

НАПРАВЛЕННОЕ СТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В АДДИТИВНОМ ПРОТОТИПИРОВАНИИ

Ф.А. Доронин¹, М.А. Савельев², И.П. Таранец¹, Г.О. Рытиков¹, В.Г. Назаров¹

¹Московский политехнический университет (Московский Политех), ул. Большая Семеновская, 38, Москва, Российская Федерация, 107023

E-mail: f.a.doronin@mospolytech.ru, qwerty818@mail.ru, gr-yandex@yandex.ru, 110505n@gmail.com

²Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН (МЦАИ РАН). ул. Профсоюзная, д. 65, с. 6, Москва, Российская Федерация, 117342

E-mail: vidogo@yandex.ru

В настоящей работе осуществлено направленное поверхностное химическое и морфологическое (газофазным оксифторированием) и объемное структурирование (фотохромами) полимеров экструзионного аддитивного прототипирования (полиэтилентерефталата и полиэтилентерефталатгликоля) с целью моделирования и регулирования функциональных, в т.ч. транспортных свойств устройств микрофлюидики.

Ключевые слова: аддитивное прототипирование, математическое моделирование, полимеры, фотохромы, смачивание, микрофлюидика

DIRECT STRUCTURING OF ADDITIVE MANUFACTURING POLYMERS

F.A. Doronin¹, M.A. Saveliev², I.P. Taranets¹, G.O. Rytikov¹, V.G. Nazarov¹

¹Moscow Polytechnic University (Moscow Polytech), st. Bolshaya Semenovskaya, 38, Moscow, Russian Federation, 107023

E-mail: f.a.doronin@mospolytech.ru, qwerty818@mail.ru, gr-yandex@yandex.ru, 110505n@gmail.com

²Interdepartmental Center for Analytical Research in Physics, Chemistry and Biology at the Presidium of the Russian Academy of Sciences, 65/6 Profsouznaya str, Moscow, Russian Federation, 117342

E-mail: vidogo@yandex.ru

The paper proposes directed surface chemical and morphological (by gas-phase fluorination) and volumetric (by photochromes) structuring of polymers of extrusion additive prototyping (polyethylene terephthalate and polyethylene terephthalate glycol) was carried out in order to model and control functional, incl. transport properties of microfluidics devices.

Key words: additive manufacturing, mathematical modeling, polymers, photochromes, wetting, microfluidics

Для цитирования:

Доронин Ф.А., Савельев М.А., Таранец И.П., Рытиков Г.О., Назаров В.Г. Направленное структурирование полимеров, используемых в аддитивном прототипировании. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2023. Т. LXVII. № 4. С. 23–30. DOI: 10.6060/RCJ.2023674.5.

For citation:

Doronin F.A., Saveliev M.A., Taranets I.P., Rytikov G.O., Nazarov V.G. Direct structuring of additive manufacturing polymers. *Ros. Khim. Zh.* 2023. V. 67. N 4. P. 23–30. DOI: 10.6060/RCJ.2023674.5.

ВВЕДЕНИЕ

Важным направлением современного материаловедения, связанным с созданием различных

микрогидродинамических устройств, является разработка технологий формирования систем микроканалов и/или микрокапилляров на твердых и/или гибких полимерных и/или полимер-композитных

