на адсорбционную способность макромолекул стабилизатора влияет не только их гибкость [21, 22], гидрофильно-гидрофобный баланс и по-

лиэлектролитные свойства, но и качество растворителя [23, 24], а также форма, размер и кривизна поверхности гидрофобных наночастиц [25]. Гидрофильно-гидрофобный баланс адсорбированных макромолекул может изменяться при чередовании сомономеров, блоков или привитых макромолекулярных фрагментов разной степени гидрофильности [26–28]. Полимерные стабилизаторы обеспечивают стерическую или, в случае полиэлектролитов, электростерическую стабилизацию гидрофобных наночастиц в водной среде [29–31]. Ионогенные макромолекулы обеспечивают сравнительно высокую стабилизацию наночастиц, но при этом обладают чувствительностью к величине рН и ионному составу среды. Эффективными стабилизаторами наночастиц серебра являются азотсодержащие макромолекулы, например, поливинилпирролидон, хитозан, альбумин [32–34], или макромолекулы полианионной природы. Последние способны образовывать комплексы координационно-ионной природы с катионами серебра — прекурсорами наночастиц при химическом способе их синтеза с последующим восстановлением и образованием стабилизированных наночастиц [35]. Однако агрегативная нестабильность наночастиц, на которую вли-

ают условия хранения (например, растворенный кислород воздуха, воздействие света или температуры [36]), а также ионный и химический состав среды [37], определяет изменение бактерицидных и физико-химических свойств дисперсной системы [38]. Так, при изменении размеров и формы наночастиц серебра меняются оптические и вязкостные свойства системы [39, 40].

В данной работе была изучена связь между относительной вязкостью и размерами сферических наночастиц серебра, стабилизированных макромолекулами амфифильного сополимера этилена и малеиновой кислоты в разбавленных водных растворах (золях) в слабощелочной среде в условиях полиэлектролитного набухания макромолекул.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Препарат стабилизированного наноразмерного серебра получали путем химического восстановления катионов серебра AgNO_3 квалификации ч.д.а. (“Реахим”, Россия) в присутствии амфифильного сополимера этилена и малеиновой кислоты, полученного путем гидролиза при растворении в бидистиллированной воде сополимера малеинового ангидрида с этиленом, молекулярной массой звена $M_0 = 144$ и $M_w = 25 \times 10^3$ (“Monsanto”, США). Для полимерного комплекса катионного серебра к раствору сополимера ($c = 1 \text{ г/дл} = 0.01 \text{ г/см}^3 = 0.03937$, $M \sim 0.4$ [41]) при рН 7 и интенсивном перемешивании добавляли эквимольное количество свежеприготовленного 0.1 моль/л раствора AgNO_3 . Через 30 мин к охлажденному до 4°C раствору полимерной соли серебра при интенсивном перемешивании добавляли свежеприготовленный и охлажденный водный раствор NaNH_4 (0.1 моль/л) (“Panreac sintesis”, Испания), взятый в 5-кратном мольном избытке по отношению к ионам серебра (до достижения концентрации в смеси 0.20 моль/л). Дисперсию стабилизированного наноразмерного серебра диализовали против бидистиллированной воды и хранили при температуре 4°C .

Вязкость водных растворов сополимера этилена и малеиновой кислоты, а также дисперсий стабилизированного наноразмерного серебра Ag –этилена-малеиновой кислоты с $M_0 = 252$ в 0.05 моль/л глициновом буфере при рН 9 и $T = 25^\circ\text{C}$ измеряли с помощью вискозиметра Уббе-лоде с диаметром капилляра 3 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Механизм стабилизации наночастиц серебра с помощью амфифильных макромолекул сополимера этилена и малеиновой кислоты

В данной работе в качестве стабилизаторов гидрофобных наноразмерных частиц серебра (Ag –наноразмерные частицы) в водной среде бы-

ли использованы гибкие амфифильные макромолекулы сополимера этилена и малеиновой кислоты $-(\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CHCOOH—CHCOOH—})_n\text{—}$. Наночастицы Ag –сополимер этилена и малеиновой кислоты получали путем восстановления катионов серебра в составе электростатических комплексов с этилен-малеиновой кислотой эквимольного состава. Методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и динамического рассеяния света (ДРС) было установлено [41], что в слабощелочной среде (рН 9, $I = 0.05$ моль/л) сферические Ag –наноразмерные частицы со средней величиной радиуса $R = 1$ нм имели адсорбционную полимерную оболочку толщиной $l = 6.4$ нм и объемом 1692 нм^3 , при этом общий радиус наноразмерных частиц Ag –сополимер этилена и малеиновой кислоты составлял 7.4 нм, а объем — 1696.3 нм^3 . Радиус клубка одной макромолекулы этилена и малеиновой кислоты составлял ~ 5.8 нм и имел объем 816.7 нм^3 . По расчетам в полимерном слое наноразмерных частиц Ag^+ –этилен-малеиновой кислоты содержится около двух (2.07) макромолекул сополимера с 360 повторяющимися димерными звеньями. Учитывая параметры отдельного атома серебра, было установлено, что одна Ag –наноразмерная частица объемом 4.19 нм^3 состояла из 335 атомов серебра (табл. 1, № 1–8). Из этих данных следует, что в прекурсорной наноразмерных частиц Ag –сополимер этилена и малеиновой кислоты — электростатическом комплексе Ag –сополимер этилена и малеиновой кислоты эквимольного состава, перед стадией восстановления почти каждое повторяющееся звено макромолекулы (93%) связывало координационно-ионными связями один катион серебра [35].

При количестве макромолекул сополимера этилена и малеиновой кислоты в полимерном слое 2.07, их массе 8.59×10^{-20} г (табл. 1, № 15) и объеме полимерного слоя $0.1692 \times 10^{-17} \text{ см}^3$ была определена величина плотности макромолекул в адсорбционном слое $\rho = 0.0507 \sim 0.051 \text{ г/см}^3$ (табл. 1, № 16). Плотность макромолекул сополимера этилена и малеиновой кислоты в аналогичных условиях в отсутствие наночастиц серебра также составляла $0.0507 \sim 0.051 \text{ г/см}^3$ (табл. 1, № 18). Следовательно, адсорбция двух макромолекул кислоты на гидрофобной поверхности наночастиц серебра не сопровождалась значительным изменением плотности макромолекул.

Методом ГПХ (с использованием CL-сефарозы 6В) было установлено, что в результате синтеза в указанных выше условиях (при эквимольных количествах исходных компонентов Ag^+ и сополимера этилена и малеиновой кислоты), дисперсная система наночастиц Ag –сополимер этилена и малеиновой кислоты не содержала заметного ко-

Таблица 1. Параметры дисперсной системы наночастиц Ag–сополимер этилена и малеиновой кислоты, определенные физико-химическими методами и рассчитанные из экспериментальных данных (при эквимольном составе компонентов, $c = 1$ г/дл ~ 0.0397 моль/л, pH 9, $I = 0.05$ моль/л)

