

НАНОСТРУКТУРЫ

УДК 616.31+616.314-72

**В. В. Азхаронок¹, Н. Х. Белоус², С. П. Родцевич², С. В. Гончарик¹, Н. И. Чубрик¹, В. Д. Кошевар²,
К. Г. Лопатько³, Е. Г. Афтандиянц³, А. Н. Веклич⁴, В. Ф. Борецкий⁴, А. И. Орлович⁵**

**ВЛИЯНИЕ АКУСТИЧЕСКОГО И ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ВОЗДЕЙСТВИЙ
НА СВОЙСТВА ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ НАНОЧАСТИЦ,
ИСПОЛЗУЮЩИХСЯ В КАЧЕСТВЕ ЖИДКОСТЕЙ ЗАТВОРЕНИЯ
СТОМАТОЛОГИЧЕСКОГО ЦЕМЕНТА**

Изучены физико-химические свойства водных дисперсий, содержащих наночастицы углерода, серебра и железа, полученных электроискровым синтезом в условиях подводного искрового разряда, влияние на них предварительного акустического и высокочастотного электромагнитного воздействий и изменение функциональных показателей затворенного этими дисперсиями стеклоиномерного цемента.

Ключевые слова: нативные коллоидные системы, деионизированная вода, электроискровое диспергирование, жидкость затворения, стеклоиномерный цемент, высокочастотное электромагнитное поле, наномодификатор.

Введение. В последние годы в мировой медицинской практике сформировалось новое научно-технологическое направление, связанное с использованием при изготовлении стоматологических материалов различного рода наномодификаторов, которые обладают аномально высокой поверхностной энергией и мощным дисперсионным взаимодействием [1, 2]. Представляет интерес модификация пломбирочных материалов путем введения в них наномодификаторов, а также безреагентная (физическая) активация применяемых жидкостей затворения [3–5].

Если работы по наномодификации материалов считаются новой областью исследований, то попытки физической активации жидкостей затворения (электромагнитной, магнитной, термической, акустической, разрядно-импульсной) предпринимаются уже достаточно давно. Общими недостатками этих методов, ограничивающими их широкое практическое применение, являются низкая продолжительность существования обработанных систем в активированном состоянии и трудность контроля физико-химических параметров этих систем, количественно характеризующих степень их активации [5]. Кроме того, при реализации физической активации жидкостей затворения возникает необходимость дооснащения стоматологических клиник специальным оборудованием.

Авторами [1, 2] показано, что при введении в композиты медицинского назначения нанодисперсных порошков размер и морфология продуктов твердения изменяются, что способствует формированию упорядоченной, плотной и однородной структуры этих продуктов, уменьшению ее дефектности и пористости и увеличению площади контактов кристаллогидратов и обеспечивает в конечном итоге повышение

¹Институт физики НАН Беларуси. 220072, г. Минск, просп. Независимости, 68; э-почта: azharonok_v@mail.ru; ²Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси. 220072, г. Минск, ул. Сурганова, 9; э-почта: tavgen@igic.bas-net.by; ³Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины. 03041, г. Киев, ул. Героев обороны, 15; ⁴Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко. Украина, 03022, г. Киев, просп. Глушкова, 4г; ⁵Белорусский национальный технический университет. 220013, г. Минск, просп. Независимости, 65. Поступила 10.02.2015.

макрохарактеристик материалов. Установлено также, что структурообразование в системах, содержащих наномодификаторы, может изменяться в результате комбинированного физического воздействия на них магнитных и акустических полей, которое приводит к повышению степени дисперсности наномодификатора и увеличению продолжительности существования активированного состояния объектов [1, 2]. Возможность замены труднореализуемого технологического цикла механического введения наночастиц в жидкости затворения на их синтез непосредственно в коллоидной дисперсии предложена в [6]. В этом случае синтезированные наночастицы, в отличие от наномодификаторов, вводимых в жидкости по традиционным методикам, окружены двойным электрическим слоем и гидратной оболочкой дисперсионной среды, что обеспечивает удовлетворительную кинетическую и агрегативную устойчивость системы.

Целью настоящей работы является изучение влияния химической природы и концентрации наномодификатора в деионизированной воде (ДИВ), а также режимов акустической и электромагнитной обработки получаемых водных дисперсий (ВД) на их физико-химические свойства и на некоторые характеристики затворенного ими стеклоиномерного стоматологического цемента.

Эксперимент и использованные материалы. В эксперименте были использованы водные дисперсии наночастиц железа, серебра и углерода, синтезированные в деионизированной воде подводным электроискровым разрядом (ПЭР) [6–8]. Реализация метода электроискрового диспергирования осуществлялась в Национальном университете биоресурсов и природопользования Украины на лабораторной технологической электроразрядной установке, в состав которой входит тиристорный генератор импульсов (в качестве накопителей энергии использовались конденсаторы емкостью от 25 до 1000 мкФ), блок управления, разрядная камера, измерительные и вспомогательные устройства. В зависимости от типа получаемой водной дисперсии в заполненную деионизированной водой разрядную камеру загружали гранулы железа, серебра или углерода, затем включали генератор электрических импульсов, которые подавали на электроды разрядной камеры, изготовленные из того же материала, что и заполняющие ее гранулы [7, 8]. При подаче напряжения на электроды разрядный ток в режиме стохастической коммутации проходил по цепи свободно уложенных гранул. В результате возникновения электрических микрозарядов в местах соприкосновения гранул происходило плавление и испарение их поверхности с насыщением окружающей деионизированной воды продуктами электроэрозии и формированием в ней раствора нанодисперсного материала гранул [6–8]. Химический состав и параметры синтезируемых наномодификаторов существенно зависели от пиковой мощности подаваемых электрических импульсов. Наиболее эффективно диспергирование гранул и получение водных коллоидных растворов наномодификаторов происходило при $P_{\max} \in 2784\text{--}6960$ Вт. Влияло на характеристики водных растворов и время их выдержки после получения. Накопленный опыт работы показал, что синтез наночастиц в деионизированной воде с использованием ПЭР представляет практический интерес не только с точки зрения простоты технического решения, экологической защищенности и малых финансовых затрат, но и благодаря возможности синтеза наномодификаторов высокой степени чистоты с дисперсно-изолированной твердой фазой, что немаловажно для их использования в медицине.

Необходимо отметить, что применение в стоматологии наномодификаторов углерода, серебра и железа обусловлено тем, что наночастицы углерода характеризуются высокой биологической совместимостью с тканями зуба, серебряные наночастицы обладают бактерицидным действием, обеспечивающим кариесостатический эффект в пломбировочном материале [7–9], а наночастицы железа применяются в качестве модельной системы для исследования возможности управления ими путем наложения внешнего магнитного поля [6].