подложках (в частности, методами полиграфии и/или 3D-печати) [1]. Существует по крайней мере два основных подхода к формированию поверхностных микро- и наноструктур, обеспечивающих возможность управления поверхностными свойствами систем микрогидродинамического транспорта: субтрактивная редукция поверхности подложки (метод «сверху-вниз») и аддитивный синтез субмикроразмерных неоднородностей (метод «снизу-вверх»). Классификация и обзор наиболее часто используемых техник изготовления планарных субмикроразмерных каналов и способов нанотекстурирования их поверхностей (фотолитография и наноимпринтинг) представлены в [2]. В рамках микрогидродинамики как научного направления преимущественно исследуются масштабно-размерные эффекты [3], проявляющихся в процессе массопереноса отдельных капель и потоков жидкостей по микроканалам, системам микропор и микрокапиллярам. В качестве основных материалов, используемых для изготовления различных устройств микрогидродинамики, широко применяются высокомолекулярные соединения на основе углерода, кварца (силикатов) и их соединений [4]. В зависимости от минимального из характерных размеров используемых систем гидродинамического транспорта или от объёмов рассматриваемых капель условно выделяют разделы микро- [5] и нанофлюидики [6]. Весьма перспективной технологией создания лабораторий на чипе является экструзионное аддитивное прототипирование [7], позволяющей изготавливать как полноформатные микроустройства различной конфигурации, так и отдельные элементы микрофлюидики и микросенсоры на поверхности структурированных подложек [8, 9]. Вместе с тем, существуют нерешенные задачи в области защиты от фальсификации материалов и устройств микрофлюидики, их компонентов, а также математического моделирования течения жидкостей по сформированным микроканалам [10]. Способы математического и компьютерного моделирования массопереноса под действием электрических сил описаны в [11]. Путем сравнительного анализа результатов моделирования массопереноса жидкостей методами молекулярной динамики и классической гидродинамики в [12] показано, что при повышении давления небольшие изменения шероховатости поверхности могут приводить к критическим изменениям в проскальзывании жидкости вблизи нее. В [13] исследовался массоперенос воды через наноразмерные капилляры пористого кремния. Были показаны ограниченные возможности применения метода молекулярной

динамики как инструмента химико-математического моделирования и метода измерения макроскопического краевого угла смачивания как сенсора межмолекулярного взаимодействия в подобных системах. В обзоре [14] обсуждаются различные способы математического описания процессов массопереноса по нано- и микрокапиллярам, вопросы сепарации в нанопорах и детектирования местоположения биомолекул, применение микрофлюидных сетей для быстрого диффузионного перемешивания микропотоков жидкостей и др. Таким образом, существует достаточно большое количество методов математического описания и компьютерного моделирования процессов микро- и нанофлюидики. Однако при практическом использовании оказывается необходимым каждый раз выбирать один или несколько из них для обеспечения оптимального соответствия модельных расчетов наблюдаемым результатам эксперимента в предметной области. В настоящей работе осуществлено направленное поверхностное химическое и морфологическое структурирование фотохромами и газофазным оксифторированием полимеров (полиэтилентерефталата и полиэтилен-терефталатгликоля) с целью моделирования и регулирования функциональных, в т.ч. транспортных свойств устройств микрофлюидики.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объемная модификация полиэтилентерефталатгликоля (ПЭТГ, Китай) была осуществлена в модернизированном двухшнековом экструдере (Московский Политех, Машпласт, Россия) по методике [15] при температурных режимах зон экструзии от 180 до 240 °С в результате смешения ПЭТГ с микрокапсулами, содержащими 1,3,3-триметил-6'-нитроспиро[2Н-1]бензопиран-2,2'-индоллин (СП). Формирование твердофазного продукта массой 100 грамм для последующей экструзии филамента диаметром 1.75±0.2 мм осуществляли в результате механического смешивания гранул ПЭТГ с микрокапсулами в количестве 1.0 масс.%. Контроль модификации ПЭТГ-филамента осуществляли посредством СЭМ и ЭДС-анализа с помощью высокоразрешающего (~1 нм) автоэмиссионного растрового электронного микроскопа JSM-7500 FA (JEOL, Япония). Оксифторирование подложек на основе полиэтилентерефталата проведено в соответствии с [8] при температуре 25±2 °С газовой смесью (F₂/O₂/He, об.%) 7.5/10/82.5 в течение 180 мин. Изготовление 3D-печатных дисков диаметров 40 мм и устройства микрофлюидики 50×20×7 мм и шириной каналов 1 мм на оксифторированной ПЭТ-подложке толщиной 20 мкм проводили посредством

экструзионного аддитивного прототипирования с использованием 3D-принтера Anycubic Mega S (Китай) и объемно модифицированного ПЭТГ филамента при температуре 240 °С. Исследование влияния условий оксифторирования на поверхностный массоперенос функциональных жидкостей (изотонического раствора хлорида натрия, дистиллированной воды и этиленгликоля) по микроканалам устройства микрофлюидики проводили на установке KSVСAM 101 (МУ-KSV) (KSV Instruments, Финляндия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В связи с перспективами использования фотохромных соединений (ФС) в различных областях высокоточной, в т.ч. медицинской техники, в частности для создания покрытий, автоматически изменяющих свое светопропускание в зависимости от освещенности, а также устройств оптической памяти [16], особое значение имеют свойства полимерных матриц, в которых размещаются фотохромные соединения. Так [17], на основе органических фотохромов производят скрытые метки - развитие данного направления имеет значение и для разработки оптических устройств записи, считывания и хранения информации, лекарственных препаратов с фотоуправляемой фармакологической

активностью, а также нелинейных оптических и микрофлюидных устройств с защитой от фальсификации [18].