Компоненты системы	Параметры
1. Одна наночастица серебра без полимерного слоя Ag–наноразмерная частица*	$R = 1 \pm 0.1$ нм, $v = 4.19$ нм ³
2. Одна наночастица серебра с полимерным слоем Ag–этилен-малеиновая кислота**	$a = 7.4 \pm 0.4$ нм, $v = 1696.3$ нм ³
3. Одна макромолекула сополимера этилена и малеиновой кислоты** ($N = 174$, $M_w = 25.0 \times 10^3$)	$r = 5.8 \pm 0.5$ нм, $v = 816.7$ нм ³
4. Объем полимерного слоя одной наноразмерной частицы при толщине слоя $l = 6.4$ нм**	$v = 1696.3 - 4.19 = 1692$ нм ³
5. Число макромолекул сополимера этилена и малеиновой кислоты в полимерном слое одной наноразмерной частицы Ag–сополимер этилена и малеиновой кислоты	$1692 \text{ нм}^3 : 816.7 \text{ нм}^3 = 2.07$ макромолекул
6. Число димерных звеньев в оболочке одной наноразмерной частицы Ag–сополимера этилена и малеиновой кислоты	$174 \text{ звеньев} \times 2.07 = 360$ димеров
7. 1 димерное звено сополимера этилена и малеиновой кислоты в слое одной наноразмерной частицы Ag–сополимера этилена и малеиновой кислоты	$v_d = 1692 \text{ нм}^3 : 360 = 4.70 \text{ нм}^3$, $a_d = 1.04$ нм
8. Количество атомов Ag в одной Ag–наноразмерной частице ($r_{\text{Ag}} = 0.144$ нм, $\text{Ag} = 0.0125 \text{ нм}^3$ плотность $\rho_{\text{Ag}} = 10.5$ г/см ³)	$4.19 \text{ нм}^3 : 0.0125 \text{ нм}^3 = 335.2$ атомов
9. Количество атомов Ag в 1 см ³ (при 4.29 г Ag в 1 л через число Авогадро)	$6.022 \times 10^{23} \times 4.29/108 = 0.2392 \times 10^{23} : 10^{-3} = 0.239 \times 10^{20}$ атомов
10. Количество Ag–наноразмерных частиц в 1 см ³	0.2392×10^{20} атомов : 335.2 $= 0.7136 \times 10^{17}$ атомов
11. Объем, занимаемый всеми наноразмерными частицами Ag–сополимера этилена и малеиновой кислоты в 1 см ³ раствора	$1696.3 \text{ нм}^3 \times 0.7136 \times 10^{17} = 1210.5 \times 10^{17} \text{ нм}^3 = 0.121 \text{ см}^3$
12. Плотность наноразмерных частиц Ag–сополимера этилена и малеиновой кислоты в 1 см ³ (при $c = 1$ г/дл = 1×10^{-2} г/см ³)	$0.01 \text{ г} : 0.121 \text{ см}^3 = 0.082 \text{ г/см}^3$
13. Количество макромолекул сополимера этилена и малеиновой кислоты, связывающих 335.2Ag ⁺ \rightarrow 335.2Ag ⁰ , составляющих одну Ag–наноразмерную частицу с $R = 1$ нм	$335.2 : 174 = 1.93 \sim 2$ макромолекулы
14. Число макромолекул сополимера этилена и малеиновой кислоты в 1 см ³ (при 5.71 г сополимера этилена и малеиновой кислоты в 1 л через число Авогадро)	1.38×10^{17} макромолекул
15. Масса 2.07 макромолекул сополимера этилена и малеиновой кислоты в адсорбционном слое одной Ag–наноразмерной частицы	$25 \times 10^3 \times 2.07/6.022 \times 10^{23} = 8.59 \times 10^{-20}$ г
16. Плотность сополимера этилена и малеиновой кислоты в объеме полимерного слоя всех Ag–наноразмерных частиц составляет 0.051 г/см ³	$8.59 \times 10^{-20} \text{ г} : 0.1692 \times 10^{-17} \text{ см}^3 = 0.051 \text{ г/см}^3$
17. Объем, занимаемый всеми макромолекулами сополимера этилена и малеиновой кислоты в 1 см ³ = 0.1127 см ³	$816.7 \text{ нм}^3 \times 1.38 \times 10^{17} = 1127 \times 10^{17} \text{ нм}^3 = 0.1127 \text{ см}^3$
18. Плотность сополимера этилена и малеиновой кислоты в 1 см ³ раствора	$5.71 \times 10^{-3} \text{ г} : 0.113 \text{ см}^3 = 0.051 \text{ г/см}^3$

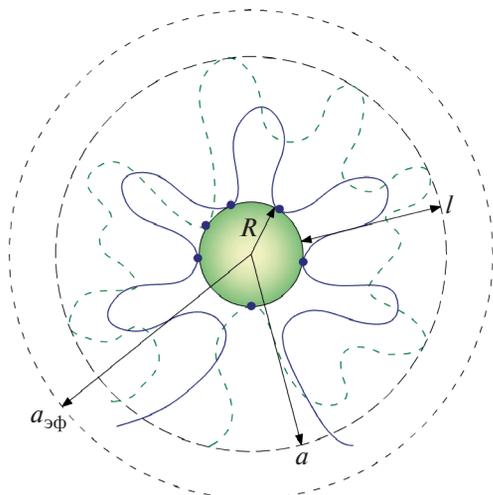
*Измерено методом ПЭМ; **измерено методом ДРС.

личества свободных макромолекул сополимера, не адсорбированных на поверхности наночастиц.

Известно, что гибкие амфифильные макромолекулы могут адсорбироваться на гидрофобной поверхности отдельными неполярными группами с образованием так называемых “петель” и “хвостов” [42, 43]. Предполагаемая схема адсорб-

ции гибкоцепных амфифильных макромолекул сополимера этилена и малеиновой кислоты на поверхности наночастиц серебра: R – радиус Ag–наноразмерной частицы, l – толщина адсорбционного сополимерного слоя, a – радиус наночастицы Ag–сополимер этилена и малеиновой кислоты, $a_{\text{эф}}$ – эффективный радиус наночастицы

Ag–сополимер этилена и малеиновой кислоты с учетом двойного электрического слоя:



$$N_{\text{адс}} = 4\pi \left(\frac{R^2}{a_d^2} \right) \varphi_s \quad (2)$$

Из этого следует, что макромолекулы сополимера имеют на поверхности наночастицы около трех адсорбированных димерных звеньев. Остальные димерные звенья в виде “петель” и “хвостов” находятся в водном окружении полимерного слоя. Взаимодействия регулярно расположенных в двух цепях гидрофобных групп могут обеспечивать устойчивые межмолекулярные контакты в гидрофильном адсорбционном полимерном слое. Существование “гелеподобного” полимерного слоя с пониженной макромолекулярной подвижностью было установлено для адсорбированных амфифильных модифицированных макромолекул полиакриловой кислоты на плоской гидрофобной поверхности [46].

Причем по утверждению, приведенному в работе де Жена, при адсорбции “обычно реализуется ситуация, в которой несколько цепей конкурируют за один и тот же участок поверхности”. В работе [44] представлен вывод о том, что в отличие от жестких макромолекул, при адсорбции гибких макромолекул на поверхности образуется два полимерных слоя. Пользуясь скейлинговым подходом де Жена [42] к процессу адсорбции заряженных макромолекул из раствора на незаряженную поверхность с учетом ее кривизны [43], определили общее количество димерных звеньев макромолекул сополимера этилена и малеиновой кислоты, адсорбированных на сферической поверхности Ag–наноразмерные частицы.

Для случая, когда объемная доля адсорбированных макромолекул (φ_s) значительно превосходит объемную долю макромолекул в растворе, выполняется [43]:

$$\varphi_s = \frac{3a_d n N}{4\pi[(R+l)^3 - R^3]}, \quad (1)$$

где a_d – размер димерного звена, n – количество макромолекул в полимерном слое, N – степень полимеризации макромолекулы сополимера этилена и малеиновой кислоты, R – радиус наночастицы серебра Ag–наноразмерная частица, l – толщина адсорбционного полимерного слоя.

Величина φ_s представляет собой отношение димерных звеньев макромолекулы у поверхности наночастицы к объему полимерного слоя. В данном случае с учетом данных табл. 1 (№ 7), размер димерного звена $a_d = 1.04$ нм. При объеме полимерного слоя 1692 нм^2 (табл. 1, № 4) $\varphi_s = 0.094$. Так как радиус $R_{\text{Ag-наноразм.ч}} = 1$ нм, число адсорбированных на поверхности наночастиц димерных звеньев $N_{\text{адс}}$, рассчитанное по формуле (2), приблизительно равно 3:

Расчет относительной вязкости дисперсной системы Ag–сополимер этилена и малеиновой кислоты в водной среде

Для расчета величины относительной вязкости дисперсной системы необходимо определить величину объемной доли наночастиц Ag–сополимер этилена и малеиновой кислоты. Зная величины ρ_{Ag} , $V_{\text{Ag-наноразм.ч}}$, $\rho_{\text{Ag-сополимер этилена и малеин.к}}$, $V_{\text{Ag-сополимер этилена и малеин.к}}$, а также $\rho_{\text{сополимер этилена и малеин.к}}$ и $V_{\text{сополимер этилена и малеин.к}}$ (табл. 1), можно рассчитать величину плотности наночастиц Ag–сополимер этилена и малеиновой кислоты [46]: $\rho_{\text{Ag-сополимер этилена и малеин.к}} = (\rho_{\text{Ag}} V_{\text{Ag}} + \rho_{\text{сополимер этилена и малеин.к}} V_{\text{сополимер этилена и малеин.к}}) / V_{\text{Ag-сополимер этилена и малеин.к}} = 0.082 \text{ г/см}^3$, а также величину их объемной доли в 1 см^3 : $\varphi_{\text{Ag-сополимер этилена и малеин.к}} = V_{\text{Ag-сополимер этилена и малеин.к}} n_{\text{Ag-сополимер этилена и малеин.к}} / (V_{\text{Ag-сополимер этилена и малеин.к}} n_{\text{Ag-сополимер этилена и малеин.к}} + V_{\text{H}_2\text{O}}) = 0.1696 \times 10^{-17} \cdot 0.7136 \times 10^{+17} / (0.121 + 0.988) = 0.109$, где 0.121 см^3 – объем, занимаемый всеми наноразмерными частицами Ag–сополимер этилена и малеиновой кислоты в 1 см^3 ; 0.988 см^3 – объем, занимаемый водным раствором при $c = 0.01 \text{ г/см}^3$, при плотности 1.002 г/см^3 и массе раствора 0.99 г . Параметр $\varphi_{\text{Ag-сополимер этилена и малеин.к}}$ входит в большинство уравнений для расчета вязкости дисперсных систем. Нужно отметить, что при расчетах величины $\varphi_{\text{Ag-сополимер этилена и малеин.к}}$ на основании измерений размеров частиц методом ДРС не учитывается величина электростатического потенциала наночастиц. В каждом повторяющемся звене макромолекулы сополимера этилена и малеиновой кислоты содержат две карбоксильные группы, степень ионизации которых определяется величиной pH и ионным составом среды.

