

**В.Н. Куценко**, канд. техн. наук, доцент, ст. науч. сотрудник ЧОУ ВПО «Региональный открытый социальный институт» (г. Курск) ( e-mail: [kucenko.v@bk.ru](mailto:kucenko.v@bk.ru))

**В.Н. Петров**, канд. ист. наук, доцент, ЧОУ ВПО «Региональный открытый социальный институт» (г. Курск) ( e-mail: [petrovs.family.46@gmail.com](mailto:petrovs.family.46@gmail.com))

### **Физическая модель самоорганизации макроструктур инкапсулированных удобрений**

*В статье на основе исследования макроструктур нативных и инкапсулированных удобрений, полученных при затвердевании нанесенной капли раствора на предметное стекло, рассмотрен предполагаемый процесс формирования определенных зон, начиная от края контакта капли со стеклом к центру. Установлена некоторая закономерность, позволившая описать физику процесса самоорганизации.*

**Ключевые слова:** нанобъекты, траектории наночастиц, поверхностные и электрические силы, сила гравитации, самоорганизация частиц в кластеры, твердая и жидкая фазы, смачивание, поверхностная энергия, макроструктура.

Нанотехнологии находят все более широкое применение в мире при производстве удобрений, используемых для выращивания различных сельскохозяйственных культур [6] Свой вклад в развитие технологий нанопроизводства вносят ученые научной лаборатории « Синтез микро- и наноструктур» ЧОУ ВО «РОСИ»[ 1,4].

В то же время, несмотря на расширяющееся применение наноудобрений, в научной литературе еще достаточно слабо разработаны и освещены вопросы, раскрывающие причины их повышенной эффективности по сравнению с нативными формами удобрений и механизмы биодоступности растениям.

Одной из характерных особенностей вещества в его наносостоянии является способность выстраивать супрамолекулярные ансамбли, основанные на нековалентных связях между молекулами, что придает самому веществу новые свойства, отсутствующие в его нативном состоянии. Различные виды нековалентных связей слабее ковалентных, но, благодаря их многочисленности, происходит формирование структурно устойчивых

стабильных молекулярных комплексов. Они формируются в ходе процесса самоорганизации, т.е. процесса упорядочения элементов за счет внутренних факторов, существующих во вновь возникающей системе.

Применительно к наноудобрениям можно говорить о слабом теоретическом обосновании физики процесса самоорганизации при формировании структуры вещества наноудобрений. Важным является также исследование механизмов взаимодействия наночастиц удобрения с растением в процессе его питания, которыми во многом объясняется их повышенная биоактивность и биоусвояемость для роста и развития корневой системы, формирования вегетативных частей, и в конечном счете повышении урожайности.

Исследования траекторий распределения наночастиц в процессе формирования вещества наноудобрения, на наш взгляд, позволяют значительно расширить и систематизировать научные представления о свойствах и физике нанообъектов, а также и границы понимания процессов их взаимодействия с иными объектами с учетом и в зависимости от их специфических характеристик: размерности, концентрации, распределения поверхностных и внутренних электрических зарядов, электрохимического градиента и т.д.

Как отмечают многие исследователи [5], наноматериалы имеют такие характеристики, которые не свойственны веществам в их обычном (нативном) состоянии. Нанообъекты отличаются сложным внутренним строением в виду способности входящих в них частиц (кластеров) к самоорганизации и обладают специфическими физико-химическими и функциональными свойствами. Так, вследствие малости геометрических размеров наночастиц (около 100 нм), на свойствах нанообъектов в значительной мере сказывается преобладающее влияние поверхностных и электрических сил над силой гравитации. В силу этого, наноструктура преобразует любой вид энергии в электрическую энергию и наоборот [5].

Самоорганизация микро- и нанокластеров является ключевым фактором в определении функциональных свойств наноконпозиций и служит прогнозом куда и как будет развиваться ситуация при взаимодействии нанообъектов с иными объектами, выступающими, например, в виде биомишени. Знание физики процесса самоорганизации и структур склонных к упорядочиванию позволит совершенствовать и создавать новые технологии инкапсулирования, а также управлять целевым воздействием нанообъектами на заданные мишени.

В данной работе с целью установления физической модели процесса самоорганизации частиц в кластеры были проведены следующие исследования.

Порошки исследуемых веществ, в качестве которых были удобрения в нативной и в инкапсулированной формах, такие как аммиачная селитра с макро- и микроэлементами, азофоска 16:16:16, монокалийфосфат, растворяли по отдельности в дистиллированной воде в пропорции 1:100 при тщательном перемешивании с использованием магнитной мешалки. Далее, используя шприц, каплю раствора наносили на предметное стекло и высушивали. Высушенную поверхность капли изучали под биологическим микроскопом «Микромед 3» вар. 3-20, оборудованным видео окуляром. Исследования проводили при 40, 100 и 400 кратных увеличениях.

