

СИСТЕМА ДВУХ СМЕШИВАЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ КАК ГЕНЕРАТОР НАНОЧАСТИЦ. СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ BaSO_4 ПРИ КОНТАКТЕ РАСТВОРОВ ПРЕКУРСОРОВ В ВОДЕ И ТЕТРАГИДРОФУРАНЕ

Э.А. Христич, студент, Е.А. Мишихина, научный сотрудник,

В.К. Хлебников, студент, А.П. Каплун, профессор,

*В.И. Попенко, профессор, Т.М. Буслаева, профессор,

Л.И. Богуславский, ведущий научный сотрудник

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

*Институт молекулярной биологии им. В.А. Энгельгардта РАН

e-mail: len-krylova@yandex.ru

Система двух смешивающихся жидкостей предложена в качестве генератора наночастиц. Действенность этого подхода проверена экспериментально на примере синтеза наночастиц сульфата бария при приведении в контакт растворов прекурсоров, содержащихся в разных фазах: фаза 1 – (H_2O + ТГФ) и фаза 2 – (H_2O). Для объяснения полученных результатов привлечена развитая в настоящей работе динамическая модель переходного слоя, согласно которой наименьший размер получившихся частиц определяется размером ассоциатов предфазы, сформировавшихся во вращающихся ячейках Бенара. Высказано предположение, что граница раздела ячейки Бенара с окружающим раствором обладает определенными барьерными свойствами, которые зависят от вязкости. Получена зависимость размера нанокристаллических частиц от соотношения H_2O /ТГФ.

The system of two miscible liquids is presented as a generator of nanoparticles. This approach was tested experimentally with the synthesis of barium sulfate nanoparticles under non-equilibrium conditions after contact of perfectly miscible solutions as an example. The experimental results were compared with the dynamic model of transition layer. According to this model the smallest size of obtained particles is determined by the size of associates in the nucleation stage formed inside the rotating Bernard cells. The hypothesis of BaSO_4 creation is based on the idea that the interface between a Bernard cell and the surrounding solution has barrier properties. The permeability of this barrier depends on the viscosity of the solution. The influence of the solvent polarity on the structure and size of nanoparticles was investigated. The dependence of the structure and size of the nanoparticles on the water/THF ratio was found. The influence of viscosity of the solution on the size of the nanoparticles was found and explained in terms of dynamic transition layer.

Ключевые слова: полностью смешивающиеся жидкости; граница раздела полностью смешивающихся жидкостей; межфазное натяжение в жидкостях, движущихся относительно друг друга; динамический переходный слой; барьерный эффект ячеек Бенара; измерение размеров частиц разными методами; стадия нуклеации; стадия кристаллизации; зависимость кристаллизации от полярности среды.

Key words: perfectly miscible liquids; interface of perfectly miscible liquids; interfacial tension between moving liquids; dynamic transition layer; Bernard cell and barrier effect for the particles; measurement of particles size by different methods; nanoparticles in nucleation stage and crystallization stage; coexistence of crystal and nucleate forms of BaSO_4 ; dependence on the size of crystal and nuclei forms on the polarity of mixed solvent; influence of viscosity of the solvent on the size of BaSO_4 nanoparticles.

Граница раздела фаз традиционно используется как модель в физико-химических и биофизических исследованиях [1–3]. Специальный аспект этого направления в рамках изучения свойств межфазных жидких границ представляют собой исследования возникновения и роста частиц новой фазы [4, 5]. Особенность жидких межфазных границ, состоящую в способности быть местом рождения новой фазы, отмечали многие исследователи, которые нашли, что при соответствующей постановке эксперимента подобного рода системы способны генерировать новую фазу именно в виде наночастиц, то есть в диапазоне от единиц до сотен нанометров. Она была взята на вооружение человеком в его практической деятельности. Наночастицы являются непременным элементом многих важных технологических и медицинских приложений: катализ, пигменты, керамика, электроника, доставка лекарственных препаратов, медицинская диагностика. В настоящей работе обсуждается синтез наноразмерных частиц BaSO_4 , который выбран

здесь в качестве модельного процесса, хотя его изучали на протяжении многих десятилетий представители самых разных школ [6–8].

