

01.4;03.5;05.3;06.1;14.1

## Особенности влияния исходного состава органических расслаивающихся смесей в микроразмерных порах на взаимную растворимость компонентов

© А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,  
Нижний Новгород, Россия  
E-mail: chichouline\_alex@live.ru

Поступило в Редакцию 18 мая 2020 г.  
В окончательной редакции 18 мая 2020 г.  
Принято к публикации 23 июня 2020 г.

С помощью методов равновесной химической термодинамики продемонстрировано влияние размера и исходного состава расслаивающихся органических смесей в микроразмерных порах на состав и устойчивость сосуществующих в гетерогенном состоянии фаз. На примере ряда бинарных органических систем показано, что в отличие от макроразмерных фаз в микроразмерных порах взаимная растворимость компонентов существенно зависит от размера поры и исходного состава смеси, при этом характер размерной зависимости растворимостей различен для смесей разного состава. Представлена термодинамическая интерпретация полученных результатов как следствия реализации различных механизмов понижения свободной энергии системы.

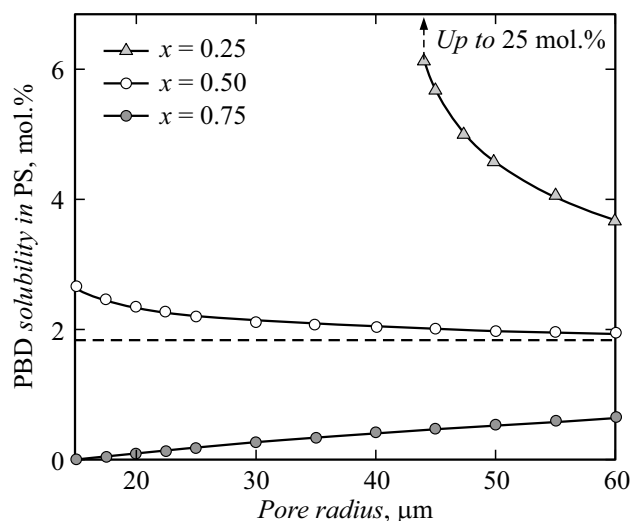
**Ключевые слова:** пористые материалы, фазовые превращения, core-shell, расслаивание, растворимость.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.18.50005.18383

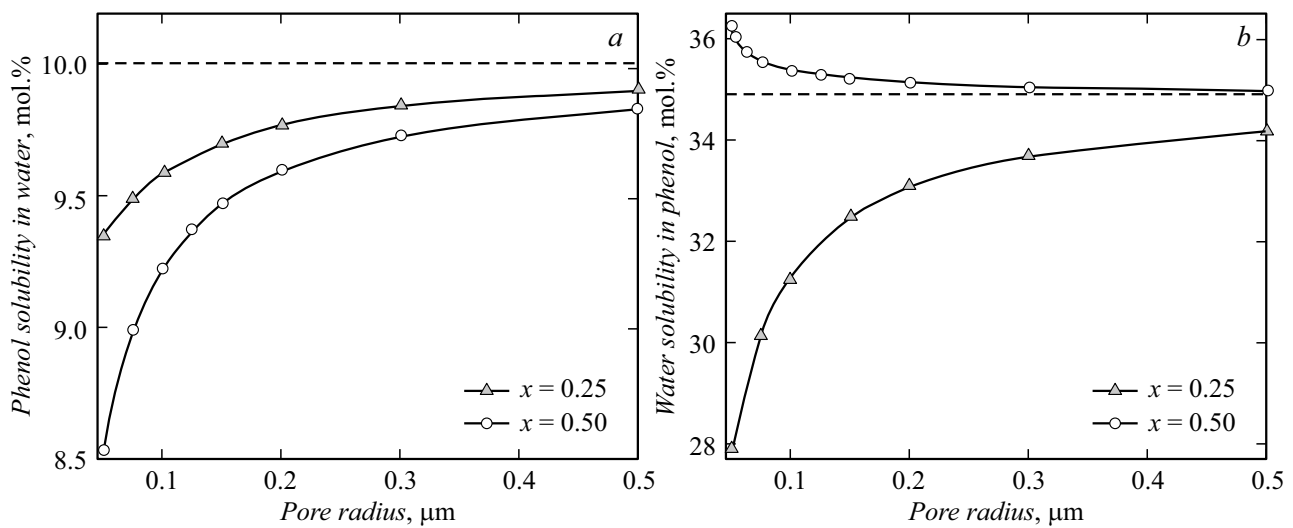
Интерес к уникальному комплексу свойств многокомпонентных жидких фаз малого объема (свободных или локализованных в порах капель) обусловлен как широким спектром их технологических приложений (комплекс спрей-технологий [1], медицинские технологии [2,3], гибридные функциональные материалы с жидкими растворами в порах твердых матриц [3–6] и др.), так и рядом явлений фундаментального характера [6–10], связанных с особенностями фазовых и химических превращений в микро- и наноразмерных структурах. Подобные особенности проявляются в существенных отличиях термодинамических свойств вещества [11], равновесного состава и устойчивости сосуществующих фаз [7–9,12–15], температур и давлений фазовых переходов [8,9,12–15] в микро- и наноструктурах от соответствующих характеристик макрофаз, а также в специфических динамических эффектах [10,16]. Данные отличия зависят от объема, формы капель [7–9] и ряда других факторов. Далее показано, что к числу таких факторов относится химический состав смеси. Если в структурах макроскопического размера вариация состава смеси приводит к изменению объемной доли фаз (описываемому правилом рычага), но не меняет взаимную растворимость компонентов, то в системах малого объема химический состав смеси определяет не только объемную долю фаз, но и их равновесный состав [14,15].