В этой связи, в рамках настоящей работы разработан прототип устройства микрофлюидики на основе наполненных 1 масс.% фотохромов ПЭТГ филаментов с коммуникациями для автоматизированного массопереноса лекарственных и иных средств посредством микронасосов (рис. 1).



Рис. 1. Изготовленный прототип устройства микрофлюидики (а) на основе наполненных 1 вес.% фотохромов ПЭТГ филаментов (б), конфигурации 50×20×7 мм (в)

В результате введения микрокапсул в ПЭТГ происходит структурная трансформация полимерной матрицы, о чем свидетельствует результаты анализа поперечного скола филамента (табл. 1).

Таблица 1

ЭДС-анализ исходного и наполненного 1 масс.% фотохромов ПЭТГ-филамента (стрелками показаны микрокапсулы с фотохромным соединением в полимерной матрице)

Аддитивный снимок СЭМ (цвет соответствует химическому элементу) и распределение химических элементов по поверхности ПЭТГ филамента, наполненного 1 масс.% фотохромов		Элементный состав, вес. %		
		C	O	N
<p>100 μm</p>	<p>100 μm</p>	77	23	-
<p>ПЭТГ-филамент без наполнителя</p>				
<p>10 μm</p>	<p>10 μm</p>	84	15	1.0
<p>10 μm</p>	<p>10 μm</p>			
<p>ПЭТГ-филамент, наполненный 1 масс.% фотохромов</p>				

Под фотохромизмом понимают обратимое превращение вещества из исходного (А) в фотоиндуцированное состояние (В) под действием света $h\nu_1$, сопровождающееся появлением или изменением поглощения в видимой области спектра (рис. 2). В свою очередь, фотоиндуцированная форма В под действием более длинноволнового фотона с длиной волны $h\nu_2$ или даже под действием теплового кванта с энергией $k_B T$ переходит обратно в фотоиндуцированную форму А [17]:

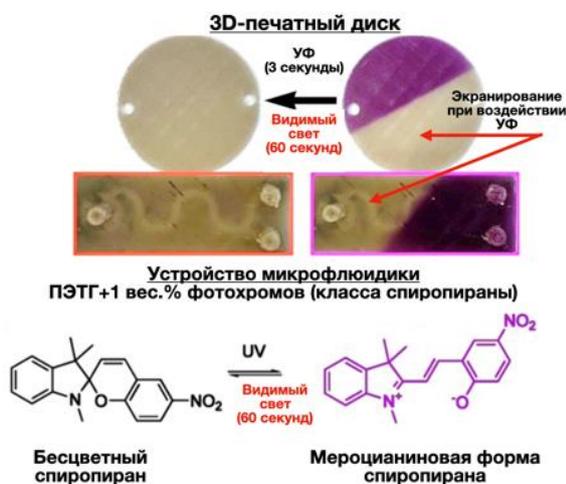


Рис. 2. Фотохромизм 3D-печатных дисков и устройств микрофлюидики на основе наполненных 1 масс.% фотохромов ПЭТГ филаментов

В качестве маркерного фотохромного соединения использовали [35] микрокапсулы с 1,3,3-триметил-6'-нитроспиро[2Н-1]бензопиран-2,2' индолин (СП), в котором происходит фотодиссоциация -С-О- связи под действием УФ-излучения и последующая термическая цис-транс-изомеризация с образованием мероцианиновой формы спиропирана - окрашивание устройства микрофлюидики и 3D-печатного диска в фиолетовый цвет, что подтверждает работоспособность скрытых меток для защиты устройств микрофлюидики от фальсификации. Как показано в работе [8], на исходной ПЭТ-подложке не происходит растекания физраствора по сформированным микроканалам, что связано с низкими значениями поверхностной энергии, в то время как на оксифторированной ПЭТ-подложке наблюдается направленное движение изотонического раствора NaCl вдоль каналов, а интенсивное растекание происходит в течение 30 с, после чего скорость этого процесса снижается из-за ограниченного объема капли физраствора (рис. 3)