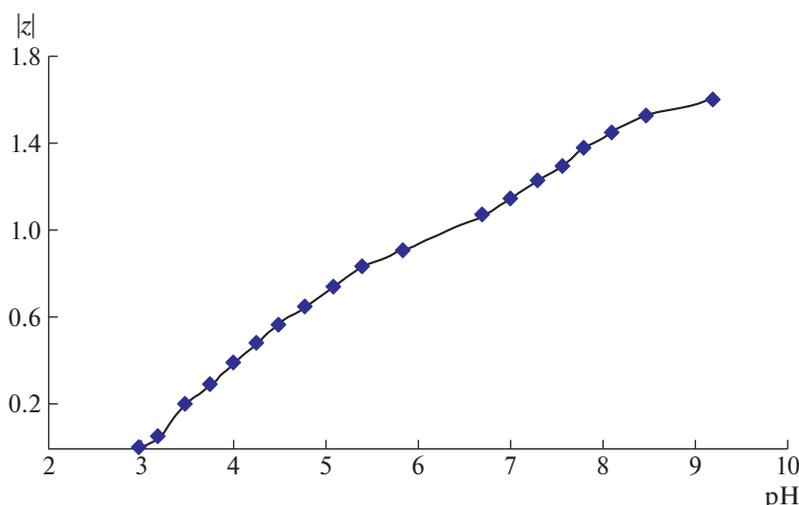


Рис. 1. Кривая титрования 0.01 моль/л водного раствора макромолекул сополимера этилена и малеиновой кислоты в присутствии 0.05 моль/л нитрата калия с помощью 0.1 моль/л раствора NaOH при комнатной температуре. За среднее значение отрицательного заряда мономерного звена вследствие ионизации двух карбоксильных групп z принимали удельное количество связанных гидроксил-ионов.

Рассматриваемая дисперсная система сферических наночастиц Ag–сополимер этилена и малеиновой кислоты представляет собой разбавленный водный раствор (золь), состоящий из так называемых уномеров с радиусом $a = 7.4$ нм и агрегатов наночастиц с радиусом 83 нм [41]. Количество агрегатов в системе увеличивалось в процессе хранения от 1 до 60 суток ($T = 23^\circ\text{C}$) приблизительно с 10 до 50%. Полианионная природа макромолекул стабилизатора сополимера этилена и малеиновой кислоты обуславливает их сильное набухание в щелочной среде и сравнительно большую величину отношения толщины полимерной оболочки l к радиусу наночастиц серебра ($l/R = 6.4$). Величина относительной вязкости, рассчитанная для сферических наночастиц Ag–сополимер этилена и малеиновой кислоты при $\varphi_{\text{Ag-сополимер этилена и малеин.к}} = 0.109$ по классическим уравнениям Mooney [47], Krieger–Dougherty [48], Batchelor [49], оказалась приблизительно втрое меньше, чем экспериментально определенное значение (например, при концентрации $c = 1$ г/дл $\eta_{\text{отн}} = 3.93$). Формулы, которые использовались для расчета вязкости сферических суспензий с полимерной стабилизационной оболочкой (например, в виде полиметакриловой кислоты [50] или желатина [51]) также оказались неприемлемыми, поскольку предназначались для расчетов вязкости частиц с малой величиной отношения толщины адсорбционной оболочки к радиусу суспензий ($l/a < 0.3$).

Для адекватного описания вязкостных свойств системы Ag–сополимер этилена и малеиновой кислоты требовалось учитывать полиэлектролитные свойства адсорбированных макромолекул сополимера этилена и малеиновой кислоты, которые влияют на величину эффективной объем-

ной доли и, следовательно, вязкости дисперсной системы [52]. Кривая титрования сополимера этилена и малеиновой кислоты на рис. 1 демонстрирует, что в щелочной среде при pH 9 каждое повторяющееся звено содержит ~ 1.6 отрицательно заряженных групп. Из этих данных можно рассчитать заряд Q , плотность заряда σ и поверхностный потенциал ψ_s стабилизированных наночастиц [53]. Соответствующие расчеты приведены в приложении. Было установлено, что эффективная объемная доля наночастиц Ag–сополимер этилена и малеиновой кислоты с учетом электростатического потенциала макромолекул и двойного электрического слоя низкомолекулярных ионов увеличивалась до величины $\varphi_{\text{эф}} = 0.395$.

С учетом увеличения количества агрегатов в системе в процессе хранения величину относительной вязкости раствора наночастиц Ag–сополимер этилена и малеиновой кислоты рассчитывали по известным формулам, применяемых как для монодисперсных, так и для бимодальных систем. Уравнение Russel [54] позволяет определить величину относительной вязкости системы монодисперсных заряженных твердых сферических частиц:

$$\eta_{\text{отн}} = 1 + 2.5\varphi + \left[2.5 + 3/40 \left(\frac{d_{\text{эф}}}{a} \right)^5 \right] \varphi^2$$

Оказалось, что $\eta_{\text{отн}} = 4.79$ (22% ошибки) при значениях: $\varphi_{\text{эф}} = 0.356$ – объемная доля для 90% уномерных наночастиц, $d_{\text{эф}} = 22.73$ нм – эффективный диаметр заряженных наночастиц (см. Приложение), $a = 7.4$ нм – радиус наночастиц с полимерной оболочкой без учета двойного электрического слоя (табл. 1, № 2).

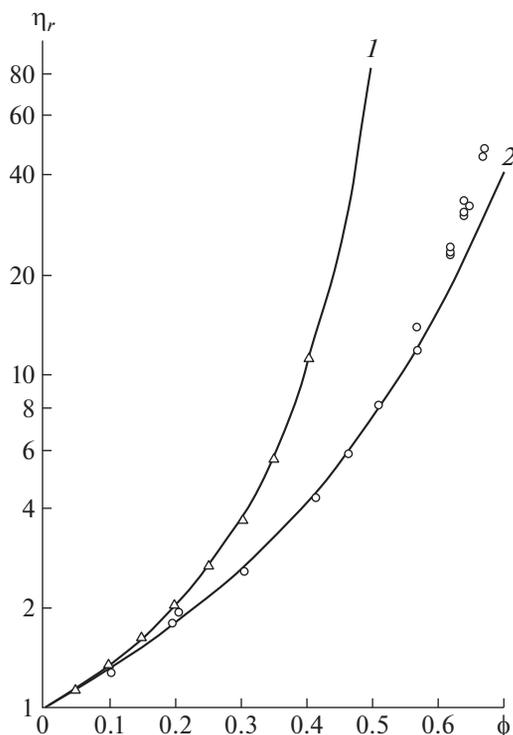


Рис. 2. Теоретические кривые зависимости величины относительной вязкости от объемной доли полимера, рассчитанные с учетом экспериментальных данных для бимодальной дисперсной системы по модифицированным уравнениям Mooney [47]: 1 – $\eta_{отн} = \exp [2.5\phi/(1 - 1.43\phi)]$ Vard [58], 2 – $\eta_{отн} = \exp [2.5\phi/(1 - 0.75\phi)]$ Eilers [59].

Помимо этого, величину относительной вязкости золя наночастиц Ag–сополимер этилена и малеиновой кислоты определяли по формуле Visserano [55], пригодной для расчета относительной вязкости моодисперсных систем в широком диапазоне концентрации:

$$\eta_{отн} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-2} \left[1 - 0.4 \left(\frac{\phi}{\phi_m}\right) + 0.34 \left(\frac{\phi}{\phi_m}\right)^2\right]$$

Здесь $\eta_{отн} = 4.48$ (14% ошибки) при значениях: $\phi_m = 0.64$ и $\phi_{эф} = 0.356$ (для 90% унимеров).

Относительную вязкость разбавленной дисперсной системы с взаимодействующими дисперсными частицами разного размера можно определить по уравнению Batchelor [56]: $\eta_{отн} = 1 + 2.5\phi + 7.6\phi^2$, $\eta_{отн} = 3.18$ (18% ошибки). Аналогичная зависимость (при значениях $\phi = 0.1–0.6$) для взаимодействующих моодисперсных сферических частиц суспензий, образующих при столкновениях агрегаты, может быть выражена в соответствии с уравнением $\eta_{отн} = 1 + 2.5\phi + 10.5\phi^2 + 0.00273e^{16.6\phi}$ [57]. Было установлено, что ошибка в определении величины $\eta_{отн}$ увеличивается с ростом значения ϕ . В случае дисперс-

ной системы наноразмерных частиц Ag–сополимер этилена и малеиновой кислоты (при $\phi_{эф} = 0.356$ для 90% унимеров) $\eta_{отн} = 4.18$ (6% ошибки).