В настоящей работе были использованы нативные водные дисперсии наночастиц углерода с концентрацией 30–40 мг/л, а также водные дисперсии серебра и железа с концентрацией 80–100 мг/л. Для оптимизации процесса структурообразования цемента были апробированы и разбавленные водные дисперсии, содержащие 0.3–15 мг/л наночастиц углерода, 0.8–40 мг/л серебра и 0.8–40 мг/л железа. При приготовлении контрольных порций стоматологического цемента получаемыми водными дисперсиями затворяли стеклоиномерный аквацемент (СИЦ) "Аквадент" (производитель ОАО "Гродненский Институт азотной промышленности и продуктов органического синтеза", г. Гродно, ТУ РБ 500028540.004-2000), который применяется

в медицинской практике при пломбировании кариозных полостей постоянных и временных зубов, реставрации молочных зубов, изготовлении изолирующих прокладок под постоянные пломбы, герметизации фиссур, фиксации коронок и вкладок и в качестве наполнителя корневых каналов [9, 10]. Массовое распределение по размерам находящихся в дисперсиях частиц исследовалось с использованием автоматического фотоседиментомера ФСХ-4 (Россия).

Методом динамического обратного рассеяния (Malvern Zetasizer Nano ZS) [6] был измерен ζ -потенциал нативных водных растворов, а методом микроэлектрофореза с использованием микроэлектрофорометра Zetaphorometer-1Y (Франция) была определена электрофоретическая подвижность в них частиц и электрокинетический потенциал (ζ -потенциал) при различной степени разбавления водных дисперсий деионизированной водой. Все необходимые расчеты осуществляли по уравнению Смолуховского [11]. С помощью Фурье-спектрометра M 2000 фирмы Midac Series и спектрофотометра Cary 500 Scan UV-Vis-NIR были зарегистрированы спектры поглощения и экстинкции деионизированной воды и водных дисперсий, содержащих наночастицы углерода, серебра и железа в среднем ИК ($\Delta\nu = 500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$), УФ, видимом и ближнем ИК ($\Delta\lambda = 200\text{--}1400\text{ нм}$) диапазонах спектра. Наблюдаемые спектрограммы представляли собой результат статистического усреднения нескольких (до 64) независимых измерений соответствующих величин. Кроме этого, с использованием специальной приставки к спектрографо-монохроматору SpectraPro-500i фирмы Action Research Corporation были зарегистрированы спектры комбинационного рассеяния (КР) деионизированной воды и водных дисперсий наноразмерных частиц C, Fe и Ag. Коэффициент поверхностного натяжения деионизированной воды и водных дисперсий определяли методом отрыва кольца (метод Дю-Нуи) [11]. Ошибка измерений не превышала 0.4%. Показатель содержания водородных ионов pH в водной дисперсии был измерен на pH-метре типа OP-205/1 (Венгрия) с погрешностью не хуже 3%. Удельную электропроводность рассчитывали как величину, обратную удельному электросопротивлению деионизированной воды и водных дисперсий, измеренному при контроле их температуры с помощью термометра Е6-13, соединенного с электрической ячейкой с фиксированными электродами, погруженными в данные жидкостные системы. Реологические свойства водных дисперсий исследовали на автоматическом реометре Physica MCR-101 (измерительная система пластина–пластина) в диапазоне скоростей сдвига $D\dot{\gamma} = 0\text{--}300\text{ с}^{-1}$. С использованием полученных показаний для каждого значения $D\dot{\gamma}$ рассчитывали создаваемое напряжение сдвига τ и динамическую вязкость η .

Изучение физико-механических свойств деионизированной воды и водных дисперсий проводили до и после их обработки ультразвуковым и электромагнитным полями. Согласно [4], одним из преимуществ ультразвуковой обработки систем с наномодификаторами является более продолжительное существование их активированного состояния по сравнению с подвергнутой такой же обработке деионизированной водой. Ультразвуковую обработку деионизированной воды и водных дисперсий проводили в кавитационном режиме воздействия на частоте $f = 22\text{ кГц}$ на экспериментальной установке, основу которой составляет звуковой генератор УЗГ 1-1, питающий магнитострикционный преобразователь ПМС 1-1М с грибообразным металлическим излучателем звуковых колебаний, погруженным в емкость с обрабатываемой деионизированной водой или водной дисперсией. Вкладываемую в единицу объема водной среды в процессе ее обработки звуковую мощность W определяли калориметрическим методом по соотношению

$$W = C_B m (T - T_0) / \Delta t ,$$

где m — масса обрабатываемой порции воды, T_0 и T — температуры воды до и после обработки, Δt — продолжительность обработки. Рассчитано, что для обработки водных дисперсий необходима плотность звуковой мощности $W \approx 0.15\text{ Вт/см}^3$. Ультразвуковую обработку проводили в течение 15 мин при атмосферном давлении с учетом особенностей, отмеченных в работе [5].

Высокочастотное электромагнитное воздействие на водные системы осуществляли на экспериментальной установке, созданной на основе генератора переменного тока ВЧИ-63/5.28 ИГ-801 [5, 12], рабочий режим которой позволял получать в зоне воздействия (в охлаждаемом водой спиралеобразном индукторе) электромагнитное поле на промышленной частоте $f = 5.28\text{ МГц}$ с амплитудными значениями

магнитной H и электрической E напряженностей, составляющими соответственно 835 А/м и 17 960 В/м [5, 12]. Продолжительность обработки (Δt) варьировалась в интервале от 10 до 40 мин. С учетом конфигурации индуктора и геометрии расположения в нем стеклянных емкостей предполагалось, что образцы подвергались воздействию поля с соотношением и взаимной ориентацией магнитного и электрического компонентов, характерных для так называемой ближней зоны, формирующейся от источника излучения на расстоянии значительно меньшем длины волны генерируемого им электромагнитного поля.

При получении цементного теста нормальной густоты на основе СИЦ и ВД использовали массовое соотношение СИЦ:ВД = 4:1. Текучесть (погрешность определения ~2%), начало и конец схватывания (погрешность оценки $\leq 2\%$) цементного теста, а также прочность при сжатии затвердевших СИЦ (погрешность измерений ~3%) определялись по регламентируемым Международной зубоветеринарной ассоциацией методикам [9, 10, 13].

Результаты исследований. *Физико-химические исследования деионизированной воды и нативных водных дисперсий наномодификаторов.* Деионизированная вода, характеризующаяся электропроводностью $\sim 10^{-6} - 3 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}/\text{см}$, является удобным объектом для получения водных дисперсий. Ее можно использовать не только в качестве дисперсионной среды, но и компонента мицелл, являющегося активным участником структурообразования и формирования электрокинетического потенциала дисперсий. При этом для каждого вида дисперсий существуют оптимальные времена и температурные режимы образования мицелл, при которых достигается высокая концентрация дисперсной фазы и формируются частицы минимального размера. Водные дисперсии металлов и углерода относят к лиофобным системам, дисперсная фаза которых смачивается водой ограниченно. Они обладают избыточной поверхностной энергией и термодинамической неустойчивостью. При длительном хранении водной дисперсии происходит постепенное ее разрушение, обусловленное падением ζ -потенциала и достижением его порогового, критического значения. По данным [6] морфология дисперсной фазы, включающая форму и размер наночастиц, коэффициент формы (соотношение их максимального и минимального размеров) и кинетика формирования наночастиц различны во всех рассматриваемых случаях, причем для серебра и железа характерно образование высокодисперсных фракций сферических наночастиц, имеющих размер до 10 нм и не образующих агрегатов в течение длительного времени.

