

УДК 631.811.095.337.635.1/8

В.Н. Куценко, канд. техн. наук, доцент, ст. науч. сотрудник, ЧОУ ВО

«Региональный открытый социальный институт» (Курск), (e-mail: kucenko.v@bk.ru) **В.Н. Петров**, канд. ист. наук, доцент, ЧОУ ВО «Региональный открытый социальный институт» (Курск), (e-mail: petrovs.family.46@gmail.com)

ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ САМООРГАНИЗАЦИИ МАКРОСТРУКТУРЫ ИНКАПСУЛИРОВАННЫХ УДОБРЕНИЙ

В статье на основе исследования макроструктур нативных и икапсулированных 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: *нанообъекты, траектории наночастиц, поверхностные и электрические силы, сила гравитации, самоорганизация частиц в кластеры, твердая и жидкая фазы, смачивание, поверхностная энергия, макроструктур*

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» [2,4].

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 нанодобрения, на наш взгляд, позволят значительно расширить и систематизировать научные представления о свойствах и физике нанобъектов, 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. Нанобъекты 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 нанобъектов 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 нанобъектов 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 нанобъектами 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 видеоокуляром. 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 нанобъектов, предположив, что процесс наноканпсулирования сопровождается активацией веществ.

Как известно [1], 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 неполное 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.1а) видны массивные столбчатые кристаллы с усеянными по краям частицами, по-видимому, состоящими из микро- и макроэлементов.

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

Центральная зона (Рис. 1в) представлена в виде каркаса несросшихся равноосных (игльчатых) 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 свободной энергии 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 способствует ее охлаждению и появлению градиента температуры.

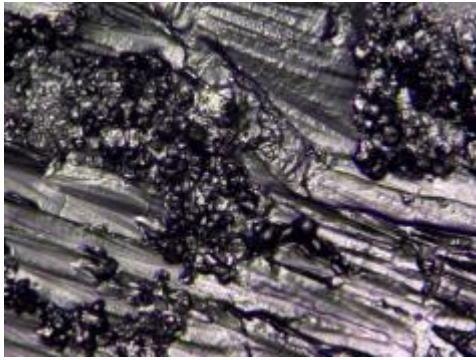
В жидкой фазе атомы и частицы вещества вследствие теплового движения перемещаются беспорядочно. В то же время в жидкости имеются группировки атомов с небольшим объемом, которые имеют упорядоченное расположение атомов как в кристаллической решетке твердого вещества. Эти группировки неустойчивы: они распадаются 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 удобрений, 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.

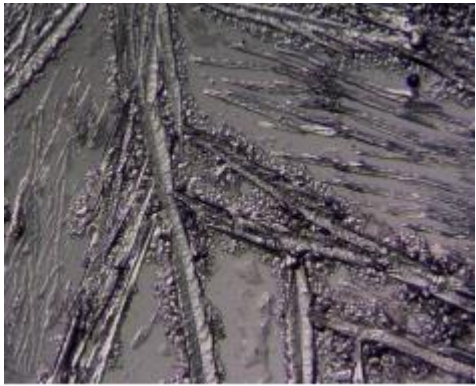
Вначале кристаллизации, когда степень переохлаждения еще небольшая, а размер зародыша велик, образуется крупнокристаллическая структура (Рис.1а). По мере развития процесса кристаллизации, в нем участвуют все большее число растущих из зародышей кристаллов. Они растут в размерах, пока не начинают сталкиваться 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.1б). 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.

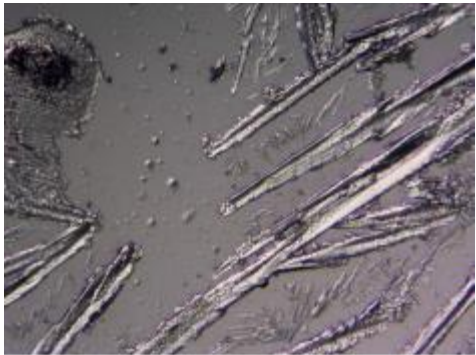
В центральной зоне, где отвод тепла во всех направлениях происходит с одинаковой скоростью, образуются равноосные кристаллы. Перемещение частиц в этой зоне не обнаружено (Рис. 1в).