Существует значительное число работ, демонстрирующих возможность воздействовать на морфологию растущих кристаллов добавлением различных поверхностно-активных соединений, таких, как стеариновая кислота, октадециламин, а также веществ, образующих слаборастворимые соединения с прекурсорами получаемых наночастиц [9, 10]. Сюда можно отнести аминокислоты, ЭДТА и др. [11, 12]. Предложенный нами подход отличается от уже выполненных ранее работ [13], в которых с целью генерации наночастиц BaSO_4 использовали границы двух жидкостей. Хотя конечный продукт – наночастицы BaSO_4 – остался неизменным, условия эксперимента несколько видоизменены: одна из фаз содержит растворитель, состоящий из смеси воды и ТГФ в разных соотношениях. Следует отметить, что вода и ТГФ смешиваются в любых пропорциях, ионы Ba^{2+} сольватированы и молекулами H_2O , и

молекулами ТГФ. Таким образом, меняя соотношение $H_2O/ТГФ$, можно плавно менять степень пересольватации ионов в переходном слое, когда рождение новой твердой фазы запускается приведением в контакт двух различных жидкостей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика получения частиц сульфата бария начиналась с приготовления двух отдельных растворов. Раствор № 1 представляет собой раствор $Ba(NO_3)_2$ в растворителе переменного состава, состоящем из смеси тетрагидрофурана и воды в разных соотношениях. Процедура приготовления раствора № 1 состоит в том, что в бюкс объемом 10 мл вводят водный раствор нитрата бария, к которому пипеткой добавляют в разном количестве тетрагидрофуран (ТГФ). Раствор № 2 – это водный раствор Na_2SO_4 с концентрацией 10^{-2} моль/л.

Приготовление неравновесной системы, в которой предстоит синтез новой фазы, заклю-

чается в приведении в контакт растворов № 1 и № 2, в результате чего возникает переходный слой. Именно в нем происходит естественный, то есть не нарушаемый дополнительным вмешательством, процесс смешения двух фаз. В каждом отдельном эксперименте изменяли соотношение водной фазы и ТГФ $[H_2O/ТГФ]$. Общие концентрации нитрата бария и сульфата натрия после слияния компонентов №1 и №2 всегда остаются постоянными и составляют $4.35 \cdot 10^{-3}$ и $7.7 \cdot 10^{-2}$ моль/л, соответственно. Это дает возможность отнести наблюдаемые в эксперименте результаты по изменению размеров образующихся наночастиц сульфата бария к единственному параметру – соотношению растворителей $[H_2O/ТГФ]$, изменяющемуся от опыта к опыту. После смешения растворов бюкс закрывают и перемешивают его содержимое в течение 1 мин. Концентрации и объемы исходных растворов для получения суспензий частиц $BaSO_4$ по описанной выше методике приведены в табл. 1.

Таблица 1. Концентрации и объемы исходных растворов для получения суспензий частиц $BaSO_4$.

№ опыта	$V_{Ba(NO_3)_2}$, мл	$V_{ТГФ}$, мл	$V_{Na_2SO_4}$, мл	$C_{Ba(NO_3)_2}$, моль/л	$C_{Na_2SO_4}$, моль/л
1	3.0	3.0	0.9	0.0100	10^{-2}
2	2.0	4.0	0.9	0.0150	10^{-2}
3	1.0	5.0	0.9	0.0300	10^{-2}
4	0.8	5.2	0.9	0.0375	10^{-2}
5	0.6	5.4	0.9	0.0500	10^{-2}

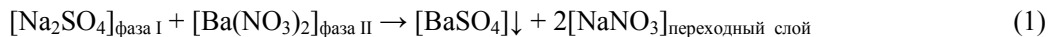
Размеры частиц измеряли двумя методами. Первый метод определения среднего размера наночастиц сводится к прямому измерению их размера, исходя из анализа микрофотографий, полученных методом ТЕМ при помощи электронного просвечивающего микроскопа JEM-100CX (JEOL, Япония). При этом для получения истинных размеров использовали калиброванные наночастицы латекса. В качестве второго метода определения размеров наночастиц применяли метод динамического рассеяния луча света, воплощенный в приборе Delsa Nano фирмы Beckman Coulter. Точность измерений на приборе Delsa Nano составляет 15–17%.