В табл. 1 приведены результаты исследований массового процентного распределения частиц по размерам в водной дисперсии с С-, Ag- и Fe-наномодификаторами. Как видно, в ВД углерода около 68% частиц имеют размеры меньше 1 мкм, а в ВД с серебром и железом их количество достигает 97–99%. В водных дисперсиях, содержащих твердые частицы, возникающий вокруг частиц адсорбционный слой вместе с агрегатом (твердой фазой) образуют коллоидную частицу с соответствующей величиной ζ -потенциала. Известно, что для нативных водных дисперсий различных материалов значения ζ -потенциалов отличаются как по знаку, так и по абсолютной величине. В соответствии с [6], нативные водные дисперсии серебра и углерода характеризуются отрицательным зарядом, в то время как нативные водные дисперсии с металлами переменной валентности (например железом) имеют положительное значение. Из приведенных в табл. 2 данных можно сделать вывод, что ζ -потенциал водных дисперсий, полученных электроискровым

Таблица 1. Распределение частиц С, Ag и Fe в водных дисперсиях

Размеры частиц, мкм	ВД с углеродом, мас.%	ВД с серебром, мас.%	ВД с железом, мас.%
01	68.1	98.7	96.9
1 2	13.5	1.3	0.4
23	0.5	0	0.5
3–5	7.1	0	2.0
5–7	8.3	0	0.2
7–10	2.5	0	0
10–14	0	0	0

Таблица 2. ζ -потенциал водных дисперсий углерода, серебра и железа различных концентраций

Вид частиц	Концентрация, мг/л	ζ -потенциал, мВ	Диаметр частиц (агрегатов), нм [6]	Гидродинамический радиус, нм [6]
ДИВ	—	—	—	—
С	30	-36.0	—	—
С	15	-21.0	—	—
С	3	-12.1	—	—
С	0.6	-8.2	—	—
С	0.3	-4.0	—	—
Ag	80	-37.6	8.06	62.9
Ag	40	-18.8	13.5	75.7
Ag	8	-16.2	16.6	105.3
Ag	1.6	-10.0	20.5	128.2
Ag	0.8	-4.7	—	—
Fe	80	36.4	104.0	104.1
Fe	40	-15.8	207.8	158.4
Fe	8	-8.5	200.2	150.7
Fe	1.6	-8.3	—	—
Fe	0.8	-4.0	—	—

методом, не является статической величиной и может уменьшаться вплоть до критических значений, когда начинается разрушение коллоидных систем [6]. Последнее следует из того, что при разбавлении водной дисперсии наблюдается тенденция роста диаметра и гидродинамического радиуса частиц (табл. 2), а поскольку абсолютная величина ζ -потенциала обратно пропорциональна радиусу частиц [6], то этот потенциал снижается, приводя к уменьшению агрегативной устойчивости дисперсной системы. При разбавлении железосодержащих водных дисперсий происходит изменение знака потенциала, обусловленное десорбцией потенциал-определяющих ионов с поверхности коллоидных частиц. Подобный эффект снижения ζ -потенциала и перезарядки поверхности наномодификатора фиксировался и при высокочастотной электромагнитной и акустической обработке водных дисперсий [6–8]. Агрегативная и кинетическая устойчивость водной дисперсии с серебром при разбавлении сохраняется несмотря на то, что ее ζ -потенциал уменьшается почти на порядок. При акустической и высокочастотной магнитной обработке водной дисперсии с серебром изменения ζ -потенциала были незначительными.

Зависимости коэффициентов поверхностного натяжения α , значений водородного показателя pH и удельной электропроводности σ наномодифицированных водных дисперсий от концентрации содержащихся в них наномодификаторов приведены на рис. 1. При значении коэффициента поверхностного натяжения

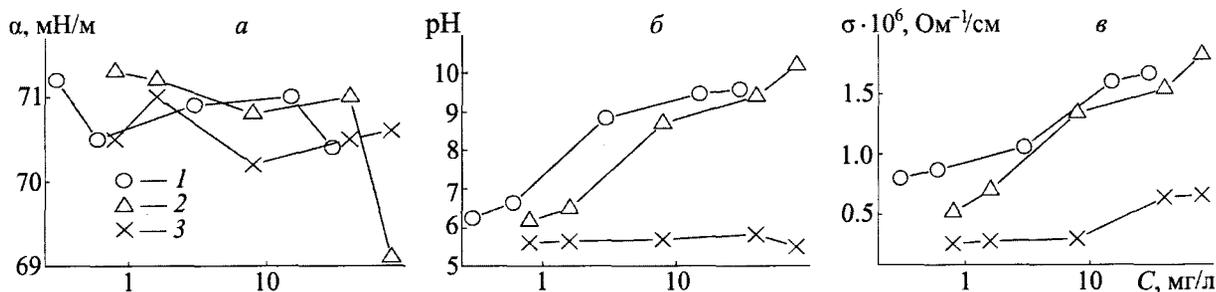


Рис. 1. Зависимости коэффициента поверхностного натяжения (а), водородного показателя (б) и удельной электропроводности (в) дисперсий ДИВ от концентрации в них углерода (1), серебра (2) и железа (3)

деионизированной воды $\alpha \approx 71.9$ мН/м его величина для различных водных дисперсий (рис. 1, а) стохастическим образом изменялась в пределах погрешностей измерений в диапазоне 70.2–71.13 мН/м. Исключение составляла водная дисперсия ДИВ + Ag, для которой при концентрации серебра 80 мг/л величина α уменьшалась до 69.1 мН/м. Для водородного показателя pH исследуемых дисперсий во всем диапазоне изменения концентрации наномодификатора было справедливо соотношение $pH_{\text{ДИВ+С}} > pH_{\text{ДИВ+Ag}} > pH_{\text{ДИВ+Fe}}$ (рис. 1, б). При этом значение pH для водной дисперсии с железом не изменялось с увеличением концентрации Fe и было близко к pH деионизированной воды ($pH_{\text{ДИВ}} \approx 5.35$), в то время как для дисперсий ДИВ + Ag и ДИВ + С имело место заметное превышение соответствующих величин pH над $pH_{\text{ДИВ}}$ и их рост с увеличением значений С. Наиболее резкий скачок pH для дисперсий ДИВ + Ag наблюдается при изменении концентрации наномодификатора в диапазоне $C = 0.8\text{--}8$ мг/л, для дисперсий ДИВ + С — в диапазоне $C = 0.3\text{--}3$ мг/л. При превышении концентрации углерода в водной дисперсии до величины 3 мг/л зависимость pH (С) имеет тенденцию к насыщению, в то время как для дисперсий с Ag при $C > 8$ мг/л наблюдается дальнейший рост pH. Согласно данным работы [14], поведение pH водных дисперсий с С и Ag можно объяснить увеличением концентрации ионов OH^- в растворе из-за адсорбции протонов H^+ на поверхности частиц, что подтверждается регистрируемым отрицательным ζ -потенциалом исследуемых водных дисперсий (табл. 2). Нечувствительность pH дисперсий ДИВ + Fe к разбавлению деионизированной водой вероятно связана с более сильным действием присутствующих в них стабилизаторов, вносимых для увеличения их агрегативной устойчивости.