Сущность исследования заключалась в том, чтобы зафиксировать положения частиц и кластеров после кристаллизации (затвердевания) жидкого раствора капли в различных ее зонах. Фиксацию проводили по фотографиям макроструктур, выполненных с помощью микроскопа и видеоокуляра в трех зонах: а) внешняя крайняя зона в местах контакта поверхности жидкости с твердой поверхностью (на краю); б) в середине участка от края к центру капли; в) в центре закристаллизовавшейся капли. По наличию или отсутствию в этих зонах фиксированных частиц или кластеров, их относительного количества можно судить о степени подвижности в растворе нанообъектов, предположив, что процесс нанокапсулирования сопровождается активацией веществ.

Как известно [ 2 ], жидкость в виде капли, находясь на поверхности твердого тела, смачивает его. Смачивание проявляется в растекании жидкости по твердой поверхности, находящейся в контакте с воздухом, из-за наличия межмолекулярных сил притяжения, возникающих между молекулами твердого тела и молекулами растекающейся жидкости. Силы притяжения между молекулами жидкости и воздуха малы и ими можно пренебречь.

Форма поверхности жидкости, соприкасающейся с твердым телом, зависит от того какие силы больше: силы притяжения между молекулами жидкости и твердого тела или между молекулами в самой жидкости? Если силы притяжения между молекулами жидкости больше, чем между молекулами жидкости и молекулами твердого тела, происходит не полное смачивание и, как следствие, подвижность молекул жидкости возрастает, а поверхностная энергия уменьшается. Наличие у веществ поверхностной

энергии и свойств смачивания проявляется в виде адгезии. Для осуществления молекулярной адгезии необходимо сблизить поверхности молекул двух веществ на расстояние 10 и менее нм, что возможно только в жидкой фазе.

На рисунке 1 представлена фотофиксация макроструктур нативной аммиачной селитры.

На краю закристаллизовавшейся капли водного раствора аммиачной селитры (Рис.1 а) видны массивные столбчатые кристаллы с усеянными по краям частицами, по-видимому, состоящими из микро- и макроэлементов.

В средней зоне (Рис.1 б) макроструктура мелко игольчатая, переходящая в частично дендритную с небольшим количеством микро- и макроэлементов, расположенным по ветвям кристаллита.

Центральная зона (Рис. 1 в) представлена в виде каркаса несросшихся равноосных (игольчатых) кристаллов.

Рассмотрим процесс формирования этих характерных зон.

Застывшая капля имеет кристаллическое строение. Кристаллизация капли начинается на границе раздела фаз: твердой (поверхность предметного стекла), жидкой (водный раствор удобрения) и газообразной (воздушная среда).

Кристаллизация капли относится к самопроизвольно протекающему процессу, который обусловлен тем, что новое состояние в новых условиях является энергетически более устойчивым. Твердая фаза вещества по сравнению с жидкой фазой того же вещества всегда обладает меньшим запасом энергии. Любая система всегда стремится к нормальному равновесному состоянию, т.е. к минимуму свободной энергии [ 3 ].

Для начала кристаллизации необходимо создать условия уменьшения свободную энергию системы. К таким условиям относятся наличие градиента температуры на границе кристаллизации и дополнительных центров кристаллизации.

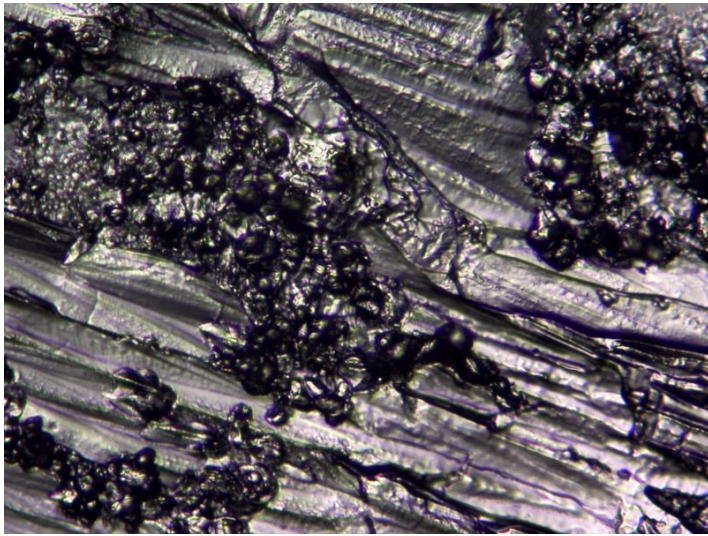
На границе раздела, где начинается затвердевание жидкой фазы, при взаимодействии с воздушным потоком происходит испарение жидкости, которое способствующее ее охлаждению и появлению градиента температуры.