Рис. 3. Процесс растекания капли физраствора на исходной (А) и оксифторированной (Б) ПЭТ-подложке [8]

В устройствах микрофлюидики применяются два основных механизма макроскопического массопереноса: струйный и капельный. При использовании устройств микрофлюидики для промышленного и полупромышленного производства какого-либо конечного продукта (химически чистого вещества, наноматериала, штамма микроорганизмов) обычно применяется высокопроизводительный струйный вариант. При исследовательской работе, выполняемой с применением инструментария микрофлюидики, в основном, используется капельный механизм, т.к. в процессе научного поиска оказывается необходимым осуществить перебор большого количества экспериментальных образцов, отличающихся друг от друга небольшим, но значимым изменением того или иного физико-химического параметра или характеристики. Существенным преимуществом использования капельного массопереноса является возможность исследования особенностей процессов диффузии ассоциатов и даже отдельных (достаточно крупных) молекул фактически на субмикроразмерном уровне. Изучение динамики изменения области локализации капли, как основной среды, обеспечивающей возможность молекулярного транспорта, и микроструктуры поверхности, по которой осуществляется массоперенос, позволяет при прочих равных условиях установить особенности целевых объектов (молекул/макромолекул/ассоциатов/агломератов) в зависимости от макроскопических и микроскопических физико-химических характеристик системы молекулярного транспорта.

В качестве основных сред, обеспечивающих возможность молекулярного транспорта функциональных жидкостей по микроканалам устройств микрофлюидики, рассматривали дистиллированную воду и этиленгликоль.

Широко применяемой для описания формы капли жидкости (в частности, при изучении смачивания) является модель сферического сегмента (рис. 4).

Основными параметрами этой модели являются: краевой угол θ смачивания поверхности каплей жидкости; радиус R сферы, ограничивающей каплю жидкости непосредственно перед контактом с поверхностью канала в условиях проведения экспериментов; радиус r хордового сечения сферы, границей которого является линия контакта

трёх фаз. В изотропном случае растекание капли на плоскости математически описывается как совместная динамика любой пары из этих трех величин: $\Theta = \Theta(t)$, $R = R(t)$ и $r = r(t)$ (рис. 5).

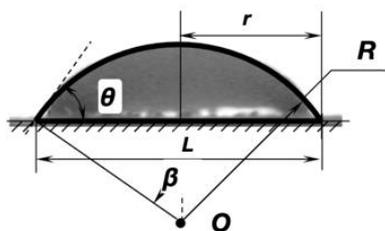


Рис. 4. Система обозначений, применяемая в модели сферического сегмента для описания явлений смачивания поверхностей ПЭТ-подложек и растекания капель жидкостей по плоскости (Θ – краевой угол смачивания; L – диаметр хордового сечения капли; r – радиус хордового сечения капли; R – радиус профиля капли; β – половина угла дуги профиля капли)

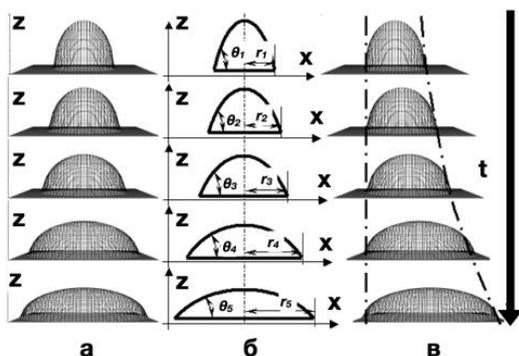


Рис. 5. Изменение формы капли в процессах (а) – растекания (б) и – течения (в) – идентичная графическая модель, используемая при описании обоих процессов. t – условное направление оси времени

Созданные на поверхности оксифторированных ПЭТ-подложек 3D-печатные микроканалы (рис. 6а), характеризующиеся трапециевидными профилями сечения (рис. 6в), обладают площадями поперечных сечений, меньшими площади диаметрального сечения (рис. 6г) каплей рассматриваемых жидкостей (рис. 6б).

При этом донья микроканалов являются супергидрофильными (рис. 3), а боковые стенки обладают стандартным уровнем гидрофильности. В этом случае капельный массоперенос по сформированным каналам может рассматриваться как совместная темпоральная динамика радиуса и стягивающей хорды сегмента цилиндра, ширина которого приблизительно равна ширине канала (по аналогии с растеканием капли на плоскости) (рис. 7).