Объектами моделирования являются капли различного состава расслаивающихся растворов олигомерных фракций полибутадиена (PBD) и полистирола (PS), а также воды и фенола, полностью заполняющие сфериче-

ские поры различного радиуса. Предполагается, что при расслаивании в порах образуются единичные сферические включения жидкого раствора, окруженные жидким слоем раствора другого состава (core-shell-структура). Равновесный состав сосуществующих фаз определяется минимизацией функции Гиббса с учетом энергетического вклада всех границ раздела (основные уравнения модели расслаивания жидких и твердых растворов в системах ограниченного объема приведены нами в [7–9,14,15]). Функция Гиббса системы PBD–PS по-



**Рис. 1.** Зависимость растворимости PBD в PS от радиуса поры и доли PBD ( $x$ ) в капле. Штриховой линией показана растворимость PBD в макрофазе.



**Рис. 2.** Зависимости растворимостей фенола в воде (а) и воды в феноле (б) от радиуса поры и доли фенола ( $x$ ) в капле. Штриховыми линиями показаны соответствующие пределы растворимости в макрофазах. Капля любого радиуса с  $x = 0.75$  находится в гомогенном состоянии.

строена в рамках модели Флори–Хаггинса, а системы вода–фенол — в рамках модели NRTL (коэффициенты моделей, а также параметры компонентов рассматриваемых систем, включая методы расчета поверхностных натяжений внешней (shell) и внутренней (core-shell) границ приведены в [7,9], где влияние исходного состава системы не рассматривалось).

Как показано в [7–9], функция Гиббса для core–shell-структуры обладает двумя минимумами, различающимися тем, какой из сосуществующих растворов находится в положении shell-фазы. В порах малого объема равновесные составы сосуществующих фаз в этих двух состояниях различаются между собой, отличаются от равновесных составов макрофаз и зависят, например, от объема (и геометрических характеристик) поры. При этом состояния с растворами на основе PBD (в системе PBD–PS) и воды (в системе вода–фенол), имеющие более высокую поверхностную энергию, метастабильны при рассматриваемых температурах и их образование менее вероятно [7,9] (аналогичный эффект также зафиксирован для нанокластеров в рамках ряда иных подходов [17]). Далее рассматриваются случаи, когда shell-фазы образованы растворами на основе PS и фенола.