В жидкой фазе атомы и частицы вещества вследствие теплового движения перемещаются беспорядочно. В то же время в жидкости имеются группировки атомов с небольшим объемом, которые имеют упорядоченное расположение атомов как в кристаллической решетке твердого вещества. Эти группировки неустойчивы, они распадаются и вновь появляются в жидкости. При переохлаждении жидкого раствора некоторые из них становятся устойчивыми и способными к росту. Эти способные к росту группировки атомов являются центрами кристаллизации (зародышами). В водном растворе аммиачной селитры всегда присутствуют в большом количестве трудно растворимые и нерастворимые вещества, входящие в состав удобрения, в том числе микро- и макроэлементы, имеющие относительно атомов большие размеры и массы. Поэтому эти вещества являются дополнительными центрами кристаллизации и за счет того, что они более крупные и вследствие силы гравитации попадают на границу раздела, где кристаллы начинают расти на готовых зародышах.

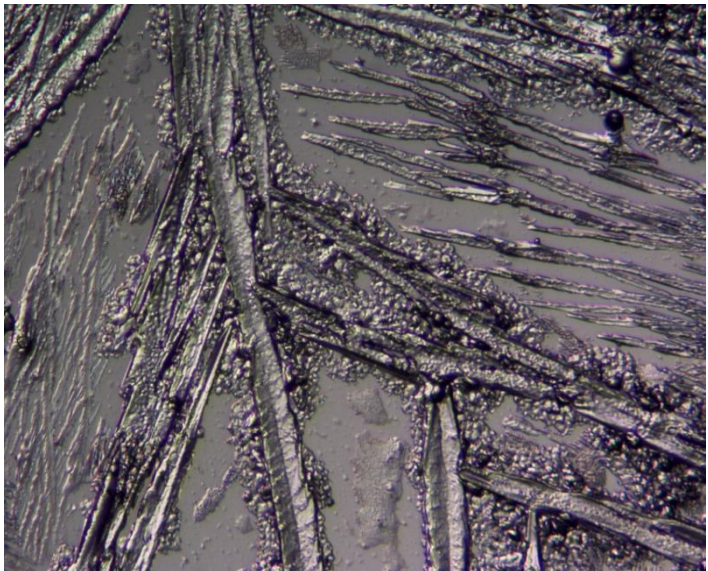
Вначале кристаллизации, когда степень переохлаждения еще небольшая, а размер зародыша велик образуется крупнокристаллическая структура (Рис.1 а). По мере развития процесса кристаллизации в нем участвуют все большее число растущих из зародышей кристаллов. Они растут в размерах, пока не начинают сталкиваться друг с другом. Микро- и макроэлементы, которые не стали центрами кристаллизации, попадая в кристалл становятся точечными дефектами и располагаются по границам и плоскостям растущего кристалла.

При завершении кристаллизации в первой зоне (на краю капли), степень переохлаждения жидкой фазы в средней зоне увеличивается, скорость кристаллизации возрастает. Готовые центры кристаллизации в жидкости образуются уже из оставшихся мелких частиц, на которых зарождаются кристаллы меньших размеров. Рост кристаллитов (зерен) происходит по дендритной схеме (Рис.1 б). Это связано с тем, что развитие зародышей протекает по направлениям кристаллической решетки, которые имеют наиболее плотные упаковки атомов [3]. Оставшиеся и не занятые под центры кристаллизации частицы размещаются в дендритах по осям первого, второго и третьего порядков.

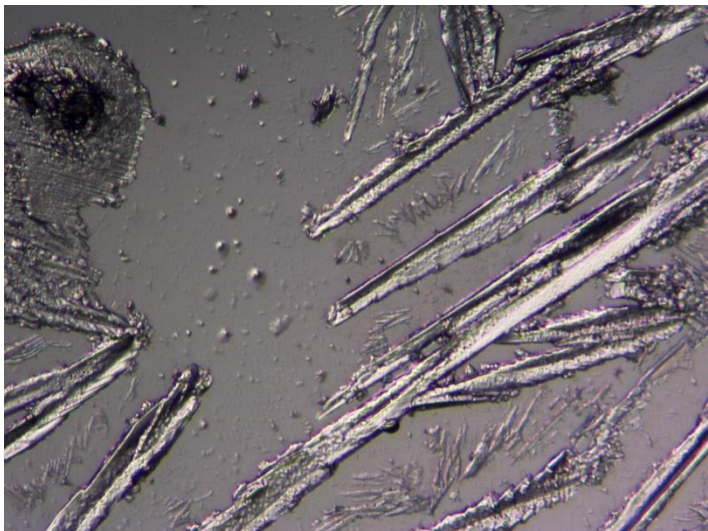
В центральной зоне, где отвод тепла во всех направлениях происходит с одинаковой скоростью, образуются равноосные кристаллы. Перемещение частиц в этой зоне не обнаружено (Рис. 1 в).