а)

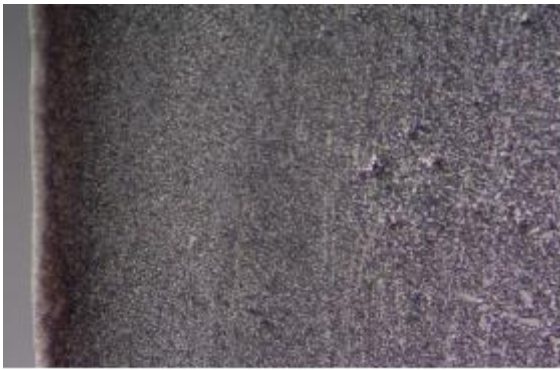


б)



в)

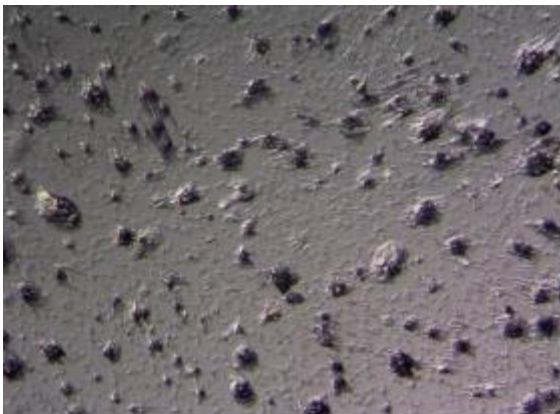
Рисунок 1 – Макроструктура закристаллизовавшейся капли нативной аммиачной селитры x100: а) край; б) середина; в) центр



а)

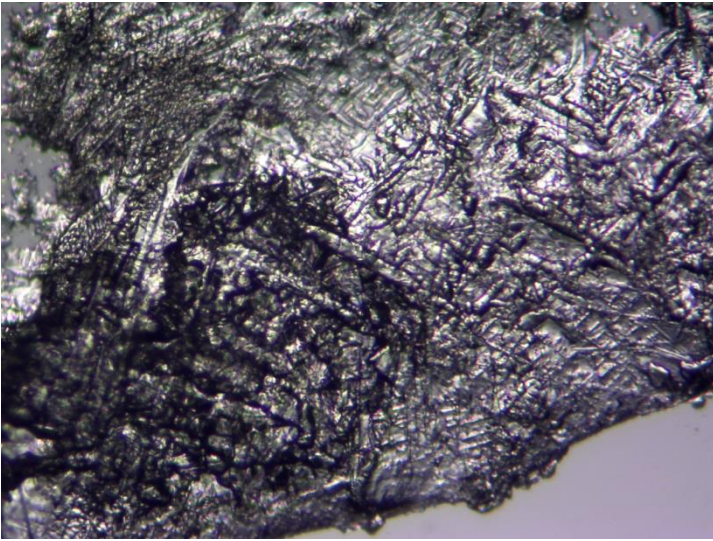


б)

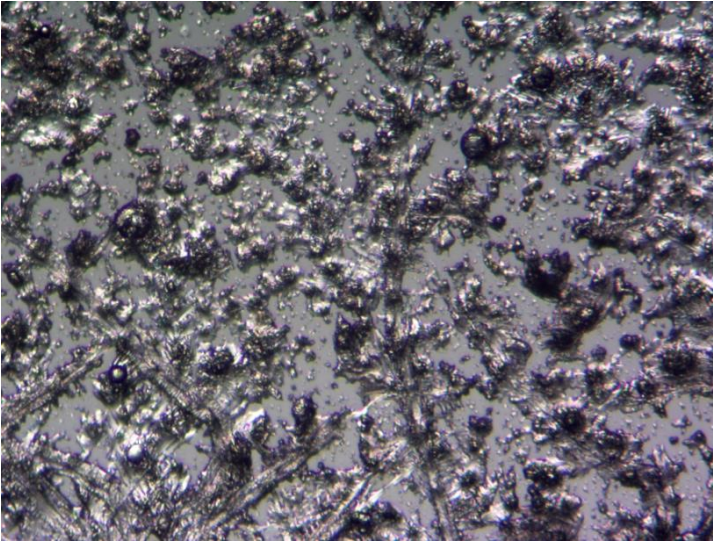


в)