Характер поведения зависимости $\sigma(C)$ дисперсий ДИВ с наночастицами железа, углерода и серебра (рис. 1, в) подобен поведению зависимости pH(С). При этом, как и для pH, $\sigma_{\text{ДИВ+С}} > \sigma_{\text{ДИВ+Ag}} > \sigma_{\text{ДИВ+Fe}}$, а изменения $\sigma(C)$ водных дисперсий, содержащих наночастицы Fe, при варьировании их концентрации менее значительны, чем для водных дисперсий с углеродом и серебром, причем абсолютная величина $\sigma_{\text{ДИВ+Fe}}$ близка к удельной электропроводности ДИВ, составляющей $0.34 \cdot 10^{-6}$ Ом⁻¹/см. Следует отметить, что исследуемые нативные водные дисперсии не имеют высокой удельной электропроводности ($\sigma \sim 10^{-3}$ Ом⁻¹/см), наличие которой означало бы присутствие в водной дисперсии свободных носителей электрического заряда. Это принципиально отличает их от истинных растворов, содержащих катионы металлов. В соответствии с [6] заряд коллоидных частиц в водной дисперсии можно считать в значительной степени скомпенсированным, а природу электрофоретической подвижности в электрическом поле не связанной со свободными носителями тока. При этом любое резкое увеличение электропроводности при хранении водной дисперсии может свидетельствовать о начале разрушения данной коллоидной системы. Как видно из рис. 1, в, для всех изученных нами водных дисперсий при увеличении концентрации наномодификаторов наблюдался некоторый рост удельной электропроводности. Однако во всем интервале варьирования концентраций не фиксировались существенные скачки значений σ , которые могли бы свидетельствовать об образовании перколяционной фрактальной сетки из наночастиц в окружении их солевых оболочек [14].

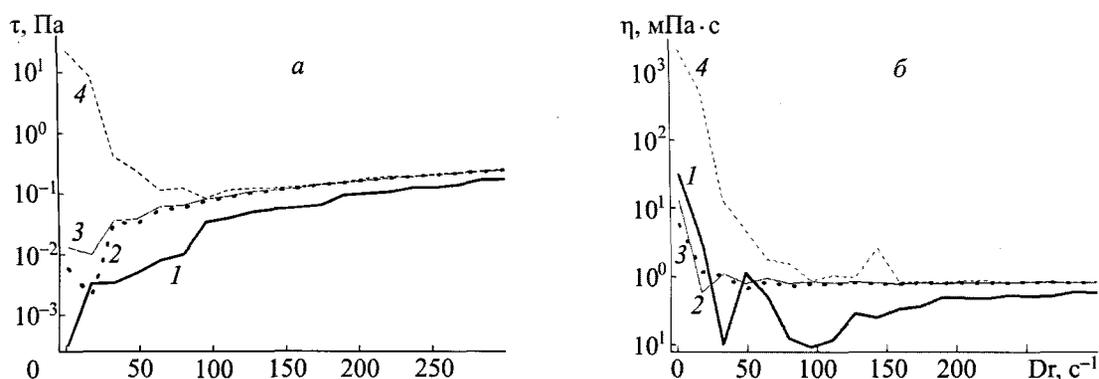


Рис. 2. Реограммы напряжения сдвига (а) и динамической вязкости (б) для ДИВ (1) и водных дисперсий ДИВ с Fe (2), С (3) и Ag (4)

Результаты исследований реологических свойств воды и нативных водных дисперсий представлены на рис. 2. Из приведенных на этом рисунке данных следует, что водные дисперсии ДИВ с Fe, С и Ag являются неньютоновскими жидкостями с определенным статическим пределом текучести (рис. 2, кривые 2–4). Во всем диапазоне скоростей сдвига $D\dot{\gamma}$ значения напряжения сдвига τ и динамической вязкости η водных дисперсий с С и Fe практически совпадают, заметно отличаясь от величин τ и η для ДИВ. В нативных водных дисперсиях с Ag величины τ и η при скоростях сдвига $D\dot{\gamma} > 100 \text{ c}^{-1}$ близки к соответствующим величинам для водных дисперсий с Fe и С. При $D\dot{\gamma} < 100 \text{ c}^{-1}$ дисперсии с Ag характеризовались аномально высокими величинами η и τ в сравнении с этими параметрами ДИВ и водных дисперсий с Fe и С (рис. 2, а и б, кривая 4).

Оптико-спектроскопические исследования ДИВ и нативных водных дисперсий наномодификаторов. Оптическая и инфракрасная абсорбционная спектроскопии широко используются для исследования наночастиц в растворах и соединениях различной природы. Физическая причина ослабления света в наноструктурированных коллоидных растворах связана с возбуждением внешним электромагнитным полем коллективных когерентных осцилляций свободных электронов в присутствующих в растворах наночастицах. При этом ни для отдельных атомов, ни для массивного материала подобный эффект не наблюдается.

Результаты исследований спектров экстинкции наночастиц серебра различной геометрии и размера представлены в работе [15]. Спектры экстинкции $K(\lambda)$ исследуемых нами образцов ДИВ и нативных водных дисперсий с С-, Ag- и Fe-наномодификаторами показаны на рис. 3. Из приведенных на этом рисунке распределений $K(\lambda)$ видно, что спектры коэффициента экстинкции ДИВ и водных дисперсий ДИВ + С, ДИВ + Ag и ДИВ + Fe представлены полосами поглощения при $\lambda \sim 270, \sim 750, \sim 845, \sim 975$ и ~ 1180 нм, характерными для основных частот ν_1, ν_2 и ν_3 колебаний молекулы воды, а также интенсивным континуумом поглощения, обусловленным Ми-рассеянием зондирующего излучения на частицах наномодификатора [16]. При этом, во всем исследуемом спектральном диапазоне, $K_{\text{ДИВ}} < K_{\text{ДИВ+С}}, K_{\text{ДИВ+Fe}}$ и $K_{\text{ДИВ+Ag}}$, $K_{\text{ДИВ+С}} < K_{\text{ДИВ+Fe}} < K_{\text{ДИВ+Ag}}$. Исключение составляет область спектра с длиной волны меньше 400 нм, где $K_{\text{ДИВ+Ag}} < K_{\text{ДИВ+Fe}}$, а в самом распределении $K_{\text{ДИВ+Ag}}(\lambda)$ на длине волны $\lambda \sim 400$ нм наблюдается полоса поглощения, появление которой обусловлено проявлением характерного для наночастиц серебра эффекта поверхностного плазмонного резонанса (ППР) поглощения [17]. Положение полосы ППР в оптическом спектре определяется комплексным влиянием свойств наночастиц и характеристикой окружающей их среды. Так, например, авторами [15] отмечено, что пик поглощения в спектрах водных дисперсий с наносферами Ag диаметром 40 нм находится на длине волны $\lambda \sim 420$ нм. Для несферических частиц максимум поглощения смещен в область больших длин волн, причем чем больше отклонение от сферы, тем сильнее смещение: для нанокубов и нанокгексаэдров — $\lambda \sim 500$ нм, нанотетраэдров $\lambda = 550$ нм, нанодисков $\lambda = 700$ нм и нанотреугольников $\lambda = 780$ нм. Кроме того, в спектрах несферических наночастиц могут присутствовать несколько полос поглощения из-за неэквивалентности ориентации частицы относительно падающей световой волны. Соотношение $K_{\text{ДИВ+С}} < K_{\text{ДИВ+Fe}} < K_{\text{ДИВ+Ag}}$ повидимому, также связано с различными концентрациями, геометрическими размерами, формой и оптическими постоянными частиц С-, Ag- и Fe-наномодификаторов.