a)



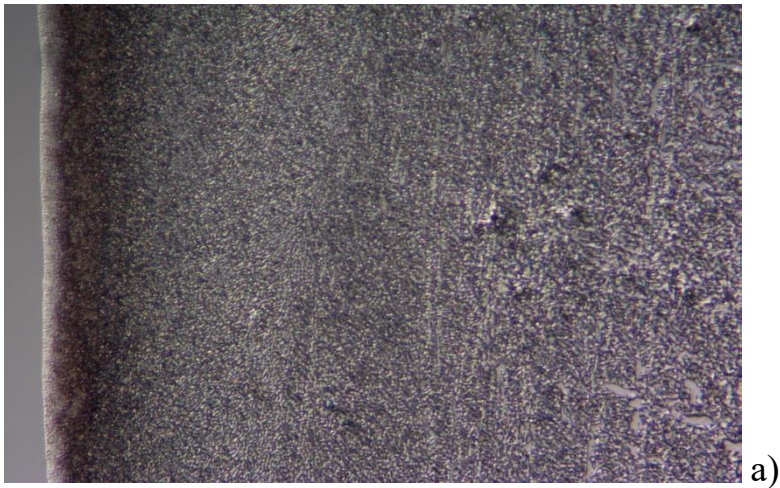
б)



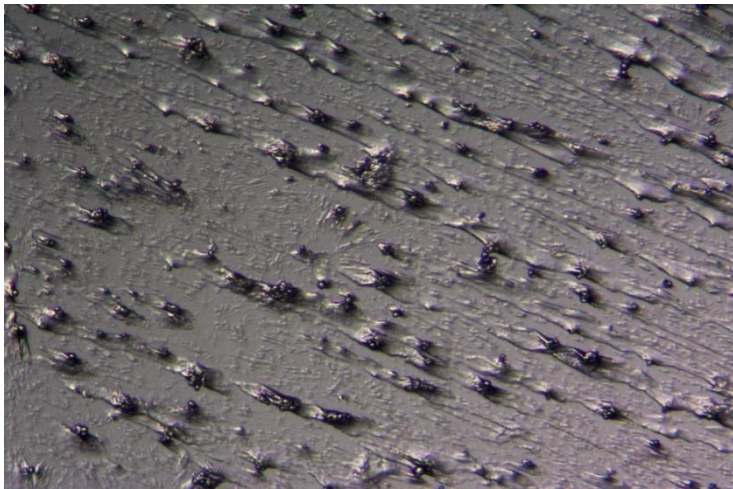
в)

Рис.1 Макроструктура закристаллизовавшейся капли нативной аммиачной селитры x100: а) край ; б) середина ; в) центр

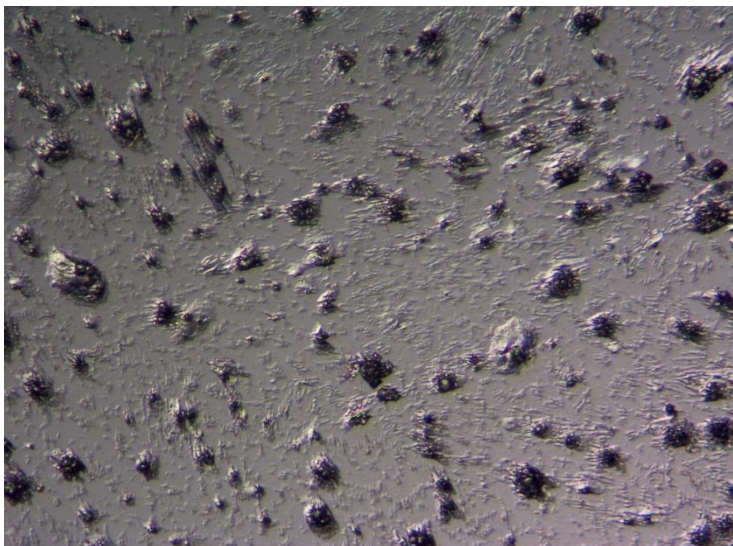




а)