Подчеркнем, что кривая, представленная на рисунке 2, проведена по результатам пяти независимых опытов, каждый из которых повторяли 2 раза, выбирая минимальные по среднему размеру семейства частицы в гистограмме, полагая, что частицы большего размера появились в результате вторичного процесса ассоциации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

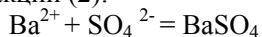
Традиционный подход к реакции образования $BaSO_4$

Реакция образования нерастворимых частиц $BaSO_4$, на первый взгляд, выглядит просто:

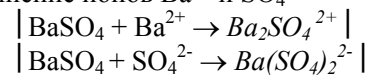


Первая интерпретация этой реакции предполагает традиционный подход, состоящий в выявлении отдельных стадий реакции. В случае реакции образования $BaSO_4$, когда из растворимых прекурсоров возникает нерастворимый продукт, непременно должна присутствовать стадия, при которой возникает состояние пересыщенного раствора. В ответ на создание такого состояния система отвечает появлением зародышей новой фазы [6]. Чтобы продвинуться дальше в понимании явления, здесь следует обратиться к некоторым немаловажным деталям механизма образования наночастиц. Следуя за

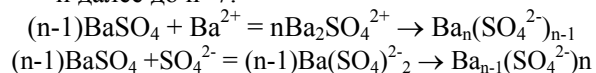
Ламером [6], образование и рост агрегатов $BaSO_4$ происходит, благодаря многоступенчатому процессу ассоциации ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} , как это показано по схеме последовательных реакций (2):



затем происходит последовательное присоединение ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-}



и далее до $n=7$:



Этот механизм последовательного присоединения прекурсоров к частичкам новой фазы сульфата бария (сначала к отдельным молекулам, а затем и к агрегатам) работает в случае синтеза агрегатов частиц BaSO_4 до степени агрегации $n=7$. О такой системе можно сказать, что в ней происходит процесс нуклеации, предшествующий появлению в системе новой аморфной или кристаллической фазы. Вся эта последовательность разнесенных во времени событий и есть процесс рождения новой фазы в рамках традиционного подхода разбиения всего процесса на отдельные стадии. Такой подход, хотя выглядит правдоподобно, не позволяет объяснить, например, размер нарождающихся частиц. Поэтому ниже приведены дополнительные сведения о не принятых во внимание процессах, происходящих в системе из двух жидкостей, приведенных в контакт.

Качественная модель процесса смешения двух жидких фаз

В первый момент контакта двух жидкостей разной химической природы, каковыми в данном случае являются H_2O и ТГФ, между ними возникает межфазный переходный слой (рис. 1).

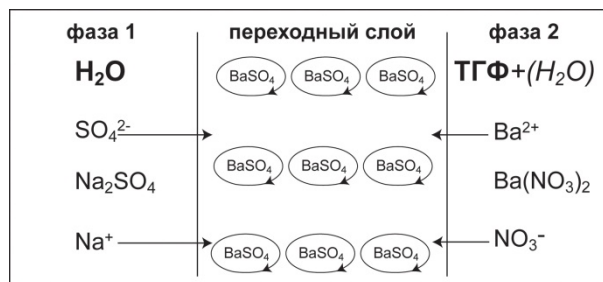


Рис. 1. Схема образования нерастворимых частиц BaSO_4 в переходном слое на границе раздела двух жидких сред, фазы 1 (водная) и фазы 2. Основным компонентом фазы 1 — H_2O , фазы 2 — ТГФ (выделено жирным шрифтом). Присутствие в фазе 2 воды (H_2O) как примесного компонента обозначено курсивом.

Основные черты динамического «портрета» переходного слоя

Динамический «портрет» переходного слоя можно составить из следующих элементов.

1. Наличие потоков ионов и молекул растворителя, присутствующего и в составе сольватных оболочек соответствующих ионов, и в составе свободных диффузионных потоков, под действием соответствующих градиентов.

2. Относительное соотношение воды к ТГФ внутри переходного слоя является функцией координаты, перпендикулярной границе раздела, и меняется в месте контакта двух жидких фаз от точки к точке.

3. Известно, что потоки частиц через межфазные границы приводят к возникновению конвективных структур — ячеек Бенара [14–16], которые движутся хаотически в основном в пре-

делах переходного слоя: они сталкиваются, распадаются и возникают вновь.

4. Ассоциаты молекул BaSO_4 образуются именно в переходном слое, по-видимому, внутри ячеек Бенара. Понятно, что для образования ассоциатов молекул BaSO_4 необходимо только наличие прекурсоров в переходном слое, и они там присутствуют.