Анализ ИК-спектров поглощения ДИВ и водных дисперсий, содержащих наночастицы углерода, серебра и железа, показал, что в них прослеживаются 4 типа пиков поглощения, относящихся к либрационным, деформационным и смешанным либрационно-деформационным колебаниям молекул воды и валентным колебаниям ОН-групп, участвующих в образовании водородной связи. Частоты валентных и либрационно-деформационных колебаний для ДИВ и водных дисперсий с С-, Ag- и Fe-наномодификаторами

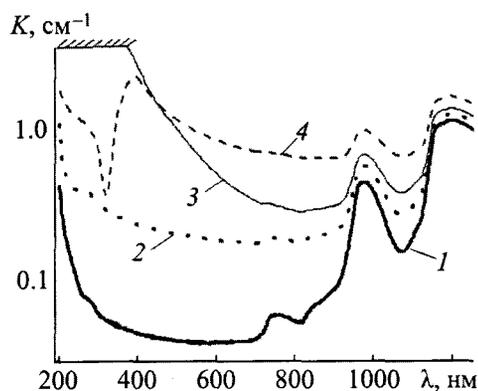


Рис. 3. Спектральные зависимости коэффициентов экстинкции деионизированной воды (1) и водных дисперсий углерода (2), железа (3) и серебра (4) при комнатной температуре

практически неизменны и равны 3390 и 2130 см^{-1} соответственно. Частоты деформационных колебаний ДИВ (1644 см^{-1}) не изменяются при введении в воду наночастиц железа и углерода и увеличиваются до значений 1651 см^{-1} в присутствии в воде наночастиц серебра. Что касается либрационных частот колебаний, то для них значение частоты остается неизменным (668 см^{-1}) при введении в ДИВ наночастиц серебра и увеличивается до 721 см^{-1} и 681 см^{-1} при использовании наночастиц углерода и железа соответственно.

Для качественной интерпретации наблюдаемых изменений абсорбционных ИК-спектров деионизированной воды с наночастицами углерода, серебра и железа были использованы результаты выполненных Н. В. Ивашиным расчетов структуры и колебаний молекул воды и ее кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n$, а также комплексов молекулы воды с кластерами углерода, серебра и железа. Структура кластеров и их колебательные состояния рассчитывались как для газовой фазы, так и с учетом влияния окружающей кластер жидкой среды. В ряде случаев учитывались эффекты ангармонизма колебаний. Для простоты наночастицы серебра (Ag_n), железа (Fe_n) и углерода (C_n) моделировались небольшими кластерами с $n \leq 22$. Расчеты подтвердили существующие представления о кластерной структурированности жидкой воды, в которой доминируют кластеры $(\text{H}_2\text{O})_n$ с $n = 8, 5$ и 6 с заметно более высоким содержанием $(\text{H}_2\text{O})_8$ по сравнению с $(\text{H}_2\text{O})_5$ и $(\text{H}_2\text{O})_6$ [18], а также показали, что в присутствии в воде наночастиц углерода, железа и серебра в виде небольших кластеров C_n , Fe_n и Ag_n могут образовываться водно-кластерные комплексы $\text{C}_8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ag}_{22}\text{H}_2\text{O}$ (рис. 4). Связывающие водно-кластерные комплексы атомы О молекулы H_2O находятся в поле действия кластеров C_n , Fe_n и Ag_n . При этом наиболее устойчиво молекула воды связывается только с кластерами серебра и железа, на что указывает (рис. 4) длина связей $\text{Ag}-\text{O}$ и $\text{Fe}-\text{O}$, которая заметно меньше суммы вандерваальсовых радиусов соответствующих атомов. Если теперь предположить возможность существования эффекта ППР в ИК области спектра [19], то наблюдаемое изменение частоты деформационных колебаний молекул деионизированной воды в присутствии в ней наночастиц серебра можно объяснить действием на угловые колебания молекулы H_2O электрического поля, возникающего в окрестности поверхности серебряного нанокластера. Валентные же связи $\text{O}-\text{H}$ более сильные [20] и, по-видимому, "не чувствуют" данного поля, вследствие чего частота их колебаний остается неизменной. Что касается либрационных и либрационно-деформационных частот, то они, как известно, характеризуют колебания молекул H_2O в водных ассоциатах (кластерах) $(\text{H}_2\text{O})_n$ [20].

Измерения ζ -потенциала (табл. 2) наномодифицированных водных дисперсий свидетельствуют о том, что при введении в деионизированную воду наночастиц Ag , Fe и C диэлектрическая проницаемость образующихся структурированных систем снижается. При этом диаметр частиц агрегатов и их гидродинамический радиус в дисперсиях ДИВ + Ag меньше, чем в дисперсиях ДИВ + Fe . Это, как следует из анализа сделанных Н. В. Ивашиным численных оценок, могло повлиять на структуру и колебания

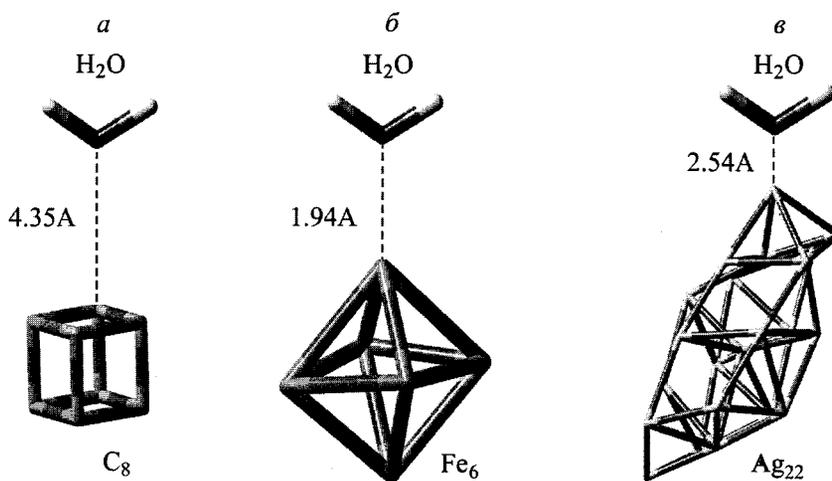


Рис. 4. Структура комплексов молекулы воды с кластерами C_8 (а), Fe_6 (б) и Ag_{22} (в)