При этом для описания процессов растекания и течения капель возможно применение одной и той же модели динамики формы капли, так как

отличие растекания от течения состоит в том, что при растекании центр масс капли не смещается (рис. 5а, 7б), а при течении – изменяется горизонтальная координата центра масс (например, «левая» граница капли остается на месте, а правая смещается, как показано на рис. 5в, 7в).

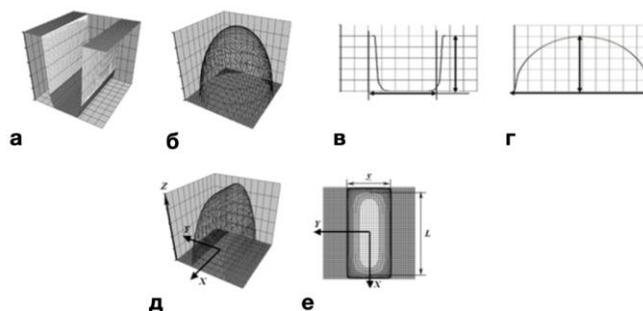


Рис. 6. Сравнение параметров графических моделей микроканала устройства микрофлюидики и капли жидкости: а) – 3D-модель канала сформированного средствами 3D-прототипирования; б) – 3D-модель капли на плоскости; в) – профиль сечения модельного канала; г) – профиль сечения модельной капли; д) – 3D-модель капли в канале; е) проекция модельной капли на плоскость XY; L – ширина области канала, занятой растекшейся каплей, D – диаметр капли непосредственно перед контактом с поверхностью микроканала, H – высота капли, h – глубина микроканала, y – ширина микроканала

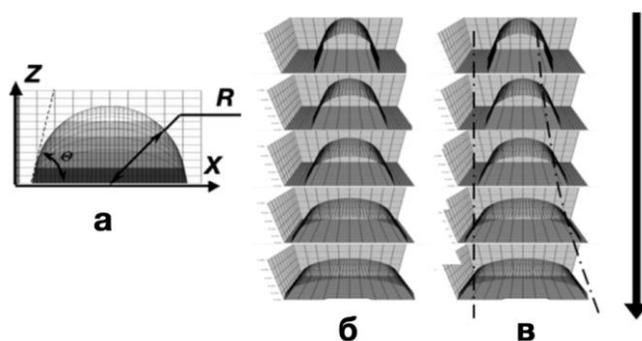


Рис. 7. Применение модели цилиндрического сегмента к описанию процессов растекания и течения каплей по микроканалам устройств микрофлюидики: а) – используемая система обозначений (Θ – краевой угол смачивания; R – радиус профиля капли; y – ширина канала; L – ширина области канала, занятой растекшейся каплей); б) и в) – изменение формы модельных капель в процессах растекания и течения по каналу соответственно. Стрелкой показано условное направление оси времени

Поскольку точный контроль ряда экспериментальных параметров (радиус капли в воздухе в момент снятия капли с дозатора) не представляется технически возможным, для моделирования массопереноса капель жидкостей по поверхности доньев сформированных каналов была разработана полуэмпирическая процедура - осуществляется оценочный расчет параметров массопереноса, а затем, на

основании полученных экспериментальных данных, осуществляется корректировка рассчитанных параметров, обеспечивающая улучшение качества аппроксимации экспериментальных данных. Процедура моделирования капельного массопереноса по микроканалу устройства микрофлюидики с заданными характеристиками. Задают: ширину канала, по которому осуществляется массоперенос, ряд значений краевых углов смачивания (с некоторым малым шагом дискретизации), а также соответствующие условиям проведения экспериментов значения: плотность химически чистых жидкостей, коэффициент поверхностного натяжения химически чистых жидкостей, радиус капель исследуемых жидкостей. Вычисляют соответствующие условиям эксперимента значения: объем и площади поверхностей капель жидкостей, плотность и коэффициенты поверхностного натяжения растворов, максимально возможные краевые углы смачивания. Пользуясь условием постоянства объемов капель, рассчитывают ряд значений: радиус профилей капель; абсциссу точек контакта трех фаз; значения половин углов дуги профилей сечений капель. Исходя из второго закона Ньютона, применяемого к описанию движения элементарного объема жидкости, перемещающегося вместе с точкой контакта трех фаз, оценивают: дифференциал первого порядка абсциссы точки контакта трех фаз; дифференциал второго порядка абсциссы точки контакта трёх фаз; приращения времени, за которые происходят элементарные изменения абсцисс точек контакта трех фаз; полные значения времени, прошедшего с момента начала эксперимента до момента достижения текущих значений половин углов дуги и радиусов профилей сечений капель. Опираясь на результаты экспериментов, осуществляется подбор соответствующих условиям проведения экспериментов значений: скорректированного радиуса капель жидкостей непосредственно перед контактом с поверхностью канала при температурах, обеспечивающих такую динамику растекания капель, что протяженности заполненных растекшимися каплями жидкостей областей каналов совпадают с наблюдаемыми значениями этих величин; шагов дискретизации времени, обеспечивающих такую динамику растекания капель, что продолжительности соответствующих процессов совпадают с наблюдаемыми значениями этих величин.