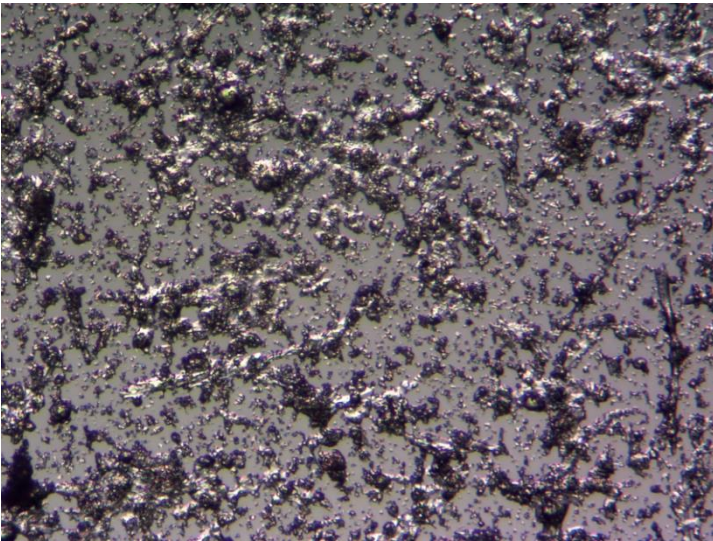
Рисунок 2 – Макроструктура закристаллизовавшейся капли инкапсулированной аммиачной селитры x100: а) край; б) середина; в) центр



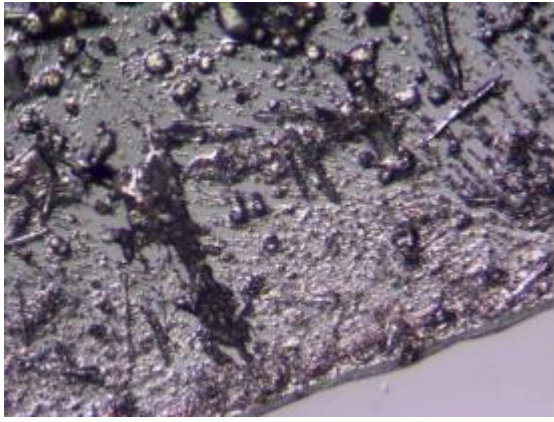
а)



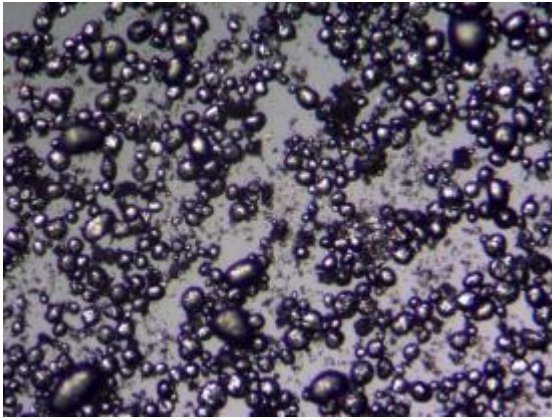
б)