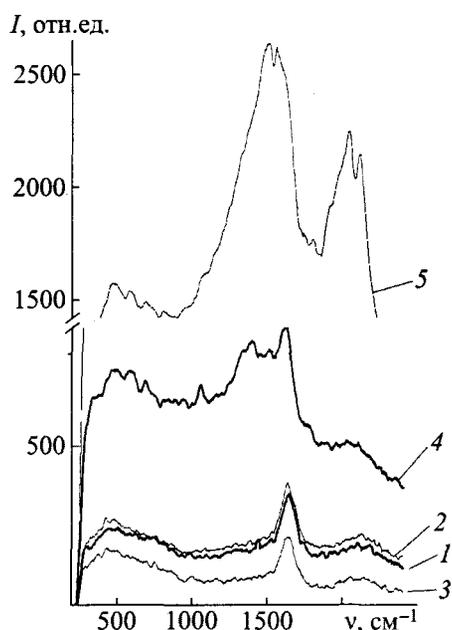


Рис. 5. Спектры КРС деионизированной воды (1), водных дисперсий ДИБ + С (2), ДИБ + Fe (3) и ДИБ + Ag (4) и смеси дисперсии ДИБ + Ag с дисперсией ДИБ + С (5)

кластеров воды и привести к наблюдаемым изменениям частот либрационных и либрационно-деформационных колебаний H_2O в абсорбционных ИК-спектрах наномодифицированных водных дисперсий.

Помимо абсорбционной спектроскопии при исследовании наноматериалов широко используются методы спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) [21]. Важными преимуществами спектроскопии КРС являются высокая чувствительность к незначительным изменениям в структуре исследуемых веществ, а также ее использование не только для твердых веществ и газов, но и растворов, поскольку, например, КРС воды не мешает регистрировать сигнал КРС веществ, растворенных в ней [21, 22].

КРС-спектры ДИБ, а также водных дисперсий ДИБ + С, ДИБ + Ag, ДИБ + Fe и смеси дисперсии ДИБ + Ag с дисперсией ДИБ + С приведены на рис. 5. Анализ приведенных на этом рисунке распределений интенсивностей в спектрах КРС показал, что в частотном диапазоне $250\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ в спектре КРС ДИБ и водных дисперсий углерода и железа наблюдается полоса деформационных колебаний молекулы H_2O ($\nu_2 = 1644\text{ см}^{-1}$), а также размытая слабоинтенсивная полоса смешанных либрационно-деформационных колебаний молекул воды с максимумом на частоте $\nu \sim 2130\text{ см}^{-1}$.

При этом частота деформационных колебаний не претерпевает сдвига при введении наночастиц С и Fe. Остается неизменным и положение максимума на $\nu \sim 2130\text{ см}^{-1}$. Что касается дисперсии ДИБ + Ag, то ее спектр КРС представлен полосами с максимумами на частотах $\nu \sim 1059$, ~ 1390 и $\sim 1620\text{ см}^{-1}$ и слабоинтенсивной полосой смешанных либрационно-деформационных колебаний воды с максимумом при $\nu \sim 2070\text{ см}^{-1}$. По данным [23] полоса с $\nu_{\text{max}} \sim 1059\text{ см}^{-1}$ принадлежит молекулярному иону NO_3^- . Широкая двугорбая полоса с $\nu_{\text{max}} \sim 1390\text{ см}^{-1}$ и $\nu_2 \sim 1620\text{ см}^{-1}$ сформирована, на наш взгляд, суперпозицией полосы деформационных колебаний молекулы воды ($\nu_2 = 1644\text{ см}^{-1}$) и полос аморфного углерода D ($\nu \approx 1350\text{ см}^{-1}$) и G ($\nu \approx 1576\text{ см}^{-1}$) [21]. Появление в спектре КР дисперсии ДИБ + Ag этих полос обусловлено, по нашему мнению, гигантским комбинационным рассеянием (ГКР) зондирующего излучения на молекулярных примесях с адсорбированными на поверхности серебряными наночастицами [24], в нашем случае частицами нитрата NO_3^- и углерода. Подтверждением этому является зарегистрированный спектр ГКР смеси дисперсии ДИБ + Ag с дисперсией ДИБ + С (рис. 4, кривая 5), из которого видно, что с добавлением углерода в дисперсию ДИБ + Ag интенсивность двугорбой полосы существенно возрастает. Кроме этого, в нем на фоне полосы смешанных либрационно-деформационных колебаний воды появляются полосы валентных колебаний $\text{C} = \text{C} = \text{O}$ ($\nu \approx 2049\text{ см}^{-1}$) и $\text{C} = \text{C}$ ($\nu \approx 2118\text{--}2125\text{ см}^{-1}$), которые, подобно D- и G-полосам углерода, отсутствуют в спектре КР водной дисперсии ДИБ + С.

Исследование влияния акустического и электромагнитного полей на физико-химические и реологические характеристики ДИБ, водных дисперсий наноминералов и затворяемых ими СИЦ. Известно, что одним из возможных способов диспергирования минералов, вплоть до наноразмерного уровня, является ультразвуковая обработка их водных дисперсий [4]. При этом считается, что эффективность процесса повышается с увеличением интенсивности и продолжительности ультразвукового воздействия. Однако анализ полученных в настоящей работе результатов и данных [6] свидетельствует о том, что ультразвуковая обработка синтезированных электроискровым методом водных дисперсий не только не способствует измельчению присутствующих в них агломератов, но приводит к разрушению двойного электрического слоя и гидратной оболочки вокруг частиц и, как следствие, к их коагуляции. В частности, нами было установлено,

что ультразвуковое воздействие на водные дисперсии углерода и железа во всем исследуемом диапазоне концентраций в них частиц приводит к появлению осадка агрегатов, изменяя этим физико-химические свойства водных дисперсий. Так, например, pH водных дисперсий Fe и C после ультразвуковой обработки составлял 6 и 7, а величина удельной электропроводности была близка к удельной электропроводности деионизированной воды. Полученные данные коррелируют с результатами авторов [6], которыми зафиксированы факты увеличения в результате ультразвуковой обработки толщины диффузионного слоя вокруг частицы, падения ζ -потенциала водных дисперсий с железом и появления в них агрегаций частиц.