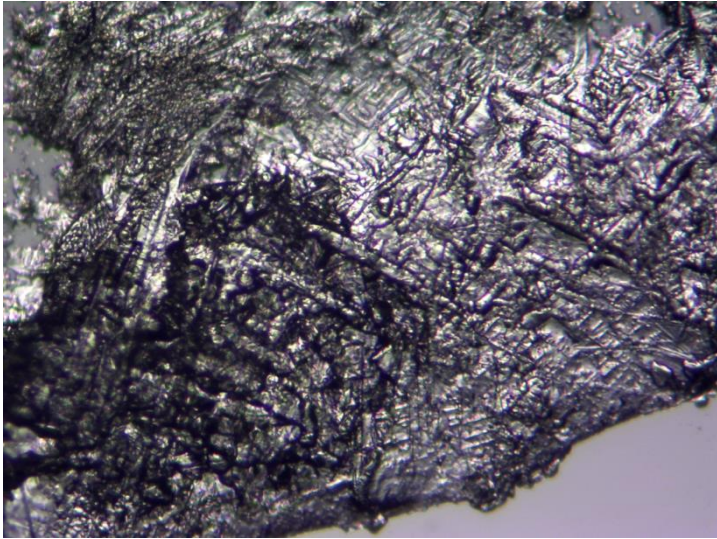
б)



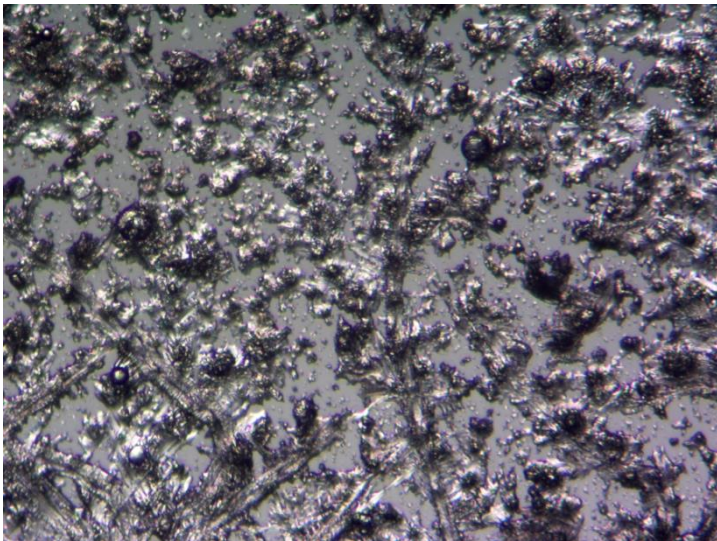
в)

Рис.2 Макроструктура закристаллизовавшейся капли инкапсулированной аммиачной селитры x100: а) край ; б) середина ; в) центр

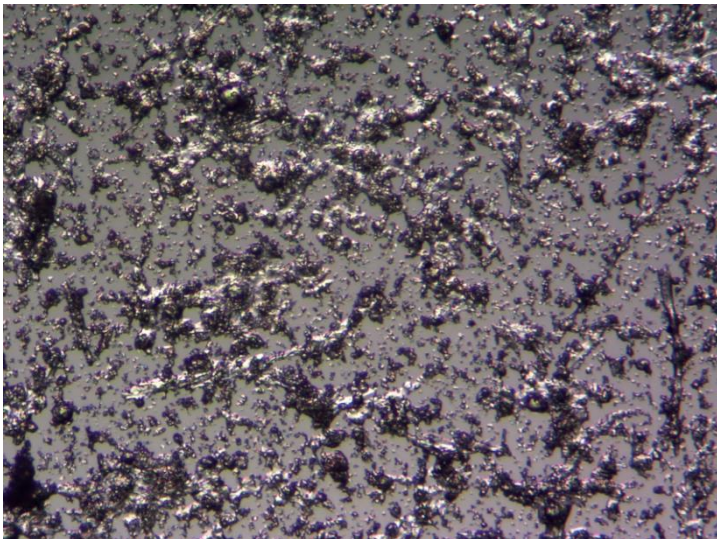




а)



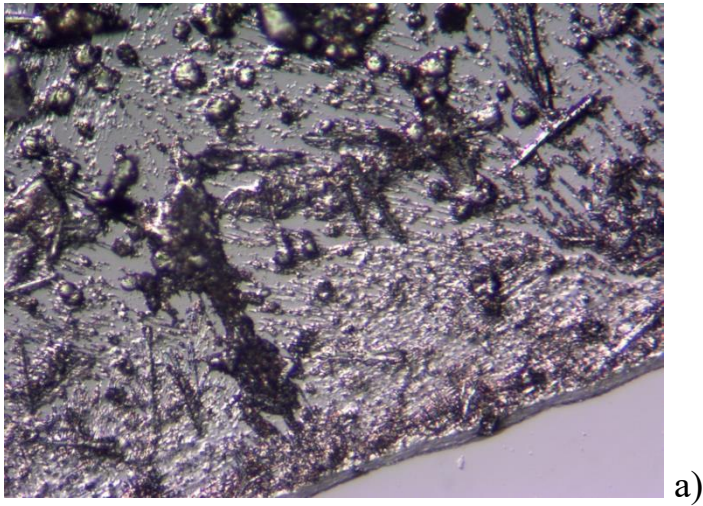
б)