5. Конвективные структуры, изображенные на рисунке 1 в виде кружочков, реально существуют только, пока потоки ионов движутся через межфазные границы.

6. Схема на рис. 1 условна: хотя переходный слой и существует, те вертикальные линии, что ограничивают его от фаз 1 и 2 слева и справа, никак не соответствуют действительности буквально — пограничные слои размыты и подвержены флуктуациям, вызванным эффектом Марангони.

7. Есть еще одно важное предположение, которое положено в основу функционирования ячеек Бенара в качестве своеобразных промоторов процесса инкубации наночастиц и одновременно ограничителей их размера: динамическая граница между ячейкой Бенара и окружающей жидкостью обладает определенными барьерными свойствами, препятствующими проникновению других частиц внутрь этого микровихря. На появление барьерных свойств на границе двух движущихся относительно друг друга жидких сред в виде появления межфазного натяжения указывалось еще в 1949 г. в работе Зельдовича, а позднее этот эффект обнаружили экспериментально [13].

8. Вращение ячеек Бенара способствует образованию ассоциатов, и возникающие внутри ячеек Бенара ассоциаты молекул BaSO_4 вращаются вместе с ней. Они подобно чаинкам в стакане собираются при помешивании к центру стакана. Такой процесс консолидации частиц в центре ячейки Бенара зависит от скорости ее вращения и, соответственно, вязкости и способствует ассоциации отдельных молекул, еще не примкнувших к агрегатам, возникшим согласно процессу (2).

9. Во вращающихся ячейках Бенара, содержащих предфазу, момент инерции ассоциатов становится существенным фактором, влияющим на появление структуры, вызванной вращением. Это ведь не что иное, как концентрация материала, который «осуществляет» самоорганизовавшаяся структура переходного слоя (рис. 1). Более того, при желании здесь можно усмотреть некоторые черты «устройства», обеспечивающего уменьшение энтропии локальной системы (внутри ячейки Бенара), хотя, безусловно, общее возрастание энтропии в процессе смешения в переходном слое остается.

В таких гидродинамических условиях, возникших как следствие явления самоорга-

низации в неравновесной системе, формируются наночастицы, возникающие в результате слияния двух смешивающихся фаз. Приняв такой динамический «портрет» переходного слоя, можно сделать определенные предсказания о том, как будет вести себя такая система в процессе создания новой фазы.

Сравнение модели с экспериментом

На рис. 2 представлены результаты измерений размера частиц, возникших при условиях, соответствующих рис. 1, на приборе Delsa Nano. Кривая, представленная на рис. 2, естественным образом распадается на две зависимости, изменяющиеся разнонаправленно: возрастание доли воды в смеси H_2O -ТГФ приводит к уменьшению размеров частиц в левой части рисунка и слабому росту значений в правой части кривой. Увеличение доли воды в смеси, соответствующее движению вдоль кривой вправо, приводит к более чем десятикратному уменьшению среднего размера рождающихся наночастиц. Те «частицы», которые «видит» прибор, основанный на рассеянии луча лазера, не удастся выделить центрифугированием при скоростях, достаточных для выделения нанокристаллов из смесей, соответствующих более обводненным системам в правой части кривой.

Этот факт послужил основанием считать, что левая часть кривой на рис. 2 соответствует существованию фазы, находящейся в состоянии ассоциатов (стадии нуклеации), а не в твердотельном аморфном или кристаллическом состоянии. Из рис. 2 видно, что размер ядер

предфазы зависит от доли молекул воды в соотношении H_2O /ТГФ.

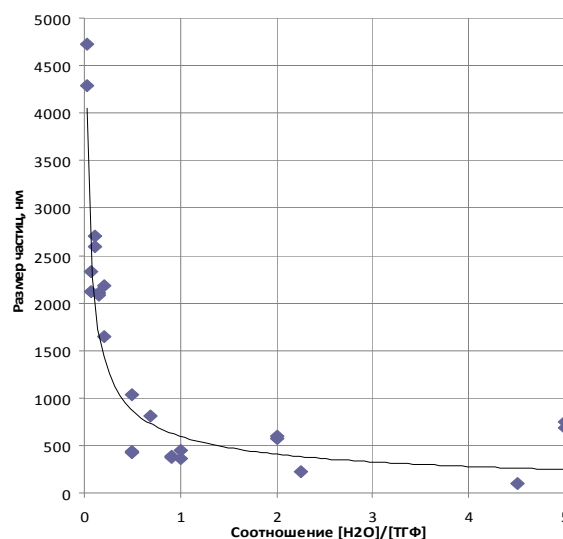


Рис. 2. Зависимость размера образующихся наночастиц, состоящих из сульфата бария, от мольного соотношения H_2O /ТГФ в смешанной фазе ТГФ + H_2O до введения Na_2SO_4 в систему (получена методом динамического светорассеяния на приборе Delsa-Nano).