В присутствии приблизительно 50%-го количества агрегатов наночастиц (через два месяца хранения системы наноразмерные частицы Ag–сополимер этилена и малеиновой кислоты [41]) для расчета вязкости бимодальной системы может использоваться уравнение Mooney [47]:

$$\eta_{отн} = \exp \frac{2.5\phi_1}{1 - k\phi_1 - \phi_2} \exp \frac{2.5\phi_2}{1 - k\phi_2} \quad (3)$$

В соответствии с уравнением (3) $\eta_{отн} = 3.79$ (3% ошибки) при следующих значениях основных параметров: $\phi_m = 0.74$, ϕ_1 (унимеров) = ϕ_2 (агрегатов) = $0.395 : 2 = 0.197$ и $k = 0.75$ (величина коэффициента получена из уравнения Eilers [58]). При $k = 1.43$ (величина коэффициента получена из уравнения Vang [59]; рис. 2) значение $\eta_{отн}$ возросло до 4.63 (18% ошибки).

При больших объемных долях твердых сферических агрегатов наночастиц и соотношениях радиусов агрегатов и унимеров $\lambda \geq 7$ [60] (в рассматриваемом случае $\lambda = 83/7.4 = 11.22$) для расчета относительной вязкости системы может использоваться уравнение, основанное на модели (random close packing “rcp”) – произвольной (аморфной) плотной упаковки моодисперсных частиц [61, 62]. Эта модель позволяет определить долю каждой фракции в бимодальной системе и величину относительной вязкости как произведение величин вязкости отдельных фракций в отрицательной степени [61]:

$$\eta_{отн} = \left[\left(1 - \frac{\phi_2}{1 - c_2\phi_2}\right) \left(1 - \frac{\phi_1}{1 - c_1\phi_1}\right) \right]^{-2.5}, \quad (4)$$

где ϕ_1 и ϕ_2 – эффективные объемные доли компонентов, c_1 и c_2 – константы.

В этой модели основной вклад в вязкость бимодальной системы вносят большие частицы, а малые входят в промежутки между ними вместе с молекулами дисперсионной среды. Было принято [62], что объемная доля такой условно моодисперсной системы крупных частиц $\phi_2 = \phi_{rcp} = 0.639$. Эта величина плотной упаковки твердых сферических частиц находится в интервале объемных долей, которые соответствуют аморфному стеклообразному состоянию дисперсной системы (0.58–0.64) при переходе от жидкого к кристаллическому состоянию. С учетом присутствия малых частиц суммарная величина максимальной объемной доли бимодальной системы составляет $\phi_{bm} = \phi_{rcp} + \phi_{rcp} (1 - \phi_{rcp}) = 0.869$ [62]. Если теоретическая доля фракции крупных частиц в бимодальной системе составляет $0.639/0.869 = 0.73$ (73%), то доля малых частиц $\phi_1 = 1 - 0.73 =$

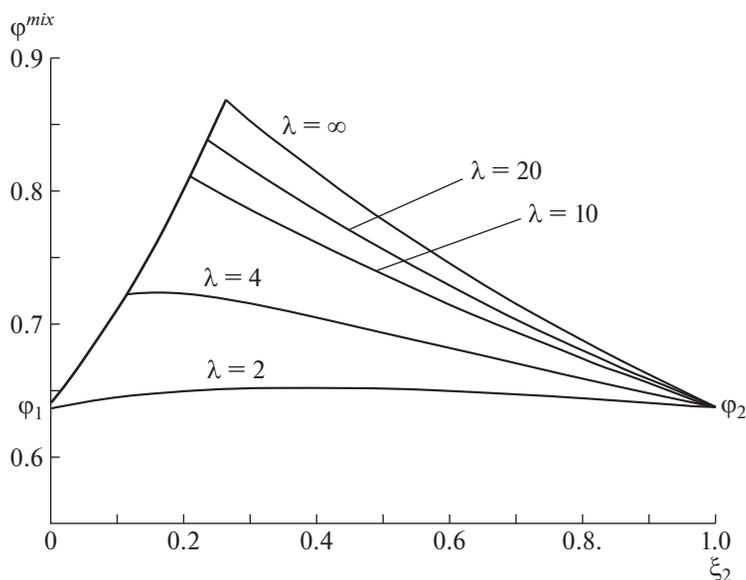


Рис. 3. Схема зависимости величины плотной упаковки бимодальной дисперсной системы сферических частиц φ^{mix} от доли фракции доминирующих малых частиц ξ_2 для различных отношений диаметров больших частиц к малым $\lambda = d_1/d_2$. Величины φ_1 и φ_2 соответствуют объемным долям больших и малых дисперсных частиц.

= 0.27 (27%). Так как для системы наночастиц Ag–сополимер этилена и малеиновой кислоты суммарная эффективная объемная доля унимеров и агрегатов составляет $\varphi_{эф} = 0.395$, то в соответствии с моделью “rcp” доля унимеров $\varphi_1 = 0.395 \times 0.27 = 0.107$ и доля агрегатов $\varphi_2 = 0.395 \times 0.73 = 0.288$. При этом в соответствии с работой [63] константа $c_2 = \frac{1 - \varphi_{rcp}}{\varphi_{rcp}} = 0.565$, а

константа $c_1 = \frac{1 - \varphi_{bm} + \varphi_2}{\varphi_{bm} - \varphi_2} = 0.721$ [61]. После

подстановки этих параметров в уравнение относительной вязкости бимодальной системы (4) величина $\eta_{отн} = 3.91$. Расчетное значение совпадает с экспериментально определенной величиной относительной вязкости. Данное уравнение пригодно для расчета вязкости концентрированных бимодальных систем с доминированием (около 70%) крупных сферических дисперсных частиц и с большим различием в размерах агрегатов и унимеров. Можно предположить, что в случае системы наноразмерных частиц Ag–сополимер этилена и малеиновой кислоты при невысокой исходной весовой концентрации наночастиц важную роль играет полиэлектролитное набухание макромолекул сополимера этилена и малеиновой кислоты. Это сопровождается увеличением в 3.6 раза объемной доли наночастиц ($\varphi_{эф} = 0.395$) по сравнению с величиной $\varphi = 0.109$, определенной из данных ДРС с учетом гидродинамического радиуса и без учета двойного электрического слоя.

Однако трудно предположить, что к моменту измерения вязкости (около трех недель с момента синтеза наноразмерных частиц Ag–сополимер этилена и малеиновой кислоты), величина фракции агрегатов равнялась 70%, оптимальной для использования упомянутого метода расчета вязкости бимодальной системы. По этой причине был использован другой метод расчета вязкости бимодальной дисперсной системы, в которой доминирует фракция унимеров [64]. Как было установлено [65, 66], при содержании унимеров в системе около 70–75% и при отношении $\lambda = 10–12$ (здесь 11.22) значение φ_m бимодальной системы меняется в пределах 0.66–0.72 (рис. 3). Используя среднее значение $\varphi_m = 0.69$ и уравнение

$$\eta_{отн} = \left(1 - \frac{\varphi_{эф}}{\varphi_m}\right)^{-1.5} \quad [67], \text{ получили величину } \eta_{отн} = 3.57, \text{ что составляет } \sim 9\% \text{ ошибки.}$$

Приведенные расчетные величины относительной вязкости дисперсной системы наночастиц Ag–сополимер этилена и малеиновой кислоты с концентрацией 1 г/дл отклоняются на 3–22% от экспериментально определенной величины (3.93). Средняя ошибка оказалась приблизительно в полтора раза выше при расчете величины вязкости по уравнениям, предложенным для моодисперсных систем, по сравнению с бимодальными. Это косвенно указывает на присутствие агрегатов наночастиц в дисперсной системе во время измерения вязкости. Однако величина ошибки может зависеть не только от изменяющегося во времени фракционного состава дисперсной системы, но и от выбора величины коэффи-

циента φ_m – предельного значения степени наполнения твердыми частицами, имеющего большое значение в расчетных формулах. Например, величина относительной вязкости, рассчитанная для монодисперсной системы твердых сферических частиц по одному из основных полуэмпирическому уравнению Krieger–Dougherty

$$1959 \text{ г. [48]} \quad \eta_{\text{отн}} = \left(1 - \frac{\varphi_{\text{эф}}}{\varphi_m}\right)^{-2.5\varphi_m}, \text{ составляет } 3.67$$