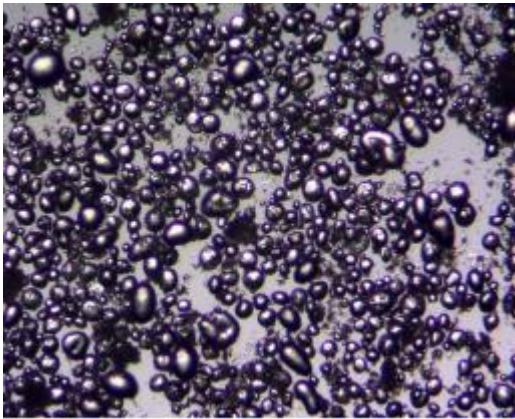
в) Рисунок 3 – Макроструктура закристаллизовавшейся капли нативной азофоски 16:16:16 x100: а) край; б) середина; в) центр



а)

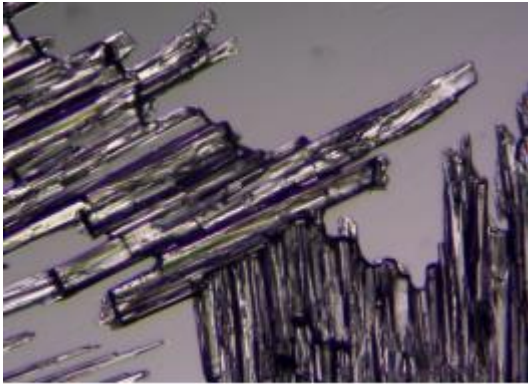


б)

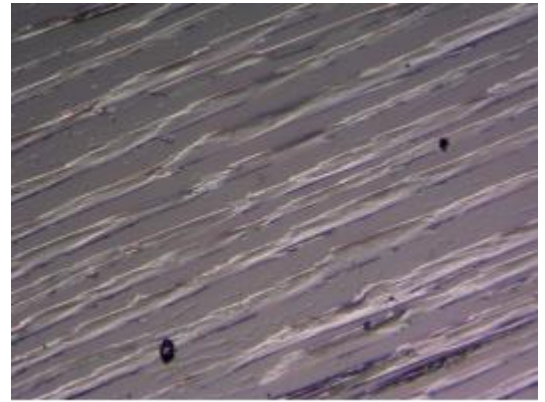


в)

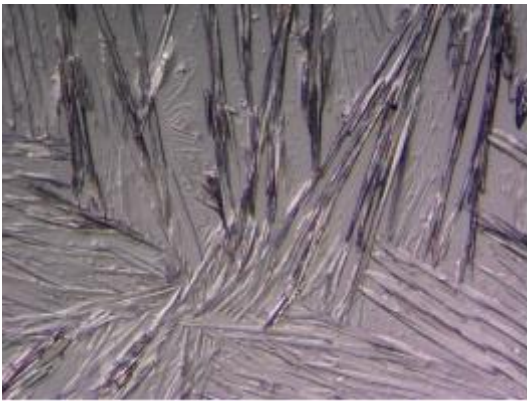
Рисунок 4 Макроструктура закристаллизовавшейся капли инкапсулированной азофоски 16:16:100: а) край; б) середина; в) центр.



а)

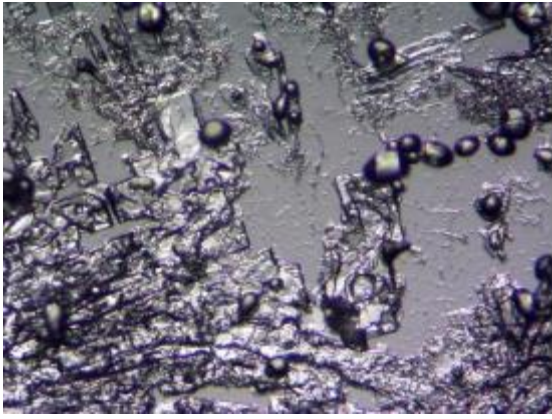


б)