Общая логика схемы, предложенной в работе Ламера [6], по-видимому, не противоречит полученным в настоящей работе результатам, однако с тем существенным дополнением, что процесс перехода в нанокристаллическую фазу контролируется соотношением H_2O /ТГФ.

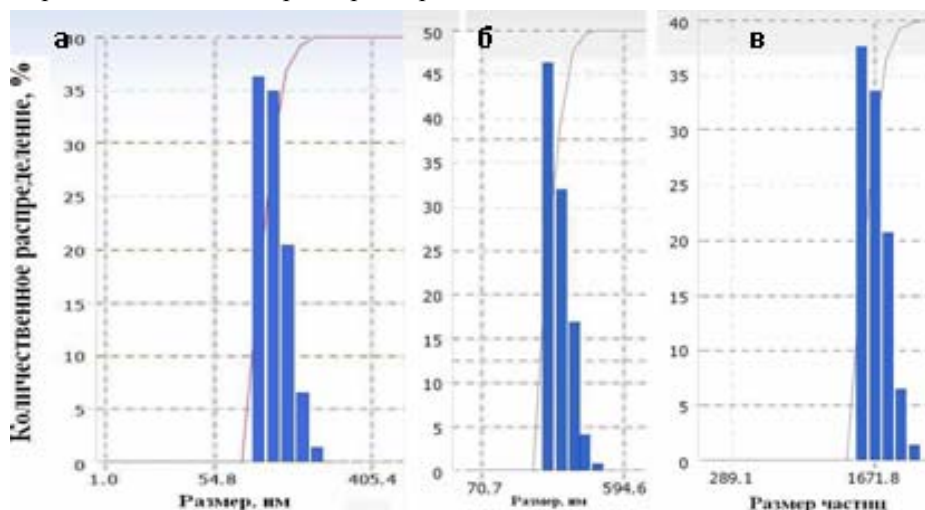


Рис. 3 (а, б, в). Данные измерений размеров наночастиц, полученные с помощью прибора DelsaNano: а – соотношение H_2O :ТГФ=1; б – соотношение H_2O :ТГФ=0.5; в – соотношение H_2O :ТГФ=0.07.

Теперь сопоставим два способа измерения размеров наночастиц. Последующие два рисунка (рис. 3 и 4) будут обсуждаться совместно.

Обращает на себя внимание полидисперсность, которая наблюдается в результатах, представленных на рис. 3 и 4. Сосуществование агрегатов разного размера указывает на стохастический характер процесса нуклеации. По-

скольку ячейки Бенара – это вихреобразные образования, распределенные по всей толщине переходного слоя, то эти образования неизбежно должны включать в себя определенный объем раствора с разным соотношением H_2O /ТГФ. Указанный параметр является достаточно важным фактором, влияющим на размер образовавшихся агрегатов и на разброс разме-

ров, что видно из гистограмм на рис. 3 и 4.

Ниже для сравнения приведены микрофотографии частиц сульфата бария и результаты распределения наночастиц по размерам, полученным из анализа микрофотографий, сделанным при помощи просвечивающей электронной микроскопии (рис. 4, гистограммы построены на основе анализа размеров не менее, чем 100 частиц). Отметим, что измерение на приборе динамического светорассеяния проводилось в

том же растворе, в котором были получены наночастицы: осадить агрегаты из растворов, в которых содержание воды невелико, то есть размер частиц превышал 1000 нм оказалось невозможно в пределах технических параметров используемой центрифуги. Следует подчеркнуть, что на горизонтальной ветви кривой, представленной на рис. 2, выпадали нанокристаллы BaSO_4 .