при значениях $\varphi_m = 0.64$ и $\varphi = 0.356$ (для 90% унимеров). При этом ошибка равна 7%. Но фактически в работе [48] было установлено, что в процессе реологических измерений дисперсной системы значение φ_m изменяется в интервале 0.495–0.54 (в зависимости от скорости сдвига) и при высоких скоростях достигает величины 0.605. При этом в показатель степени оригинального уравнения входит величина характеристической вязкости $[\eta]$, равная для твердых монодисперсных сферических суспензий 2.5. Однако для дисперсной системы наноразмерных частиц Ag–сополимер этилена и малеиновой кислоты $[\eta] = 1.57$ (рис. 4). Тогда в соответствии с работой [48] для данного случая при наименьшей скорости сдвига $\varphi_m = 0.495$ и показателе степени $[\eta] = 0.495 = -0.777$ величина $\eta_{\text{отн}} = 2.69$ (32% ошибки). В работе Krieger 1972 г. [66] используется величина $\varphi_m = 0.74$ и показатель степени $-2.5 \times 0.74 = -1.85$. При этих значениях коэффициентов в случае системы наноразмерных частиц Ag–сополимер этилена и малеиновой кислоты величина $\eta_{\text{отн}} = 3.36$ (15% ошибки). Таким образом, при использовании различных величин основных коэффициентов одного и того же уравнения отклонение расчетного значения относительной вязкости от установленного экспериментально колеблется в интервале 7–32%.

Из приведенных расчетов следует, что уравнения, включающие коэффициент $[\eta]$, пригодные для расчета вязкости монодисперсных твердых сферических суспензий, могут увеличивать ошибку при расчете вязкости наночастиц, если величина их $[\eta]$ значительно отличается от значения 2.5. Для бимодальной дисперсной системы наночастиц Ag–сополимер этилена и малеиновой кислоты (при $c = 1$ г/дл) величину характеристической вязкости можно рассчитать по уравнению Solomon–Ciuta [68]:

$$[\eta] = [2(\eta_{\text{отн}} - 1 - \ln \eta_{\text{отн}})]^{0.5} / c$$

При $\eta_{\text{отн}} = 3.93$ $[\eta] = 1.76$, что составляет 12% ошибки от экспериментально определенной величины 1.57.

По-видимому, при расчете вязкости стабилизированных сферических наночастиц (с нулевой скоростью сдвига) рационально использовать те значения коэффициентов φ_m , которые использо-

вались при выводе оригинальных эмпирических и полуэмпирических уравнений вязкости для твердых сферических суспензий. При значительных расхождениях (например, 25–30%) расчетных величин вязкости наночастиц от экспериментально определенных, по-видимому, нужно использовать иные уравнения, которые более адекватно описывают вязкостные свойства стабилизированных наночастиц.

Необходимо также учитывать, что некоторые формулы, пригодные для расчета величины $\varphi_{\text{эф}}$ суспензий с тонким стабилизирующим полимерным слоем [62], не могут использоваться для наночастиц с толщиной стабилизационной полимерной оболочки, в несколько раз превосходящей диаметр наночастиц ($l > d$). В случае сильного полиэлектролитного набухания макромолекул также нельзя исключить возможность проницаемости дисперсионной среды через полимерный адсорбционный слой [69]. Эти особенности могут увеличить ошибку в расчете вязкости при моделировании сферических стабилизированных полимерами наночастиц в виде твердых непроницаемых сфер.

Представляется интересным установить зависимость между величиной относительной вязкости сферических наночастиц с адсорбционным полимерным слоем и их радиусом с учетом толщины адсорбционного полимерного слоя в разбавленных водных дисперсных системах.

Расчет зависимости величины относительной вязкости от размера сферических наночастиц с адсорбционным полимерным слоем

Рассмотрим в общем виде дисперсную систему, состоящую из низкомолекулярной жидкости и гидрофобных твердых сферических наночастиц, содержащих на поверхности адсорбционный полимерный слой, выполняющий функцию стабилизатора частиц в гидрофильной дисперсионной среде. Площадь S_m одной макромолекулы полимерного модификатора равна

$$S_m = 2R_m n l_0 = 2R_m \frac{M}{M_0} l_0 \quad (5)$$

Здесь R_m – радиус поперечного сечения макромолекулы, n – число повторяющихся звеньев, M – молекулярная масса сополимера, M_0 – молекулярная масса повторяющегося звена, l_0 – длина повторяющегося звена. В первом приближении $l_0 = 2R_m$. Тогда из выражения (5) следует

$$S_m = 4R_m^2 \frac{M}{M_0} \quad (6)$$

Радиус макромолекулы полимера равен

$$R_m = \sqrt[3]{\frac{3 \sum_i \Delta V_i}{4\pi}}, \quad (7)$$

где $\sum_i \Delta V_i$ – ван-дер-ваальсов объем звена макромолекулы сополимера. Тогда

$$S_m = 4 \left(\frac{3 \sum_i \Delta V_i}{4\pi} \right)^{2/3} \frac{M}{M_0} \quad (8)$$

Предельное количество n_m макромолекул, которые могут быть распределены на поверхности одной наночастицы, равно

$$n_m = \frac{S_{np}}{S_m} = \frac{\pi^{5/3} R_{np}^2 M_0}{M \left(0.75 \sum_i \Delta V_i \right)^{2/3}} \quad (9)$$

Здесь S_{np} – площадь поверхности наночастицы, R_{np} – радиус наночастицы.

Радиус наночастицы с адсорбционным слоем полимера равен

$$R_{(np+ad.l.)} = R_{np} + 2R_m = R_{np} + 1.241 \left(\sum_i \Delta V_i \right)^{1/3} \quad (10)$$

Объем наночастицы с адсорбционным слоем равен

$$V_{(np+ad.l.)} = \frac{4}{3} \pi \left[R_{np} + 1.241 \left(\sum_i \Delta V_i \right)^{1/3} \right]^3 \quad (11)$$

Объемная доля Φ_{np} наночастиц без адсорбционного слоя равна

$$\Phi_{np} = \frac{V_{np} n_{np}}{V_{np} n_{np} + V_s}, \quad (12)$$

где V_{np} – объем наночастицы металла без полимерного слоя, n_{np} – число наночастиц в системе, V_s – объем жидкости.

Объемная доля наночастиц с адсорбционным полимерным слоем $\Phi_{(np+ad.l.)}$ равна

$$\Phi_{(np+ad.l.)} = \frac{V_{(np+ad.l.)} n_{np}}{V_{(np+ad.l.)} n_{np} + V_s} \quad (13)$$

Объем жидкости определяется как

$$V_s = \frac{G_s}{\rho_s}. \quad (14)$$

Здесь G_s – масса жидкости, ρ_s – плотность жидкости.

Число наночастиц равно

$$n_{np} = \frac{G_{np}}{g_{np}} = \frac{G_{np}}{\rho_{np} V_{np}}, \quad (15)$$

где G_{np} – масса наночастиц, ρ_{np} – плотность наночастиц.

При условии, что практически все макромолекулы адсорбированы на поверхности наночастиц, их объемная доля равна

$$\Phi_{(np+ad.l.)} = \frac{1}{1 + \frac{V_s}{V_{(np+ad.l.)} n_{np}}} \quad (16)$$

С учетом соотношений (11), (12), (15) формула (16) записывается в виде:

$$\Phi_{(np+ad.l.)} = \frac{\Phi_{(np+ad.l.)}}{1 + \frac{0.239 G_s \rho_{np} V_{np}}{\rho_s \left[R_{np} + 1.241 \left(\sum_i \Delta V_i \right)^{1/3} \right]^3 G_{np}}} - \frac{1}{0.74} \quad (17)$$

Подставляя выражение (17) в уравнение вязкости Моoney [47], получаем:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \exp \frac{2.5}{1 + \frac{0.239 G_s \rho_{np} V_{np}}{\rho_s G_{np} \left[R_{np} + 1.241 \left(\sum_i \Delta V_i \right)^{1/3} \right]^3} - \frac{1}{0.74}}, \quad (18)$$

где η и η_0 – вязкость раствора (золя) наночастиц и дисперсионной среды, соответственно, G_s и G_{np} – масса дисперсионной среды и наночастиц соответственно, V_{np} – средний объем одной наночастицы, $\sum_i \Delta V_i$ – ван-дер-ваальсов объем повторяющегося звена макромолекулы сополимера, ρ_s и ρ_{np} – плотности дисперсионной среды и наночастиц, соответственно. Выражение (18) позволяет оценивать радиус наночастицы с адсорбционным полимерным слоем по экспериментально полученной величине относительной вязкости дисперсной системы. Нужно отметить, что в случае неполной адсорбции макромолекул стабилизатора на поверхности наночастиц, при расчете величины $\Phi_{np+ad.l.}$ – объемной доли наночастиц с полимерным слоем (формула (16)), требуется учитывать объем несвязанных макромолекул полимера в растворе.