В результате применения вышеуказанной процедуры для всех представленных экспериментальных данных были получены частные полуэмпирические модели, обеспечивающие совпадение с

результатами наблюдений на уровне коэффициента детерминации не менее 0.85 (что интерпретируется в математической статистике как возможность применения соответствующих моделей без ограничений). Экспериментальные данные и результаты моделирования отображены на рис. 8 и 9.

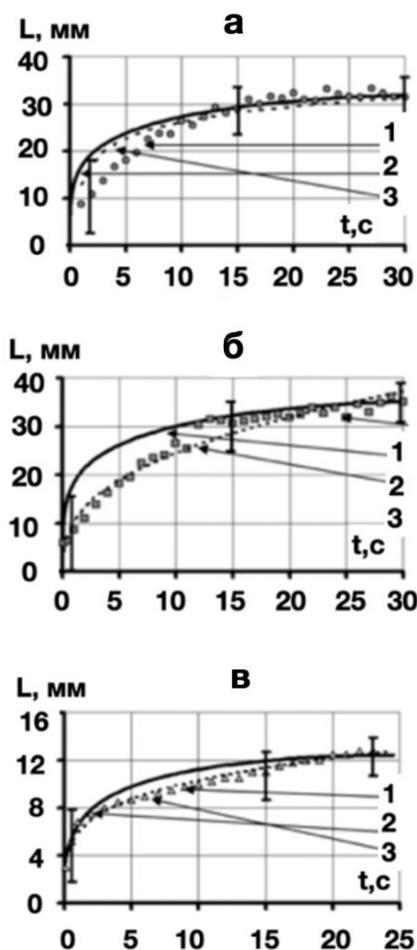


Рис. 8. Кинетика растекания капель дистиллированной воды (а), 0,9%-го водного раствора хлорида натрия (б) и этиленгликоля (в) по микроканалу устройства микрофлюидики на оксифторированной ПЭТ-подложке. Точками представлены результаты измерений (1), непрерывной линией – результат численно-аналитического моделирования (2), прерывистой линией – эмпирические субгиперболические модели (3) с коэффициентами детерминации

$$R_{H_2O}^2 \cong 0,85, R_{H_2O+NaCl}^2 \cong 0,89 \pm 0,01, R_{(CH_2OH)_2}^2 \cong 0,91$$

соответственно.

Показано, что кинетика растекания капель физраствора и дистиллированной воды является схожей, что свидетельствует об отсутствии влияния хлорида натрия на скорость растекания (рис. 8а зависимость 1 и рис. 9б зависимость 1) и, как следствие, на транспортные свойства каналов.

Для последующей математической обработки экспериментальных данных дополнительно исследовано растекание этиленгликоля и смеси этиленгликоль/дистиллированная вода (50/50) (рис. 9б). Показано, что динамическое растекание для этих жидкостей наблюдается в первые 5 с, а длина растекания капли по каналу меньше в 2 раза в сравнении с аналогичной длиной для физраствора и дистиллированной воды, что, связано с большей вязкостью и меньшим поверхностным натяжением этиленгликоля

На рис. 8 представлена кинетика растекания капель дистиллированной воды, 0,9%-го водного раствора хлорида натрия и этиленгликоля по микроканалу шириной 1 мм, сформированному на поверхности оксифторированной ПЭТ-подложки.

$$R_{H_2O}^2 \cong 0,85 \pm 0,01, \quad R_{H_2O+NaCl}^2 \cong 0,89 \pm 0,01 \quad \text{и}$$

$$R_{(CH_2OH)_2}^2 \cong 0,91 \pm 0,01. \quad \text{Видно, что кинетика рас-$$

стекания по микроканалу капли этиленгликоля существенно отличается по продолжительности t и максимальной ширине занимаемой растекшейся каплей области канала L от кинетик растекания капель дистиллированной воды и 0,9%-го водного раствора хлорида натрия.