Как показано на рис. 1, для смесей, содержащих 25 mol.% PBD, растворимость PBD в PS растет с уменьшением радиуса поры  $r$ , составляя, например, для пор с  $r = 60$  и  $45 \mu\text{m}$  3.69 и 5.65 mol.% соответственно. Аналогичная тенденция проявляется для смесей эквимолярного состава, где уменьшение радиуса поры сопровождается ростом растворимости PBD в PS. В каплях смесей, локализованных в порах и содержащих 75 mol.% PBD, растворимость PBD в PS снижается при уменьшении радиуса поры (от 0.72 mol.% в поре с  $r = 60 \mu\text{m}$  до 0.24 mol.% при  $r = 25 \mu\text{m}$  и менее 0.10 mol.% при  $r = 15 \mu\text{m}$ ). Растворимость PS в PBD в свою очередь

снижается при уменьшении размера поры для смесей любого состава (например, с 1.80 mol.% при  $r = 60 \mu\text{m}$  до 1.32 mol.% при  $r = 45 \mu\text{m}$  для смесей с 25 mol.% PBD; с 2.36 mol.% при  $r = 60 \mu\text{m}$  до 1.16 mol.% при  $r = 25 \mu\text{m}$  для смесей с 75 mol.% PBD). В системе вода–фенол (рис. 2) предел растворимости фенола в воде тем меньше, чем меньше радиус капли как в случае капель эквимолярного состава (9.84 mol.% при  $r = 0.5 \mu\text{m}$ , 8.54 mol.% при  $r = 0.05 \mu\text{m}$ ), так и в случае, если капля содержит 25 mol.% фенола (9.90 mol.% при  $r = 0.5 \mu\text{m}$ , 9.35 mol.% при  $r = 0.05 \mu\text{m}$ ). Растворимость воды в феноле, однако, различается для капель разного исходного состава: возрастает в каплях эквимолярного состава (34.99 mol.% при  $r = 0.5 \mu\text{m}$  36.29 mol.% при  $r = 0.05 \mu\text{m}$ ) и снижается в случае 25 mol.% фенола (34.17 mol.% при  $r = 0.5 \mu\text{m}$ , 27.88 mol.% при  $r = 0.05 \mu\text{m}$ ). Также отметим, что в системе PBD–PS в каплях, содержащих 25 mol.% PBD, при  $r < 44 \mu\text{m}$  минимум функции Гиббса, отвечающий гетерогенному состоянию, исчезает: расслаивание раствора „подавляется“ и капля существует в гомогенном состоянии (показано вертикальной стрелкой на рис. 1).

Полученные закономерности являются следствием понижения системой свободной энергии, что, как показано нами в [7,8], реализуется в core–shell-структуре посредством трех различных механизмов, подробно описанных в [8,9]. Для смеси, содержащей 25 mol.% PBD, уменьшение объема поры вызывает перенос в shell-фазу компонента с большим молярным объемом (PBD) [8,9], что приводит к уменьшению площади внутренней межфазной границы. В результате растет растворимость PBD в PS и падает объемная доля core-фазы (с 27.38 vol.% для поры с  $r = 60 \mu\text{m}$  до 24.83 vol.% для поры с  $r = 24 \mu\text{m}$ , при этом энергетический „выигрыш“, связанный с уменьшением энергии границ раздела, превышает „проигрыш“,

связанный с формированием пересыщенных по сравнению со значениями для макрофаз растворов). Тот же механизм характерен и для смесей эквимольного состава, в то время как для пор, заполненных смесью с 75 mol.% PBD, уменьшение радиуса поры сопровождается ростом доли компонента с меньшим поверхностным натяжением (PS) [8,9] в shell-фазе и уменьшением энергетического вклада внешней границы раздела. При этом одновременно происходящее падение содержания PS в core-фазе приводит также и к некоторому снижению ее объемной доли. Подавление расслаивания в порах малого радиуса, заполненных смесью с 25 mol.% PBD, приводит к понижению энергии системы за счет отсутствия внутренней межфазной границы и соответствует падению верхней критической температуры растворения смеси в поре ниже температуры  $T = 300$  К [9,11,12]. Для смеси вода–фенол с 25 mol.% фенола уменьшение радиуса поры ведет к падению концентрации воды в shell-фазе (поверхностное натяжение фенола ниже [7]) и уменьшению энергии внешней границы, компенсирующему некоторый рост объемной доли core-фазы (в пределах 2 vol.%). Для смеси, содержащей 50 mol.% фенола, при уменьшении объема поры реализуется механизм, связанный со снижением объемной доли core-фазы, компенсирующей в свою очередь некоторый рост концентрации воды в оболочке.