Если подставить указанные величины из табл. 2 в формулу (18), то можно рассчитать величины радиусов дисперсных наночастиц серебра с адсорбционным слоем сополимера этилена и малеиновой кислоты при разных значениях концентрации наноразмерных частиц Ag–сополимер этилена и малеиновой кислоты (0.1–1.0 г/дл) в дисперсной среде (рис. 4, кривая 2). При более низких значениях концентрации величины относительной вязкости отклоняются от линейной зависимости, по-видимому, вследствие эффекта полиэлектролитного набухания макромолекул сополимера. Такой эффект, например, был установлен для разбавленных водных растворов гибкоцепных сополимеров при ионной силе 0.1 моль/л [70].

На рис. 4 видно, что относительная вязкость раствора сополимера этилена и малеиновой кис-

Таблица 2. Параметры для расчета величины относительной вязкости $\eta_{\text{отн}}$ дисперсной системы Ag–сополимер этилена и малеиновой кислоты ($c = 1$ г/дл или 0.0397 моль/л, в 0.05 моль/л глициновом буфере, рН 9, $T = 25^\circ\text{C}$)

Параметры	Величина
Молекулярная масса повторяющегося димерного звена сополимера этилена и малеиновой кислоты, M_0	144
Молекулярная масса макромолекулы сополимера этилена и малеиновой кислоты, M_w	25.0×10^3
Ван-дер-ваальсов объем повторяющегося звена сополимера*, $\left(\sum_i \Delta V_i\right)_p, \text{Å}^3$	120
Масса растворителя G_s , г в 1 дл	99.0
Масса наночастиц серебра Ag–наноразмерные частицы в 1 г композиции $G_{\text{нр}}$, г	0.429
Масса сополимера этилена и малеиновой кислоты в 1 г композиции, г	0.571
Радиус наночастиц серебра по данным ПЭМ $R_{\text{нр}}, \text{Å}$	10.0
Плотность наночастиц серебра Ag–наноразмерные частицы $\rho_{\text{нр}}, \text{г/см}^3$	10.5
Плотность дисперсионной среды $\rho_s, \text{г/см}^3$	1.002
Объем одной наночастицы серебра Ag–наноразмерные частицы $v_{\text{нр}}, \text{Å}^3$	4187
Экспериментальное значение относительной вязкости наноразмерных частиц Ag–сополимер этилена и малеиновой кислоты при $c = 1$ г/дл $\eta_{\text{отн}} = \eta/\eta_0$, дл/г	3.93

*Расчет величины ван-дер-ваальсова объема димерного звена сополимера этилена и малеиновой кислоты приведен в Приложении.

лоты (кривая 1) значительно выше вязкости дисперсии наночастиц Ag–сополимер этилена и малеиновой кислоты в аналогичных условиях (кривая 2). Известно, что в дисперсной системе при

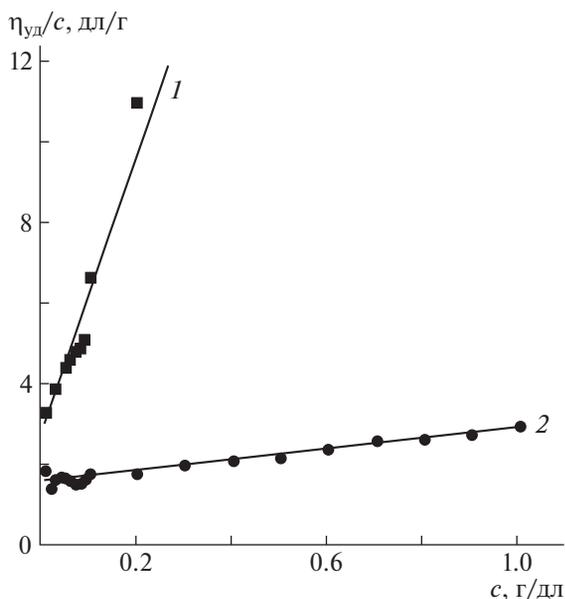


Рис. 4. Зависимость относительной вязкости от концентрации (в 0.05 М глициновом буфере рН 9, $T 25^\circ\text{C}$): 1 — для раствора сополимера этилена и малеиновой кислоты и 2 — для дисперсной системы наночастиц Ag–сополимер этилена и малеиновой кислоты. Уравнения, описывающие эти зависимости равны $y = 34.538x + 2.6756$ ($R^2 = 0.9565$) для сополимера этилена и малеиновой кислоты и $y = 1.3624x + 1.5704$ ($R^2 = 0.9521$) для Ag–сополимер этилена и малеиновой кислоты.

рН 9 объем одной наночастицы Ag–сополимер этилена и малеиновой кислоты (без учета двойного электрического слоя) равен $0.1696 \times 10^{-17} \text{ см}^3$ (табл. 1, № 2), а совместно присутствующие агрегаты [41] имеют радиус 83 нм и объем $239.35 \times 10^{-17} \text{ см}^3$ (при $\rho_{\text{сополимер этилена и малеин.к}} = 0.082 \text{ г/см}^3$ табл. 1, № 12). Объем заряженного клубка одной макромолекулы сополимера этилена и малеиновой кислоты равен $0.0817 \times 10^{-17} \text{ см}^3$ (табл. 1, № 3), а радиус агрегатов макромолекул равен 150 нм [41] при объеме $0.141 \times 10^{-13} \text{ см}^3$ и плотности 0.051 г/см^3 (табл. 1, № 18). Объем агрегатов макромолекул сополимера этилена и малеиновой кислоты почти в 6 раз превосходит объем агрегатов наноразмерных частиц Ag–сополимер этилена малеиновой кислоты. Можно предположить, что в отличие от макромолекул сополимера этилена и малеиновой кислоты (без наночастиц серебра), в случае наноразмерных частиц Ag–сополимер этилена и малеиновой кислоты значительная часть нековалентных межмолекулярных взаимодействий происходит не в растворе, а на гидрофобной поверхности наночастицы и в объеме адсорбционного полимерного слоя.

Из параметров, приведенных в табл. 3, следует, что рассчитанный средний радиус наночастиц серебра с адсорбционным слоем сополимера-стабилизатора ($R_{\text{нр}} + \text{ad.l.}$) равен $103 \text{ Å} = 10.3 \text{ нм}$. Эта величина отличается от значения, установленно-го методом ДРС в тех же условиях для фракции уномеров наночастиц Ag–сополимер этилена и малеиновой кислоты $a = 74 \pm 4 \text{ Å} = 7.4 \text{ нм}$ (табл. 1, № 2). Расхождение данных величин может опре-

Таблица 3. Расчет средней величины радиуса наночастиц серебра с адсорбированным слоем сополимера этилена и малеиновой кислоты (Ag–сополимер этилена и малеиновой кислоты) из данных вискозиметрии (0.05 моль/л глициновый буфер рН 9, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$)

$c_{\text{Ag-этилен.-малеин.к}}$ г/дл	$\eta_{\text{пр}} = \eta_{\text{уд}}/c =$ $= 1.3624x + 1.5704$	$\eta_{\text{отн}} = \eta/\eta_0 =$ $= \eta_{\text{пр}} c + 1$	$\ln \eta_{\text{отн}}$	G_{Ag} (г) в системе	G_s (г) в системе	$R_{\text{Ag-этилен.-малеин.к}}$ Å
0.1	1.7064	1.1706	0.1576	0.0429	99.9	108.5
0.2	1.8344	1.3669	0.3125	0.0858	99.8	107.1
0.3	1.9784	1.5935	0.4659	0.1287	99.7	106.3
0.4	2.1144	1.8458	0.6129	0.1716	99.6	105.1
0.5	2.2504	2.1252	0.7539	0.2145	99.5	103.8
0.6	2.3874	2.4324	0.8889	0.2574	99.4	102.5
0.7	2.5224	2.7657	1.0173	0.3003	99.3	101.2
0.8	2.6584	3.1267	1.1400	0.3432	99.2	99.9
0.9	2.8214	3.5393	1.2639	0.3861	99.1	98.8
1.0	2.9304	3.9304	1.3687	0.4290	99.0	97.5

Примечание. Средняя величина $R_{\text{Ag-этилен.-малеин.к}} = 103 \pm 6 \text{ \AA} = 10.3 \pm 0.6 \text{ нм}$.