Следует отметить, что физико-механические показатели СИЦ, затворенного водными дисперсиями, предварительно обработанными ультразвуком, ухудшались, в то время, как текучесть цементного теста и сроки его схватывания существенно не изменялись. В табл. 3 представлены результаты изучения влияния продолжительности высокочастотного электромагнитного воздействия (ВЧЭМВ) на pH, удельную электропроводность σ и реологические свойства нативных водных дисперсий, а также на текучесть, сроки схватывания и прочностные характеристики затворенных ими СИЦ [9, 10, 13]. Как видно из этой таблицы, ВЧЭМВ практически не влияло на физико-химические свойства ДИВ, но приводило к некоторому увеличению σ водных дисперсий. Наибольшие изменения σ наблюдались в ВД с железом (13%). В дисперсиях с углеродом прирост $\Delta\sigma$ составлял 6%, а с серебром — 9%.

Результаты исследований влияния ВЧЭМВ на реологические свойства дисперсий железа приведены на рис. 6. Видно, что ВЧЭМ-воздействие продолжительностью 40 мин приводит к появлению на реограммах τ - D_r аномальных значений сдвиговых напряжений τ в диапазоне скоростей сдвига $D_r \approx 100$ – 200 c^{-1} (рис. 6, а, кривая 3), релаксирующих в течение нескольких часов к устойчивым значениям τ (рис. 6, а, кривая 4), превышающим величины τ до (рис. 6, а, кривая 1) и после 20 мин ВЧЭМВ (рис. 6, а, кривая 2). Это свидетельствует о непродолжительной "магнитной памяти" данных водных дисперсий, обусловленной их метастабильным состоянием и образованием временно существующих кластерных структур [5, 12]. Динамическая вязкость водных дисперсий до и сразу после ВЧЭМВ не изменялась (рис. 6, б, кривые 1–3), за исключением области скоростей сдвига $D_r > 50 \text{ c}^{-1}$, где значения η для необработанной ВД более низкие. Значения η через 2 ч после 40 мин ВЧЭМВ при скоростях сдвига $D_r > 100 \text{ c}^{-1}$ близки к величинам η ВД до и после 20 мин обработки (рис. 6, б, кривая 4) и превышают их при $D_r < 100 \text{ c}^{-1}$ (рис. 6, б, кривая 4).

Изменение свойств СИЦ, затворяемых водными дисперсиями, предварительно обработанными ВЧЭМВ, иллюстрируют данные, представленные в табл. 3 и на рис. 7. Результаты исследований текучести СИЦ (рис. 7) показывают, что после обработки текучесть цементного теста заметно увеличивается, при этом максимальное увеличение наблюдается при 10–15 минутной обработке дисперсий. Следует отметить существующие различия в текучести теста в зависимости от вида используемого наномодификатора ($l_C > l_{Ag} > l_{Fe}$), а также различный характер зависимостей l_C , l_{Ag} и l_{Fe} от продолжительности обработки t .

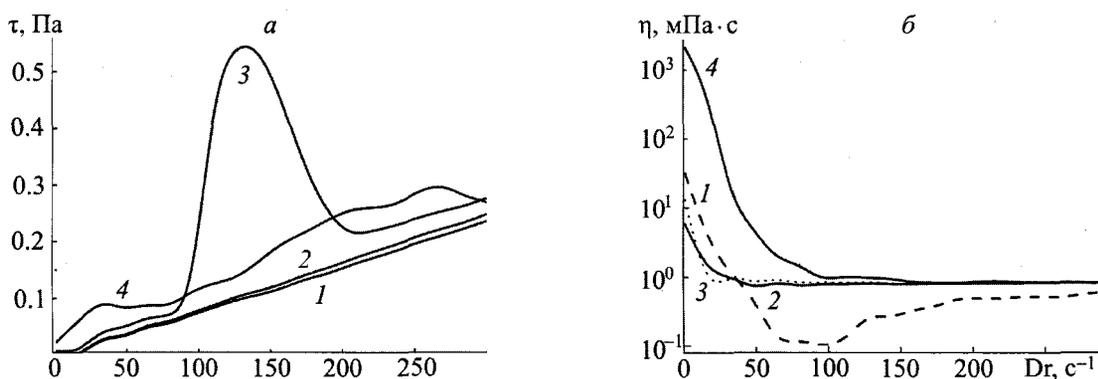


Рис. 6. Реограммы τ - D_r (а) и η - D_r (б) для ВД с Fe до (1) и сразу после ВЧЭМВ продолжительностью 20 мин (2) и 40 мин (3), а также через 2 ч после 40 мин ВЧЭМВ (4)

Таблица 3. Влияние режимов ВЧЭМВ на свойства ВД и затворенного ими цемента

Наночастицы		Время воздействия, мин	Удельная электропроводность, $\sigma \cdot 10^{-6}$, Ом ⁻¹ /см	рН	Текучесть СИЦ, см	Сроки схватывания СИЦ, мин		Прочность при сжатии, 7 сут, МПа
Вид	Концентрация, мг/л					начало	конец	
ДИВ	–	–	0.21	5.4	4.5	8	9.5	77.9
ДИВ	–	10	0.2	5.2	4.8	7.5	9	75.0
С	30	–	1.25	9.4	3.9	6	8	87.5
С	30	20	1.33	9.3	4.6	9	12	94.7
С	30	40	1.33	9.3	4.6	8	10.5	90.9
Ag	80	–	1.67	9.7	3.7	6	8	72.4
Ag	80	20	1.74	9.6	4.7	8	11	64.2
Ag	80	40	1.82	9.5	4.9	8	12	77.6
Fe	80	–	0.71	5.5	3.5	6	8	92.1
Fe	80	20	0.8	5.6	4.0	6	8	92.5
Fe	80	40	0.74	5.8	3.5	3	7	99.7

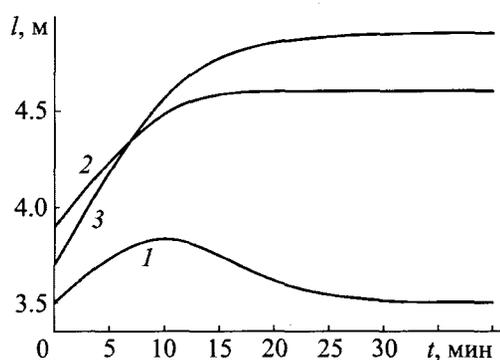


Рис. 7. Влияние продолжительности ВЧЭМВ на текучесть СИЦ, затворенного ВД с Fe (1), С (2) и Ag (3)

При длительности ВЧЭМВ $t > 10$ мин наблюдается соотношение $l_{Ag} > l_C > l_{Fe}$, в котором значения l_{Ag} и l_C достигают насыщенного максимума при $t \approx 15$ мин, а зависимость $l_{Fe}(t)$ имеет экстремальное распределение с максимумом при $t \approx 10$ мин.

При изучении сроков схватывания СИЦ выявлено (табл. 3), что наибольшую чувствительность к продолжительности ВЧЭМ обработки проявляли водные дисперсии железа: после их 40 минутной экспозиции начало схватывания СИЦ сокращалось в 2 раза. Максимальное увеличение прочности при сжатии СИЦ (7–15%) также достигалось при использовании ВД с Fe. Наблюдаемые особенности влияния ВЧЭМ обработки водной дисперсии с железом на свойства СИЦ могут быть связаны с проявлением ферромагнитных свойств наномодификатора [25].