Следует отметить, что аналогичные закономерности получаются при рассмотрении зависимости равновесного фазового состава бинарных смесей от формы капель, задаваемой параметрически (посредством коэффициента формы, характеризующего степень отклонения формы капли от сферической [8,9], или ее фрактальной размерности [7,18], возможен также ряд других подходов [19,20]). Как правило, область размеров, в которой реализуются описанные выше эффекты, для растворов олигомерных фракций полимеров выше на несколько порядков, чем для растворов простых органических соединений [7–9], однако и в микроразмерных каплях последних наблюдаются специфические кинетические эффекты при фазовых превращениях („неоствальдовское поведение“ [10]).

## Благодарности

Авторы благодарят всех участников семинара ИМХ РАН, состоявшегося 17 декабря 2019 г., за обсуждение работы и интересную дискуссию.

## Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМХ РАН, а также при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 18-08-01356-а и 18-43-520034-р\_поволжье\_а).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Пенязков О.Г., Саверченко В.И., Фисенко С.П. // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. В. 3. С. 56–62.
- [2] Yakhno T.A., Yakhno V.G., Sanin A.G., Sanina O.A., Pelyushenko A.S., Egorova N.A., Terentiev I.G., Smetanina S.V., Korochkina O.V., Yashukova E.V. // IEEE Eng. Med. Biol. Mag. 2005. V. 24. N 2. P. 96–104.
- [3] Acosta C., Pérez-Esteve E., Fuenmayor C.A., Benedetti S., Cosio M.S., Soto J., Sancenón F., Mannino S., Barat J., Marcos M.D., Martínez-Mañez R. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. V. 6. N 9. P. 6453–6460.
- [4] Брагов А.М., Игумнов Л.А., Константинов А.Ю., Ломунов А.К., Антонов Ф.К., Моссаковский П.А. // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. В. 20. С. 82–87.
- [5] Li Y., Zhang X., Manyalo J.M., Tian Z., Ji J. // J. Mol. Liq. 2019. V. 277. P. 577–583.
- [6] Sato A., Knoll W., Pennec Y., Djafari-Rouhani B., Fytas G., Steinhart M. // J. Chem. Phys. 2009. V. 130. N 11. P. 111102.
- [7] Shishulin A.V., Fedoseev V.B. // J. Mol. Liq. 2019. V. 278. P. 363–367.
- [8] Шишулин А.В., Федосеев В.Б. // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. В. 14. С. 10–12.
- [9] Шишулин А.В., Федосеев В.Б. // ЖТФ. 2020. Т. 90. В. 3. С. 358–364.
- [10] Федосеева Е.Н., Федосеев В.Б. // ЖТФ. 2020. Т. 90. В. 6. С. 879–885.
- [11] Магомедов М.Н. // ФТТ. 2019. Т. 61. В. 11. С. 2169–2177.
- [12] Guisbiers G., Khanal S., Ruiz-Zapeda F., Roque de la Puente J., Yakaman M.J. // Nanoscale. 2014. V. 6. P. 14630–14635.
- [13] Bajaj S., Haverty M.G., Arróyave R., Goddard W.A., Shankar S. // Nanoscale. 2015. V. 7. P. 9868–9877.
- [14] Шишулин А.В., Федосеев В.Б. // Неорганические материалы. 2019. Т. 89. В. 1. С. 16–20.
- [15] Шишулин А.В., Шишулина А.В. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур, наноматериалов. / Под ред. В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019. С. 268–276.
- [16] Яхно Т.А., Яхно В.Г. // ЖТФ. 2017. Т. 87. В. 3. С. 323–330.
- [17] Сдобняков Н.Ю., Самсонов В.М., Колосов А.Ю., Васильев С.А., Мясниченко В.С., Соколов Д.Н., Савина К.Г., Веселов А.Д. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур, наноматериалов. / Под ред. В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019. С. 520–534.
- [18] Самсонов В.М., Кузнецова Ю.В., Дьякова Е.В. // ЖТФ. 2016. Т. 86. В. 2. С. 71–77.
- [19] Магомедов М.Н. // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. В. 14. С. 94–102.
- [20] Магомедов М.Н. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2019. № 9. С. 103–112.