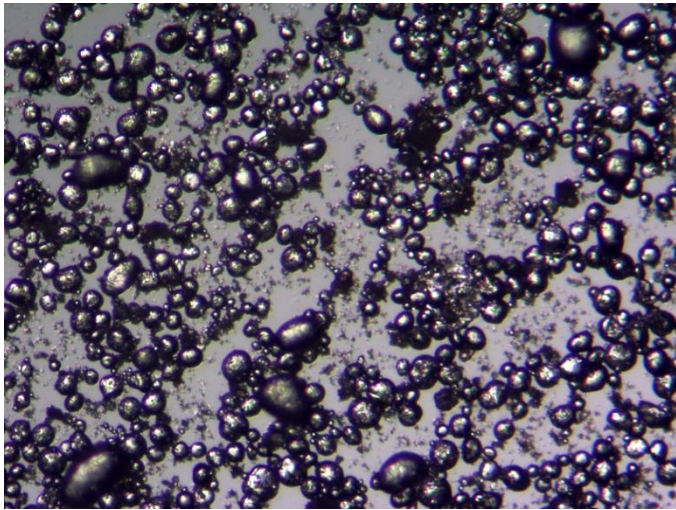
в)

Рис.3 Макроструктура закристаллизовавшейся капли нативной азофоски 16:16:16 x100: а) край ; б) середина ; в) центр

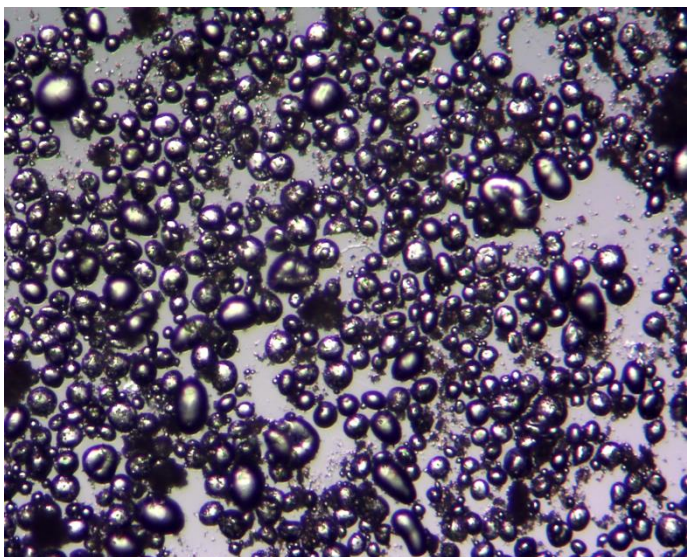




а)

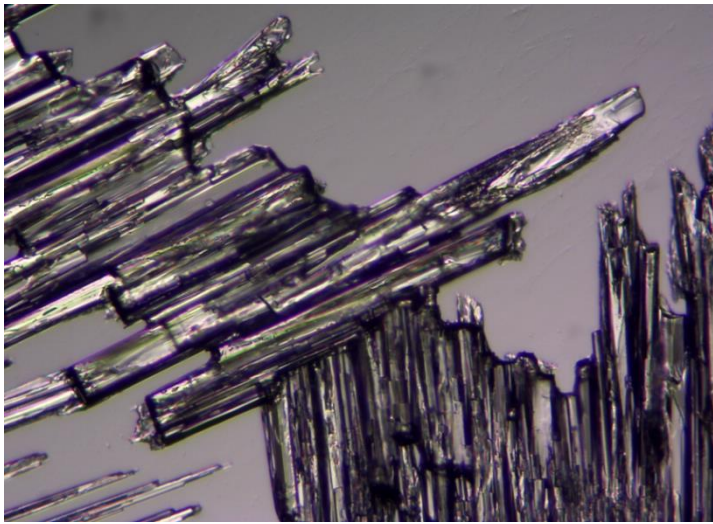


б)

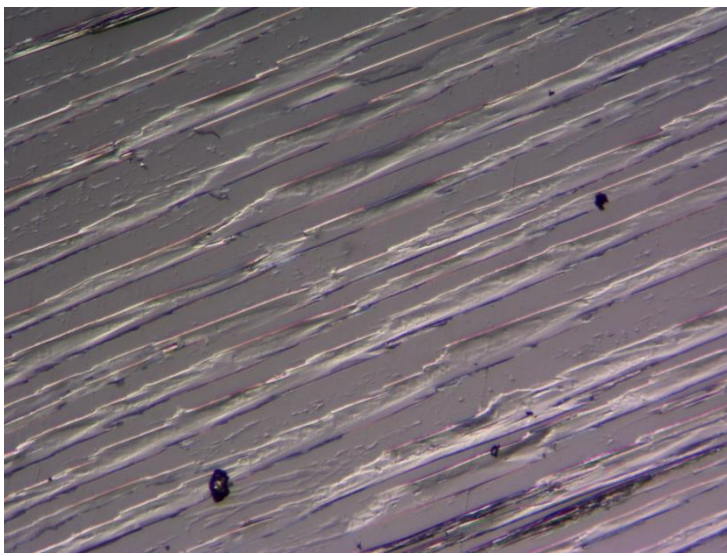


в)