деляться тем обстоятельством, что при электростерической стабилизации наночастиц серебра макромолекулами сополимера этилена и малеиновой кислоты, имеющими полиэлектролитную природу, в формуле (18) фактически используются величины $a_{\text{эф}}$ – эффективного радиуса сополимера этилена и малеиновой кислоты, равного 9.28 нм, эффективного радиуса наноразмерных частиц Ag–сополимер этилена и малеиновой кислоты 11.35 нм и эффективной объемной доли $\phi_{\text{эф}} = 0.395$ (см. Приложение). Эти параметры определяют влияние двойного электрического слоя на величину относительной вязкости. Рассчитанная по уравнению (18) средняя величина $R_{\text{пр} + \text{ад.л}} = 10.3 \text{ нм}$ отклоняется от величины $a_{\text{эф}}$ наноразмерных частиц Ag–сополимер этилена и малеиновой кислоты на 9%.

В случае использования в качестве стабилизаторов электронейтральных макромолекул (при стерической стабилизации наночастиц) указанного расхождения между данными по определению радиуса наноразмерных частиц Ag–сополимер этилена и малеиновой кислоты методами ДРС и вискозиметрии наблюдаться не должно.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Расчет величины эффективной объемной доли наноразмерных частиц Ag–сополимер этилена и малеиновой кислоты

Как следует из кривой титрования раствора сополимера этилена и малеиновой кислоты, одно-

димерное звено макромолекул при рН 9 и ионной силе 0.05 моль/л содержит 1.6 отрицательных зарядов ионизированных карбоксильных групп остатков малеиновой кислоты. Так как в полимерном слое наночастиц серебра содержится 2.07 макромолекулы сополимера этилена и малеиновой кислоты со степенью полимеризации 174, общее количество ионизированных карбоксильных групп с зарядом 1.6 в каждом повторяющемся звене $n = 360 \times 1.6 = 576$ единиц. Тогда суммарный заряд на поверхности одной наночастицы $Q = n e = 921.6 \times 10^{-19}$ кулон, где $e = 1.6 \times 10^{-19}$ кулон – заряд электрона, $a = 7.4 \times 10^{-9}$ м – радиус наночастицы Ag–сополимер этилена и малеиновой кислоты. Плотность заряда определяется

как $\sigma = \frac{Q}{4\pi a^2} = 890.88 \times 10^{-19}/687.8 \times 10^{-18} = 0.134 \text{ кулон/м}^2$. Электростатический потенциал на поверхности одной наночастицы равен $\psi_0 = \sigma/\epsilon\epsilon_0 k = 0.254 \text{ В}$, $\psi_0^2 = 0.0645$, где $\epsilon = 79$ – диэлектрическая проницаемость воды при ионной силе 0.05 моль/л [71], $\epsilon_0 = 8.8 \times 10^{-12} \text{ (К}^2 \text{ Дж}^{-1} \text{ м}^{-1})$ – диэлектрическая проницаемость вакуума, $k = 0.736 \times 10^9 \text{ м}^{-1}$ – величина, обратная длине экранирования Дебая (равной при $I = 0.05 \text{ моль/л}$ одновалентных ионов $k^{-1} = \frac{0.304}{\sqrt{0.05}} = 1.36 \times 10^{-9} \text{ м}$

[53]). $\alpha = 4\pi\epsilon\epsilon_0\psi_0^2 a^2 k \exp(2ak)/k_B T = 12.56 \times 79 \times 8.8 \times 10^{-12} \times 0.065 \times 54.76 \times 10^{-18} \times 0.736 \times 10^9 \times 53788/4.1 \times 10^{-21}$; $\alpha = 300.16 \times 10^6$. Величина эф-

эффективного диаметра стабилизированной наночастицы $d_{эф}$ составляет:

$$d_{эф} \sim k^{-1} \ln \left\{ \frac{\alpha}{\ln \left(\frac{\alpha}{\ln \alpha} \right)} \right\} =$$

$$= 1.36 \times 10^{-9} \ln \{ \alpha / \ln [\alpha / \ln (\alpha / \ln \alpha)] \} [53],$$

где $d_{эф} = 1.36 \times 10^{-9} \times 16.713 = 22.73 \times 10^{-9} \text{ м} = 22.73 \text{ нм}$, $a_{эф} = 11.36 \text{ нм}$. Тогда величина эффективной объемной доли с учетом двойного электрического слоя наноразмерных частиц Ag-сополимер этилена и малеиновой кислоты равна $\Phi_{эф} = \varphi (d_{эф}/2a)^3 = 0.109 (22.73/14.8)^3 = 0.395$.

Расчет величины эффективной объемной доли макромолекул сополимера этилена и малеиновой кислоты

Общее количество ионизированных карбоксильных групп на одной макромолекуле сополимера этилена и малеиновой кислоты (при pH 9 и ионной силе $I = 0.05 \text{ моль/л}$) $n = 174 \times 1.6 = 278.4$ единиц. Это соответствует суммарному заряду $Q = 174 \times 1.6 \times 10^{-19} = 278.4 \text{ кулон}$. Плотность заряда одной макромолекулы с радиусом $5.8 \times 10^{-9} \text{ м}$ равна $\sigma = \frac{Q}{4\pi a^2} = 0.1054 \text{ кулон/м}^2$, электростатический потенциал на поверхности макромолекулы $\psi_0 = \sigma/\epsilon\epsilon_0 k = 0.206 \text{ В}$, $\psi_0^2 = 0.0424$. Величина $k = 0.7356 \sim 0.736 \times 10^9 \text{ м}^{-1}$ – величина, обратная длине Дебая, $k^{-1} = 1.36 \times 10^{-9} \text{ м}$ – длина экранирования Дебая. $\alpha = 4\pi\epsilon\epsilon_0\psi_0^2 a^2 k \exp(2ak)/k_B T = 12.56 \times 79 \times 8.8 \times 10^{-12} \times 0.0424 \times 33.64 \times 10^{-18} \times 0.736 \times 10^9 \times 5105/4.1 \times 10^{-21} = 114 \times 10^5$, $d_{эф} \text{ сополимер этилена и малеин.к} = 1.36 \times 10^{-9} \times 13.649 = 18.56 \times 10^{-9} \text{ м} = 18.56 \text{ нм}$, $a_{эф} \text{ сополимер этилена и малеин.к} = 9.28 \text{ нм}$, $\Phi_{эф} \text{ сополимер этилена и малеин.к} = \varphi (d_{эф} \text{ сополимер этилена и малеин.к} / 2a_{эф} \text{ сополимер этилена и малеин.к})^3 = 0.1014 (18.56/11.6)^3 = 0.415$.

Расчет ван-дер-ваальсова объема макромолекулы сополимера этилена и малеиновой кислоты

Расчет ван-дер-ваальсова объема повторяющегося звена сополимера этилена и малеиновой кислоты производится на основе ван-дер-ваальсовых объемов атомов, имеющих в таблице 11.3 в монографии [72]. В подстрочнике данной таблицы указано наименование атома и его номер, а также количество атомов каждого сорта, различающихся типом химического присоединения к со-

седним атомам. Результаты расчета для повторяющегося димерного звена сополимера этилена и малеиновой кислоты приведены ниже:

$$2\Delta V_{C,10} + 2\Delta V_{C,6} + 2\Delta V_{C,48} + 2\Delta V_{O,139} + 2\Delta V_{O,132} + 6\Delta V_{H,124} + 2\Delta V_{H,125} = 2 \times 13.1 + 2 \times 9.0 + 2 \times 15.9 + 2 \times 5.8 + 2 \times 5.6 + 6 \times 2.0 + 2 \times 4.7 = 4.7 = 120.2 \text{ \AA}^3.$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании расчетов с использованием данных ПЭМ и ДРС представлена схема электростатической стабилизации сферических наночастиц серебра с помощью адсорбированных гибких макромолекул амфифильного сополимера этилена и малеиновой кислоты.

Рассмотрена возможность применения эмпирических и полуэмпирических уравнений, применяемых при вычислениях вязкости твердых сферических суспензий, для расчета относительной вязкости стабилизированных наночастиц серебра в моодисперсных и бимодальных дисперсных системах.

Предложено теоретическое уравнение, связывающее величину относительной вязкости дисперсной системы с величиной радиуса наночастицы с адсорбированным полимерным слоем с учетом полиэлектролитной природы макромолекул полимера.

Авторы выражают благодарность И.В. Благодатских за обсуждение результатов, полученных методом динамического рассеяния света.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 15-03-09337а), а также Министерства образования и науки РФ (задание № 7.2200.2014/К).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Palza H. // Int. J. Mol. Sci. 2015. V. 16. P. 2099.
2. Nano-Antimicrobials / Ed. by N. Cioffi, M. Rai. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2012.
3. Jenkins S., Qu H., Mudalige T., Zhang Y. // Biomaterials. 2015. V. 51. P. 226.
4. Khlebtsov N., Dykman L. // J. Quantit. Spectr. Radiat. Transfer. 2010. V. 111. P. 1.
5. Porel S., Ramakrishna D., Hariprasad E., Gupta A., Radhakrishnan T. // Curr. Sci. 2011. V. 101. № 7. P. 927.
6. Menno L., Knetsch W., Koole L.H. // Polymers. 2011. V. 3. P. 340.
7. Zewde B., Ambaye A., Stubbs J., Raghavan D. // JSM Nanotechnol. Nanomed. 2016. V. 4. № 2. P. 1043.
8. Помоейло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000.
9. Skandalis N., Dimopoulou A., Georgopoulou A. // Nanomaterials. 2017. V. 7. P. 178.
10. Gambinossi F., Ferri J. // Coll. Surf. A. 2015. V. 464. P. 143.