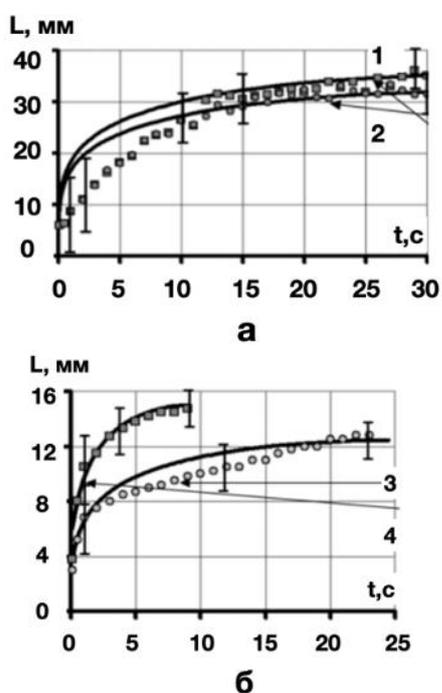


Рис. 9. Кинетика растекания капель дистиллированной воды (1) и 0,9%-го водного раствора хлорида натрия (2) – (а) и капля этиленгликоля (3) и 50%-го раствора этиленгликоля в воде (4) – (б) по микроканалу устройства микрофлюидики на оксифторированной ПЭТ-подложке. Точками представлены результаты измерений, непрерывными линиями – результаты численно-аналитического моделирования.

На рис. 9 представлено сравнение кинетики растекания капель дистиллированной воды и 0,9%-го водного раствора хлорида натрия, а также кинетик растекания капель этиленгликоля и 50%-го раствора этиленгликоля в воде по микроканалу шириной 1 мм, сформированному на поверхности оксифторированного в течение 180 мин полиэтилентерефталата. Точками разной конфигурации представлены результаты измерений, непрерывными линиями – результаты численно-аналитического моделирования. Видно, что капля 0,9%-го водного раствора хлорида натрия растекается по миллиметровому каналу на оксифторированной поверхности ПЭТ несколько сильнее, чем капля дистиллированной воды. Также видно, что капля этиленгликоля растекается значительно лучше, чем капля 50%-й смеси воды и этиленгликоля - на кинетику растекания капель существенно влияет химический состав растекающейся жидкости. Следовательно, полученные микроканалы пригодны для осуществления направленного массопереноса препаратов на основе дистиллированной воды и этиленгликоля, однако при использовании смесей воды и этиленгликоля могут возникнуть сложности с реализацией механизма транспорта капель жидкостей. При смешении этиленгликоля с водой происходит уменьшение объема раствора по сравнению с первоначальным объемом исходных компонентов, что подтверждает формирование однородной жидкости с новой объемной структурой. Коэффициент поверхностного натяжения этой жидкости больше коэффициентов поверхностного натяжения ее исходных компонент, вследствие чего растекание капель смесей воды и этиленгликоля значительно меньше, чем растекание капель исходных компонент.

ВЫВОДЫ

Осуществлено направленное поверхностное химическое и морфологическое (газофазным оксифторированием) и объемное структурирование (фотохромами) полимеров экструзионного аддитивного прототипирования (полиэтилентерефталата и полиэтилентерефталатгликоля) с целью моделирования и регулирования функциональных, в т.ч. транспортных свойств устройств микрофлюидики. Продемонстрировано окрашивание устройства микрофлюидики в фиолетовый цвет, что подтверждает работоспособность скрытых меток для защиты устройств микрофлюидики от фальсификации и их равномерное распределение в полимерной матрице ПЭТГ-филамента. Предложена модель описания процессов растекания и течения капель функциональных жидкостей по поверхности

устройств микрофлюидики, которая может быть использована при оптимизации и подборе соответствующих условий проведения экспериментальных исследований с применением микрофлюидных систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание Минобрнауки России FZRR-2023-0003).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