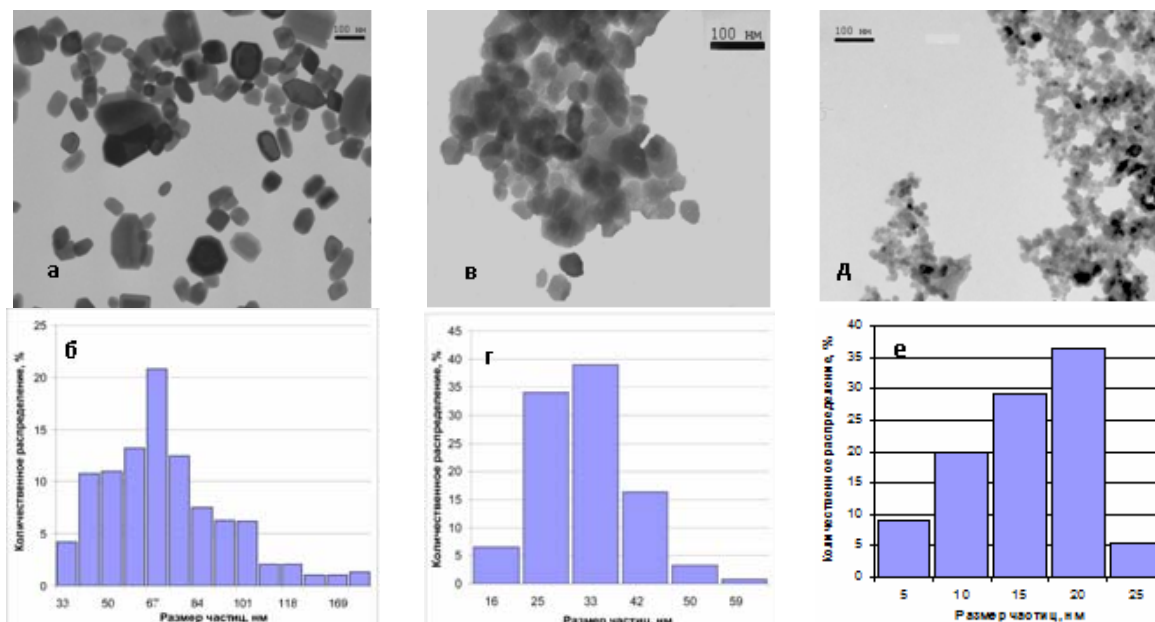


Рис. 4. Электронные микрофотографии (ТЕМ) (а, в, д) и гистограммы распределения (б, г, е) частиц сульфата бария, полученного на границе раздела фаз, возникшей при сливании раствора №1 и раствора №2: раствор №1 содержал $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, растворенный в смеси H_2O и ТГФ в соотношениях H_2O :ТГФ = 1 (а), 0.5 (в) и 0.07 (д); раствор №2 содержал избыточное количество ионов SO_4^{2-} (0.9 мл 10^{-2} моль/л раствора).

Сопоставление методов измерения размера наночастиц, полученных при разных соотношениях вода/ТГФ, когда сосуществуют обе формы наночастиц

Помимо полидисперсности, представляет интерес сопоставление результатов двух методов измерения размера наночастиц сульфата бария. В наиболее сжатой форме на примере трех образцов с разным соотношением H_2O :ТГФ основные результаты сопоставления даны в табл. 2. Как следует из таблицы, среди выбранных для сравнения смесей вода-тетрагидрофуран с соотношением H_2O :ТГФ = 1; 0.5 и 0.07 наименьшее расхождение в размерах наночастиц, измеренных двумя методами, наблюдалось для среды с наибольшим содержанием воды – H_2O :ТГФ = 1. По данным, полученным на основе анализа микрофотографий, средний размер частиц составлял 67 ± 5 нм, минимальный размер частиц по данным динамического светорассеяния, достигал 113 ± 13 нм. С возрастанием доли воды минимальный размер частиц растет по данным электронной микроскопии, и падает по показаниям наносайзера, т.е. расхождение в показаниях методов уменьшается, вследствие разна-

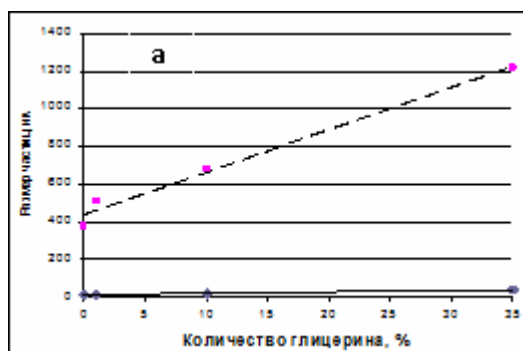
правленного изменения размера наночастиц.