11. *Ocwieja M., Adamczyk Z., Morga M., Kubiak K.* // J. Colloid Int. Sci. 2015. V. 445. P. 205.
12. *Liu J., Wang Z., Liu F., Kane A., Hurl R.* // ACS Nano. 2012. V. 6. № 11. P. 9887.
13. *Chambers B., Afrooz A., Bae S.* // Environmental Sci. Technol. 2014. V. 48. P. 761.
14. *Batchelor-McAuley Ch., Tschulik K., Neumann Ch.* // Int. J. Electrochem. Sci. 2014. V. 9. P. 1132.
15. *Cametti C., Fratoddi I., Venditti I., Russo M.V.* // Langmuir. 2011. V. 27. P. 7084.
16. *Dale A.L., Lowry G.V., Casman E.A.* // Environ. Sci. Technol. 2013. V. 47. № 22. P. 12920.
17. *Reinsch B.C., Levard C., Li Z., Ma R.* // Environ. Sci. Technol. 2012. V. 46. P. 6992.
18. *Saldías C., Bonardd S., Quezada C., Radic D., Leiva A.* // J. Nanosci. Nanotechnol. 2016. V. 16. P. 1.
19. *Grubbs R.B.* // Polym. Rev. 2007. V. 47. P. 197.
20. *Ei Ch., Yu X., Somasundaran P.* // Coll. Surf. 1992. V. 69. P. 155.
21. *Andelman D., Joanny J.-F.* // C. R. Acad. Sci. Paris. 2000. V. 1. № IV. P. 1153.
22. *Alexander S.* // J. Physique. 1977. V. 38. P. 977.
23. *Pincus P.A., Sandroff C.J., Witten T.A.* // J. Physique. 1984. V. 45. P. 725.
24. *HersHKovits E., Tannenbaum A., Tannenbaum R.* // Macromolecules. 2008. V. 41. № 9. P. 3190.
25. *Harton Sh.E., Kumar S.K., Yang H.* // Macromolecules. 2010. V. 43. P. 3415.
26. *Xu H., Xu J., Zhu Zh., Liu H., Liu Sh.* // Macromolecules. 2006. V. 39. P. 8451.
27. *Vivek A.V., Pradipta S.M., Dhamodharan R.* // Macromol. Rapid Commun. 2008. V. 29. P. 737.
28. *Aymonier C., Schlotterbeck U., Antonietti L.* // Chem. Commun. 2002. P. 3018.
29. *Stevenson A.P.Z., Bea D.B., Civit S.* // Nanoscale Res. Lett. 2012. V. 7. P. 151.
30. *Nap R.J., Park S.H., Szelefi I.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2014. V. 52. P. 1689.
31. *Fritz G., Schadler V., Willenbacher N., Wagner N.J.* // Langmuir. 2002. V. 18. P. 6381.
32. *Yu Su-juan, Yin Yong-guang, Chao Jing-bo, Shen Mo-hai, Liu Jing-fu* // Environ. Sci. Technol. 2014. V. 48. P. 403.
33. *An J., Ji Z., Wang D., Luo Q., Li X.* // Mater. Sci. Eng. 2014. № 36. P. 33.
34. *Gebauer J.S., Malissek M., Simon S., Knauer Sh.K.* // Langmuir. 2012. V. 28. P. 9673.
35. *Samoilova N., Kurskaya E., Krayukhina M., Askadsky A., Yamskov I.* // J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113. № 11. P. 3395.
36. *Lowry G.V., Gregory K.B., Apte S.C., Lead J.R.* // Environ. Sci. Technol. 2012. V. 46. P. 6893.
37. *Li X., Lenhart J.J., Walker H.W.* // Langmuir. 2010. V. 26. № 22. P. 16690.
38. *Izak-Nau E., Huk A., Reidy B., Uggerud H.* // RSC Advances. 2015. V. 5. P. 84172.
39. *Lee Kuang-Che, Lin Su-Jien, Lin Chih-Hong, Tsai Chih-Song, Lu Yu-Jen* // Surf. Coat. Technol. 2008. V. 202. P. 5339.
40. *Knauert S.T., Douglas J.F., Starr F.W.* // J. Polym. Sci., Polym. Physics. 2007. V. 45. P. 1882.
41. *Самойлова Н.А., Благодатских И.В., Курская Е.А., Краюхина М.А., Вышиванная О.В., Абрамчук С.С., Аскадский А.А., Ямсков И.А.* // Коллоидный журн. 2013. Т. 75. № 4. С. 1.
42. *De Gennes P.G.* // Adv. Coll. Int. Sci. 1987. V. 27. P. 189.
43. *HersHKovits E., Tannenbaum A., Tannenbaum R.* // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 23. № 111(33). P. 12369.
44. *Linse P., Kallrot N.* // Macromolecules. 2010. V. 43. P. 2054.
45. *Fontani G., Gaspari R., Spencer N.D., Passerone D., Crockett R.* // Langmuir. 2013. V. 29. P. 4760.
46. *Akpinar B., Fielding L.A., Cunningham V.J., Ning Y.* // Macromolecules. 2016. V. 49. P. 5160.
47. *Mooney M.* // J. Coll. Int. Sci. 1951. V. 6. № 2. P. 162.
48. *Krieger I.M., Dougherty T.J.* // Trans. Soc. Rheol. 1959. V. 3. P. 137.
49. *Batchelor G.K.* // J. Fluid Mech. 1977. V. 83. Pt. 1. P. 97.
50. *Fritz G., Schadler V., Willenbacher N., Wagner N.J.* // Langmuir. 2002. V. 18. P. 6381.
51. *Krishnamurthy L., Wagner N.J.* // J. Rheol. 2005. V. 49. № 2. P. 475.
52. *Mewis J., Wagner N.J.* Colloidal Suspension Rheology. Cambridge: Cambridge University Press, 2012.
53. *Larson R.G.* The Structure and Rheology of Complex Fluids. New York: Oxford University Press, 1999.
54. *Russel W.B.* // J. Fluid Mech. 1978. V. 85. № 2. P. 209.
55. *Bicerano J., Douglas J. F., Brune D. A.* // Rev. Macromol. Chem. Phys. 1999. V. 39. № 4. P. 561.
56. *Batchelor G.K., Green J.T.* // J. Fluid Mech. 1972. V. 56. № 3. P. 401.
57. *Thomas D.G.* // J. Colloid Sci. 1965. V. 20. P. 267.
58. *Eilers H.* // Kolloid Zeitschrift. 1941. V. 97. № 3. P. 313.
59. *Vand V.* // J. Phys. Coll. Chem. 1948. V. 52. P. 277.
60. *Ouchiya N., Tanaka T.* // Ind. Eng. Chem. Fundam. 1981. V. 20. P. 66.
61. *Qi F., Tanner R.I.* // Rheol Acta. 2012. V. 51. P. 289.
62. *Greenwood R., Luckham P.F., Gregory T.* // Coll. Surf. A. 1998. V. 144. P. 139.
63. *Mendoza C.I., Santamaría-Holek I.* // J. Chem. Phys. 2009. V. 130. P. 044904 1.
64. Understanding the Rheology of Concrete / Ed. by *Nicolas Roussel*. Oxford: Woodhead Publ., 2012.
65. *Jerazunis S., Cornell S.W., Winter B.* // Nature. 1965. V. 21. P. 835.
66. *De Larrard F.* // Concrete Mixture Proportioning. A scientific approach / Ed. by *De Larrard F.* London; New York: E & FN SPON, 1999.
67. *Gupta R.K., Seshadri S.G.* // J. Rheol. 1986. V. 30. P. 503.
68. *Solomon O.F., Ciuta I.Z.* // J. Appl. Polym. Sci. 1962. V. 6. P. 683.
69. *Mendoza C.I.* // J. Chem. Phys. 2011. V. 135. P. 054904 1.
70. *Валуева С.В., Куннер А.И., Силинская И.Т., Калинина Н.А., Кленин С.И.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 2. С. 305.
71. *Gavish N., Promislow K.* // Phys. Rev. 2016. V. E 94. P. 012611.
72. *Аскадский А.А., Хохлов А.Р.* Введение в физикохимию полимеров. М.: Научный мир, 2009.