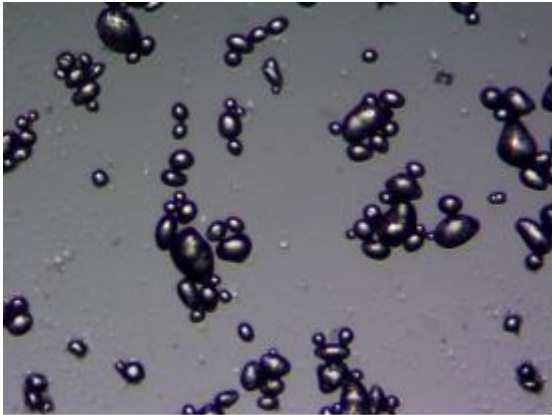


в)

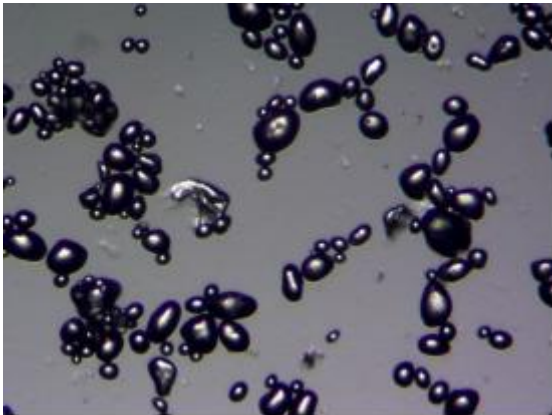
Рисунок 5 – Макроструктура закристаллизовавшейся капли нативного монокалийфосфата x100: а) край; б) середина; в) центр



а)



б)



в)

Рисунок 6 – Макроструктура закристаллизовавшейся капли инкапсулированного моноаммонийфосфата $\times 100$: 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 инкапсулиро-

ванного удобрения, который в момент кристаллизации, видимо, находился в ламинарном состоянии. Середина и центр (Рис.2б, в.) макроструктуры состоят из кластеров частиц,

характерных для нанообъектов. В средней части кластеры расположены по плоскостям скольжения, образованным границами едва различимых зарождающихся кристаллитов, что прямо свидетельствует о направленном движении частиц в растворе перед началом затвердевания и косвенно, что силы взаимод- действия между кластерами и частицами в растворе гораздо больше, чем сила гравитации и силы притяжения между раствором и твердым телом.

Тоже 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 монока- лийфосфата (Рис.6 б, в). Кластеры в этих структурах образованы в виде цепочек шаровидной формы. Большое 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-HSметодом NTA. Как показали исследования, размер частиц инкапсулированной азофоски составил 25,82 нм при концентрации $3,29e + 008$, инкапсулированного монокалийфосфата— 107,1 нм при концентрации $8,15e + 009$.

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 при- тяжения 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 нанообъекта происходит перемещение наночастиц образовавшихся кластеров от края к центру

Список литературы и источников:

1. Крылов А.Б. Поверхностное натя- жение и связанные с ним явления: учеб- метод. пособие / А.Б. Крылов. – Минск: БГМУ, 2008.– 32с.

2. 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.
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 редакцией В.С. Кушнера. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2008. –232 с.
4. 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.
5. Терехов С.В. Физика нанообъектов

/ 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. –2022. –№1 (67). –С. 129-146.

V.N. Kutsenko, *Candidate of Science, Docent, senior researcher, Regional Open Social Institute (Kursk),*

(*e-mail: kucenko.v@bk.ru*)

V.N. Petrov, *Candidate of Science, Docent, Regional Open Social Institute (Kursk),*

(*e-mail: petrovs.family.46@gmail.com*)

PHYSICAL MODEL OF THE ENCAPSULATED FERTILIZERS MACROSTRUCTURE SELF-ORGANIZATION

The paper based on the study of the macrostructures of native and encapsulated fertilizers obtained by solidification of the applied drop of solution on a slide, discusses the proposed process of formation of certain zones, starting from the edge of the contact of the drop with the glass to the center. Some regularity has been established, which made it possible to describe the physics of the self-organization process.

Keywords: *nanoobjects, trajectories of nanoparticles, surface and electric forces, gravitational force, self-organization of particles into clusters, solid and liquid phases, wetting, surface energy, macrostructure.*