Заключение. Показано, что разбавление водных дисперсий наночастиц углерода, серебра и железа и ультразвуковая обработка этих дисперсий приводят к снижению электрокинетического потенциала наночастиц и коагуляции дисперсий и вызывают ухудшение прочностных свойств затворяемого ими цемента, в то время как высокочастотная электромагнитная обработка указанных дисперсий способствует снижению их густоты и росту текучности цементного теста, его гомогенизации, уменьшению сроков схватывания цемента и значимому повышению его прочности. Установлено особое влияние наночастиц серебра и железа на физико-химические свойства дисперсий и характеристики затворяемого на их основе стеклоиномерного цемента. Существует необходимость разработки эффективного способа изотропного распределения наномодификаторов в матричной среде.

Работа выполнена при финансовой поддержке совместного белорусско-украинского гранта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований и Государственного фонда фундаментальных исследований Украины № Т13К-045.

Обозначения

C_v — теплоемкость воды, кДж/кг·К; C — концентрация наночастиц, мг/л; Dr — скорость сдвига, c^{-1} ; E — амплитудное значение напряженности электрической составляющей электромагнитного поля В/м; f — частота ультразвукового и электромагнитного полей, Гц; H — амплитудное значение напряженности магнитной составляющей электромагнитного поля, А/м; K — коэффициент экстинкции, cm^{-1} ; l — текучесть цементного теста, см; m — масса, кг; P — электрическая мощность, Вт; T — температура, К; t — время, мин; W — плотность звуковой мощности, Вт/см³; a — коэффициент поверхностного натяжения, мН/м; η — динамическая вязкость, мПа·с, λ — длина волны, нм; ν — частота, cm^{-1} ; ξ — электрокинетический потенциал, мВ; σ — удельная электропроводность, Om^{-1}/cm ; τ — напряжение сдвига, Па. Индексы: в — вода.

Литература

1. **Нанотехнологии** в биологии и медицине: современное состояние вопроса: в *Нанотехнологии в биологии и медицине*. Под ред. Е. В. Шляхто. Санкт-Петербург: Прометей, 2009.
2. **Ерофеев Н. П., Зегря Г. Г., Вчерашний Д. Б.** *Наноструктуры: физическая сущность и варианты применения в медицине*. <http://prostonauka.com/nano/soderzhanie>.
3. **Лебеденко А. И.** Нанотехнологии в стоматологическом материаловедении. *Стоматология сегодня*. 2008. Т. 80, № 10. www.dentoday.ru.
4. **Молчанов Г. И.** *Ультразвук в фармации: состояние и перспективы применения*. Москва: Медицина, 1980.
5. **Ажаронок В. В., Гончарик С. В., Чубрик Н. И., Белоус Н. Х., Родцевич С. П., Кошевар В. Д., Рубаник В. В., Махановская О. Н., Орлович А. И.** Акусто-радиоволновая активация воды затвердения портландцементных систем. *Электронная обработка материалов*. 2011. Т. 47, № 5. С. 50–60.
6. **Лопатык К. Г., Мельничук М. Д.** *Физика, синтез и биологическая функциональность наноразмерных объектов*. Киев: Изд. центр Нац. ун-та биоресурсов и природопользования Украины, 2013.
7. **Лопатык К. Г., Олишевский В. В., Маринин А. И., Афтандиянц Е. Г.** Образование наноразмерной фракции металлов при электроискровой обработке гранул. *Электронная обработка материалов*. 2013. Т. 49, № 6. С. 80–85.
8. **Лопатык К. Г., Афтандиянц Е. Г., Зауличный Я. В.** Получение и применение наночастиц, содержащих медь и серебро. *Тр. Ин-та проблем материаловедения им. И. Н. Францевича*. 2010. № 1. С. 232–243.
9. **Биденко Н. В.** *Стеклоиономерные цементы в стоматологии*. Киев: Книга плюс, 1999.
10. **Салова А. В., Рехачев В. М.** *Энциклопедия пломбирочных материалов*. Москва: Медицина, 2005.
11. **Щукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А.** *Коллоидная химия*. Москва: Высшая школа, 2004.
12. **Белоус Н. Х., Кошевар В. Д., Родцевич С. П., Ажаронок В. В., Гончарик С. В.** Влияние высокочастотной магнитно-импульсной обработки воды на технологические свойства пластифицированных портландцементных систем. *Весті НАН Беларусі*. 2010. № 2. С. 110–114.
13. **Рыбаков А. И., Иванов В. С., Каральник Д. М.** *Пломбирочные материалы*. Москва: Медицина, 1981.
14. **Староверов В. Д.** *Структура и свойства наномодифицированного цементного камня*. Дис. ... канд. техн. наук. Санкт-Петербург, 2009.
15. **Зимон А. Д.** *Коллоидная химия наночастиц*. Москва: Либроком, 2010.
16. **Ершов Б. Г.** Наночастицы металлов в водных растворах: электронные, оптические и каталитические свойства. *Журн. Российского хим. общ-ва им. Д. И. Менделеева*. 2001. Т. 45, № 3.
17. **Шевцова В. И., Гайдук П. И.** Положение полосы поверхностного плазмонного резонанса в коллоидных растворах наночастиц серебра и золота. *Вестн. БГУ. Сер. 1*. 2012. № 2. С. 15–18.
18. **Lehmann S. V. C., Spickermann C., and Kirchner V.** Quantum cluster equilibrium theory applied in hydrogen bond number studies of water. 1. Assessment of the quantum cluster equilibrium model for liquid water. *J. Chem. Theory Comput.* 2009. No. 5. Pp. 1640–1649.
19. **Еремينا Н. В., Костюков Н. С.** Движение молекул воды, закрепленной на поверхности твердого тела под действием внешнего электрического поля. *Вестн. Амурского ГУ*. 2005. Вып. 1. С. 27–32.
20. **Юхневич Г. В.** *Инфракрасная спектроскопия воды*. Москва: Наука, 1973.
21. **Тихомиров С., Кимстач Т.** Спектроскопия комбинационного рассеяния — перспективный метод исследования углеродных наноматериалов. *Аналитика*. 2011. № 1. С. 28–32.
22. **Маркин А. В.** *Возможности спектроскопии комбинационного рассеяния применительно к анализу наноструктурированных объектов*. Дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 2013.
23. **Брандмюллер И., Мозер Г.** *Введение в спектроскопию комбинационного рассеяния света*. Москва: Мир, 1964. С. 552–562.
24. **Алимардонов Э., Гасс А. Л., Капуста О. И., Климин С. А.** Спектры гигантского комбинационного рассеяния света этаном, адсорбированным на серебре. *Письма в ЖЭТФ*. 1985. Т. 41, вып. 8. С. 345–347.
25. **Семенова Е. М., Воробьева С. А., Федотова Ю. А., Баев В. Г., Лесникович А. И.** Синтез и свойства композиционных наночастиц железо-благородный металл. *Свердловские чтения*. 2012. Вып. 8. С. 147.