1. Ding L., Razavi Bazaz S., Asadniae Fardjahromi M., McKinnirey F., Saputro B., Banerjee B., Vesey G., Ebrahimi Warkiani M. *Bioresources and Bioprocessing*. 2022. V. 9. N 1. P. 64. DOI: 10.1186/s40643-022-00550-2.
2. Qin D., Xia Y., Whitesides G. M. *Nature Protocols*. 2010. V. 5. N 3. P. 491–502. DOI: 10.1038/nprot.2009.234.
3. Bonn D., Eggers J., Indekeu J., Meunier J. *Reviews of Modern Physics*. 2009. V. 81. N 2. P. 739–805. DOI: 10.1103/RevModPhys.81.739.
4. Nielsen J.B., Hanson R.L., Almughamsi H.M., Pang C., Fish T.R., Woolley A.T. *Analytical Chemistry*. 2020. V. 92. N 1. P. 150–168. DOI: 10.1021/acs.analchem.9b04986.
5. Nunes J.K., Stone H.A. *Chemical Reviews*. 2022. V. 122. N 7. P. 6919–6920. DOI: 10.1021/acs.chemrev.2c00052.
6. Xu Y. *Advanced Materials*. 2017. V. 30. N 3. P. 1702419. DOI: 10.1002/adma.201702419.
7. Quero R.F., Costa B.M. de C., da Silva J.A.F., de Jesus D. P. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2022. V. 365. P. 131959. DOI: 10.1016/j.snb.2022.131959.
8. Doronin F.A., Rudyak Y.V., Rytikov G.O., Evdokimov A.G., Nazarov V.G. *Polymer Testing*. 2021. V. 99. P. 107209. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2021.107209.
9. Doronin F., Rytikov G., Evdokimov A., Rudyak Y., Taranets I., Nazarov V. *Processes*. 2023. V. 11. N 3. P. 774. DOI: 10.3390/pr11030774.
10. Svetlov S.D., Abiev R.S. *Chemical Engineering Science*. 2021. V. 235. P. 116493. DOI: 10.1016/j.ces.2021.116493.
11. Telles I.M., Bombardelli R.K., dos Santos A.P., Levin Y. *Journal of Molecular Liquids*. 2021. V. 336. P. 116263. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.116263.
12. Cottin-Bizonne C., Barentin C., Charlaix É., Bocquet L., Barrat J.L. *European Physical Journal E*. 2004. V. 15. N 4. P. 427–438. DOI: 10.1140/epje/i2004-10061-9.
13. Cruz-Chu E. R., Aksimentiev A., Schulten K. *Journal of Physical Chemistry B*. 2006. V. 110. N 43. P. 21497–21508. DOI: 10.1021/jp063896o.
14. Piruska A., Gong M., Sweedler J.V., Bohn P.W. *Chemical Society Reviews*. 2010. V. 39. N 3. P. 1060–1072. DOI: 10.1039/b900409m.
15. Vasilyev I.Yu., Ananyev V.V., Kolpakova V.V., Sardzhveladze A.S. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2020. V. 15. N 6. P. 44–55. DOI: 10.32362/2410-6593-2020-15-6-44-55.
16. Grachev V.P., Dzhalnukhanova A.S., Yurieva E.A., Kurochkin S.A., Barachevsky V., Gorelik A.M., Zaichenko N.L., Aldoshin S.M. *Russian Chemical Bulletin*. 2018. V. 67. N.3. P. 535–541. DOI: 10.1007/s11172-018-2107-6.
17. Горелик А.М., Вендиктова О.В., Айт А.О., Барачевский В.А. *Российский Химический Журнал*. 2020. Т. 64. № 3. С. 50–54. DOI: 10.6060/rcj.2020643.5. Gorelik A.M., Venidiktova O.V., Ait A.O., Barachevsky V.A. *Russian Journal of General Chemistry*. 2021. V. 91. N 12. P. 2656–2659.
18. Zaichenko N.L., Valova T.M., Venidiktova O. V., Lyubimov A.V., Shienok A.I., Koltsova L.S., Ayt A.O., Lyubimova G.V., Popov L.D., Barachevsky V.A. *Molecules*. 2021. V. 26. N 22. P. 6894. DOI: 10.3390/molecules26226894.

*Поступила в редакцию 05.06.2023
Принята к опубликованию 02.11.2023*

*Received 05.06.2023
Accepted 02.11.2023*