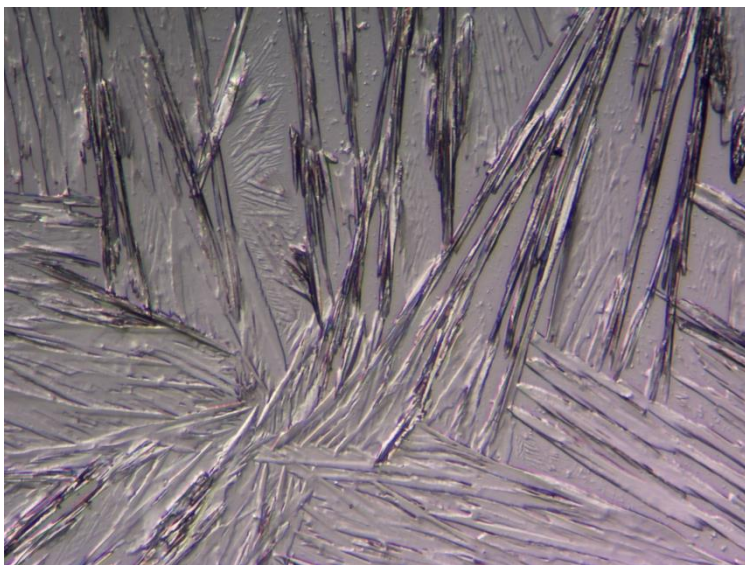
Рис.4 Макроструктура закристаллизовавшейся капли инкапсулированной азофоски 16:16:16 x100: а) край ; б) середина ; в) центр



а)



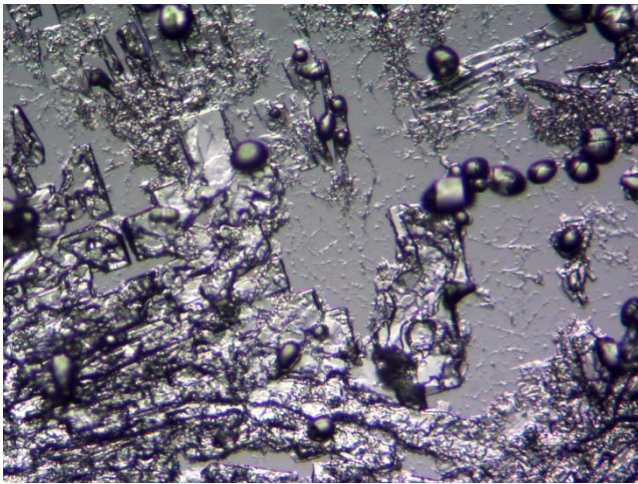
б)



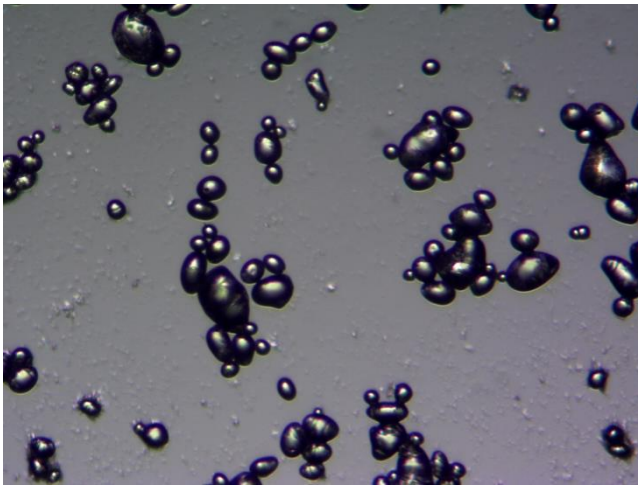
в)

Рис.5 Макроструктура закристаллизовавшейся капли нативной монокалийфосфата x100: а) край ; б) середина ; в) центр

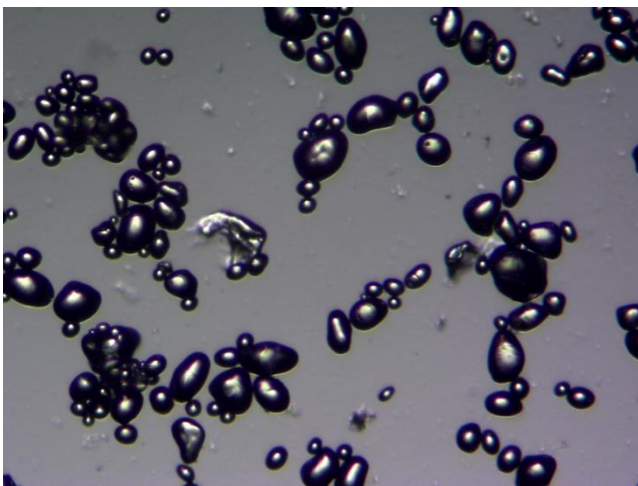




а)