Таблица 2. Сравнение данных по измерению размеров частиц, полученных методами динамического светорассеяния и электронной микроскопии.

Соотношение вода/ТГФ	Минимальный размер частиц по данным Delsa Nano, нм	Размер частиц, полученный на основании анализа микрофотографий, нм
0.07	1425	10
0.5	186	33
1	113	67

На основании данных электронной микроскопии для H_2O :ТГФ = 0.07 размер частиц составляет 10 нм, из данных наносайзера получается 1425 нм. Возвращаясь к зависимости на рис. 2 и табл. 2, можно заключить, что области с разным содержанием воды в смешанном растворителе действительно соответствуют разным формам агрегатов: рыхлые ассоциаты в левой части рис. 2 и кристаллы в растворителе, содержащем значительное количество воды в смеси в правой части рис. 2. Наиболее интригующей является средняя часть кривой на рис. 2

где сосуществуют частицы в стадии нуклеации и образовавшиеся уже нанокристаллы. Эта часть кривой в виде всего лишь трех точек отражена в таблице 2, доля воды меняется в 14 раз. В этом диапазоне при переходе от менее полярной смеси к более полярной нанокристаллы растут, а размер ассоциатов типа обсужденных выше (2) – уменьшается. Означает ли факт, что нанокристаллы растут за счет галло, состоящего из предфазы – требует дальнейших исследований.



Сопоставление результатов измерения размеров частиц, полученных в растворах с разной вязкостью.

Предпринята попытка обнаружить, влияет ли такой модификатор вязкости, как глицерин, на размер частиц сульфата бария. В рамках классической модели параметр изменения вязкости непонятен, в то время как динамическая модель переходного слоя могла бы дать вполне предсказуемый результат.

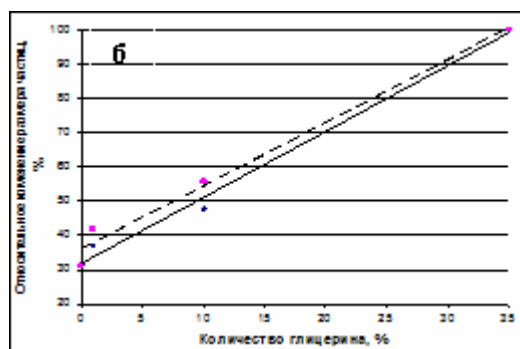


Рис. 5. Зависимость размера частиц сульфата бария от количества глицерина (% об.) (а) и относительное изменение размера частиц в зависимости от изменения количества глицерина. Размеры получены из данных микрофотографий (сплошная линия) и с помощью прибора Delsa Nano (штриховая линия).

На рис. 5а представлены результаты измерений образовавшихся частиц или агрегатов, полученных двумя разными методами, которые уже обсуждались выше. Полученные зависимости, хоть и носят линейный характер, но различаются весьма сильно по абсолютной величине. Однако каждая из прямых, будучи пронормирована на свое максимальное значение, (рис. 5б), демонстрируют совпадение наклонов, что свидетельствует о несомненной функциональной связи двух форм: нано-агрегатов и нанокристаллов. Например, можно предположить, что агрегаты являются предфазой новой кристаллической формы BaSO_4 . Единичные пока эксперименты, когда концентрация прекурсоров сульфата бария в растворе, где возникали частицы, увеличивалась, однозначно приводили к увеличению размера частиц новой фазы.

Наконец, требует своего объяснения сам факт роста размеров и агрегатов, и кристаллов с увеличением вязкости растворов при добавлении глицерина. Здесь можно высказать предположение, связанное с функционированием ячеек Бенара. Вихри, которые образуют ячейки Бенара, представляют собой квазизамкнутые образования. Когда раствор, содержащий прекурсор, попадает внутрь ячейки, он вращается вместе с ячейкой и оказывается изолированным от остального содержимого переходного слоя. Таким образом, вращательное движение ячейки влечет за собой возникновение межфазного натяжения и неизбежно следующее за этим возникновение барьерных функций, препят-

ствующих проникновению компонентов раствора из межфазного переходного слоя внутрь ячейки. Ситуация напоминает действие потока воздуха в дверном проеме, который играет роль затвора, пропускающего посетителей, но препятствующему теплообмену с улицей. Когда среда становится более вязкой после добавления глицерина, барьерная функция «стенки» ячейки падает, и поток ранее заблокированного прекурсора извне ячейки просачивается внутрь. Такова возможная картина роста частиц по мере увеличения вязкости. Каков этот эффект по величине, видно из рис. 5.