б)



в)

Рис.6 Макроструктура закристаллизовавшейся капли инкапсулированного монокалийфосфата x100: а) край ; б) середина ; в) центр



По застывшей капле инкапсулированной аммиачной селитры (Рис.2) однозначно утверждать, что ее структура имеет кристаллическое строение нельзя.

Зона перехода от твердой фазы к раствору инкапсулированной аммиачной селитры представлена в виде однородного слоя, состоящего из застывшего раствора инкапсулированного удобрения, который в момент кристаллизации, видимо, находился в ламинарном состоянии. Середина и центр (Рис.2 б, в.) макроструктуры состоят из кластеров частиц, характерных для нанообъектов. В средней части кластеры расположены по плоскостям скольжения, образованными границами едва различимых зарождающихся кристаллитов, что прямо свидетельствует о направленном движении частиц в растворе перед началом затвердевания и косвенно, что силы взаимодействия между кластерами и частицами в растворе гораздо больше, чем сила гравитации и силы притяжения между раствором и твердым телом. То же самое можно сказать о центральной части макроструктуры, где кластеров и частиц больше, они крупнее и собраны по центру. Значит движение кластеров от периферии к центру носит ускоренный характер. Это явление можно также наблюдать на макроструктурах инкапсулированных азофоски (Рис.4 б в) и монокалийфосфата (Рис.6 б, в). Кластеры в этих структурах образованы в виде цепочек шаровидной формы. Большее количество кластеров в центре свидетельствует о силах, перемещающих их в растворе от края контакта капли с твердым телом к центру с ускорением, возможно, под воздействием электрического поля, образованного ионным, ковалентным и другим взаимодействием, приводящим к наличию разности потенциалов на поверхности тел. Наличие электрического поля в растворе инкапсулированных веществ и определение его величины - это задача, которую следует решить в дальнейших исследованиях.

Для того, чтобы убедиться в том, что инкапсулированные удобрения относятся к нанообъектам были проведены измерения размеров и концентрации частиц удобрений на приборе Nanosight-LM10-HS методом NTA. Как показали исследования, размер частиц инкапсулированной азофоске составил 25,82 нм при концентрации  $3,29 \times 10^8$ , инкапсулированного монокалийфосфата - 107,1 нм при концентрации  $8,15 \times 10^9$ .

На основании проведенных исследований можно сделать следующее обобщение. Самоорганизация в макроструктуре нанообъектов происходит при

наличии определенных внутренних и внешних физических обстоятельств (условий).

Во-первых, силы притяжения между раствором нановещества в воде и твердым телом подложки должны быть меньше, чем силы взаимодействия между частицами раствора, причем эти силы должны превышать силу гравитации.

Во-вторых, при взаимодействии частиц в растворе за счет собственных электрических полей создаются кластеры частиц.

В-третьих, за счет общего электрического поля, возникающего на поверхности растворенного нанобъекта происходит перемещение наночастиц образовавшихся кластеров от края к центру.

Список литературы и источников.

1. Лазарев В.И., Минченко Ж.Н., Куценко В.Н., Петров В.Н. Эффективность применения наноудобрения Агро-Н при возделывании сои в условиях Курской области // Провинциальные записки.- 2023.-№1(17).- С.60-69.
2. Крылов А.Б. Поверхностное натяжение и связанные с ним явления: учеб-метод. пособие / А.Б. Крылов.- Минск: БГМУ, 2008.-32с.
3. Кушнер В.С. Материаловедение: учеб. для студентов вузов/ В.С. Кушнер, А.С. Верещака, А.Г. Схиртладзе, Д.А. Негров, О.Ю. Бургонова; под ред. В.С.Кушнера. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2008-232 с.
4. Куценко В.Н., Петров В.Н, Создание перспективных комплектов органоминеральных наноудобрений Агро-Н для выращивания овощных культур в хозяйствах населения // Провинциальные записки.-2023.- №2(18).-С.45-50.
5. Терехов С.В. Физика нанобъектов / С.В. Терехов, В.Н. Верюхин.- Донецк: ДонНУ, 2013.- 418с.
6. Чуйков Р.Я., Панков М.Д. и др. Нанотехнологии в сельском хозяйстве. – Астраханский вестник экологического образования, № 1 (67) 2022. С. 129-146.