В каком-то смысле физические параметры образующихся наночастиц представляют собой память о событиях в переходном слое на границе двух жидкостей, где происходил процесс рождения.

Термодинамическая сторона процесса рождения частиц присутствует в настоящей работе только в неявном виде как параметр, качественно характеризующий движущую силу процесса – отношение молекулярных масс компонентов $\text{H}_2\text{O}/\text{TГФ}$ в смешанной малополярной фазе, приводимой в контакт с водным раствором, чтобы запустить процесс смешения фаз. Предложенная здесь версия объяснения процесса не является окончательной. Много еще предстоит сделать, прежде чем происходящие процессы будут более доступны для адекватной трактовки.

В заключение отметим, что предложенный метод получения нано- и микрочастиц BaSO_4 может быть применен к веществам другой химической природы.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Boguslavsky L.I., Bronner F., Kleinzeller A. The interface between two immiscible liquids as a tool for investigation of membrane enzyme systems. – N.Y.: Academy Press, 1980. V. 14. P. 1–55.
2. Yaguzhinsky L.S., Boguslavsky L.I., Volkov A.G., Rachmaninova A.B. Synthesis of ATP coupled with action of membrane proton pumps at the octane–water interface // *Nature*. 1976. V. 259. P. 494–496.
3. Demas T., Piraux H., Couffin A.-C., Texier I., Vinet F., Poulin P., Cates M., Bibette J. How to prepare and stabilize very small nanoemulsions // *Langmuir*. 2011. № 27. P.1683–1692.
4. Fratzl P., Weinkamer R. Nature hierarchical materials // *Progr. Material Sci.* 2007. № 52. P. 1263–1334.
5. Korgel B.A. Assembly at liquid interfaces // *Nature Materials*. 2010. № 9. P. 701–703.
6. La Mer V.K. Nucleation in phase transitions // *Ind. And Eng. Chem.* 1952. V. 44. P.1270–1277.
7. Sastry S. Phase transfer protocols in nanoparticles synthesis // *Curr. Sci.* 2003. V. 85. P. 1735–1745.
8. Qi L., Colfen H., Antonietti M. Crystal design of barium sulfate using double-hydrophilic block copolymers // *Angew. Chem. Int.* 2000. V. 39. P. 604–610.
9. An Jones F., Clegg, J., Oliveira A., Rohl A.L., Parkinson G.M., Fogg A.M., Reyhani M.M. Anomalous behavior within a systematic series of barium sulfate growth modifiers // *Cryst. Eng. Comm.* 2001. № 40. P. 1–3.
10. Coveney P.V., Davey R., Griffin J.L.W., He Y., Hamlin J.D., Stackhouse S., Whiting A. A new design strategy for molecular recognition in heterogeneous systems: A universal crystal-free growth inhibitor for barium sulfate // *J.Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. P. 11557–11558.
11. Uchida M., Sue A., Yoshioka T., Okuwaki A. Morphology of barium sulfate synthesized with barium (II)-aminocarboxylate chelating precursors // *Cryst. Eng. Comm.* 2001. № 5. P.1–6.
12. Li M., Mann S. Emergence of morphological complexity in BaSO₄ fibers synthesized in AOT microemulsions // *Langmuir*. 2000. № 16. P. 7088–7094.
13. 14. Ray D.R. Morphology of BaSO₄ crystals grown at the liquid–liquid interface // *Cryst. Eng. Comm.* 2001. V. 45. P. 1–4.
14. Bassou N., Rharbi Y. Role of Bernard-Marangoni instabilities during solvent evaporation in polymer surface corrugations // *Langmuir*. 2009. V. 25. P. 624–632.
15. Zoltowski B., Chekanov Yu., Masere J., Pojman J.A., Volpert V. Evidence for existence of an effective interfacial tension between miscible fluids. 2. Dodecyl acrylate–poly(dodecyl acrylate) in a spinning drop tensiometer // *Langmuir*. 2007. № 23. P. 5522–5531.
16. Lukyanov A.V. Flow-induced dynamic surface tension effects at nanoscale // *Langmuir*. 2010. V. 26. P. 6367–6373.