

УДК 542.124

ВЛИЯНИЕ КОЛЕБАНИЙ В ПЕРЕХОДНОМ СЛОЕ НА СМАЧИВАЕМОСТЬ АДГЕЗИРОВАННОГО МАТЕРИАЛА МЕЖФАЗНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ В СИСТЕМАХ С *d*- И *f*-ЭЛЕМЕНТАМИ

Е. Н. Голубина^{1,*}, Н. Ф. Кизим¹, член-корреспондент РАН А. М. Чекмарев²

Поступило 07.06.2019 г.

Исследовано влияние локального колебательного воздействия в переходном слое гетерогенной жидкостной системы на смачивающую способность материала межфазных образований на основе соли *d*- или *f*-элемента ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты, адгезированного к стеклу. Показано, что в поле механических колебаний можно получать материал с заданной величиной краевого угла смачивания, обладающий гидрофобными свойствами. Установлено, что влияние механических колебаний обусловлено изменением гидродинамической обстановки в переходной области и является результатом сложных взаимодействий, в основном, гидродинамических и коагуляционных процессов в переходном слое системы Д2ЭГФК—растворитель / водный раствор соли *d*- или *f*-элемента. Показана зависимость смачиваемости адгезированного к стеклу материала межфазных образований от параметров силового поля (частоты колебаний, амплитуды), конструктивных особенностей экспериментальной установки, состава системы.

Ключевые слова: гидрофобность, материал межфазных образований, смачивание, *d*- и *f*-элементы, ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524883267-271>

Одно из перспективных направлений современной науки — супергидрофобные материалы. Уникальные свойства этих материалов — практически полная несмачиваемость водой, способность к самоочищению — обеспечивают их широкое использование. Такие материалы необходимы в автомобилестроении, электроэнергетике, строительстве, производстве изделий медицинского назначения и других отраслях промышленности.

Методы получения гидрофобных материалов описаны в [1, 2]. Одним из методов получения таких материалов является регулируемый синтез при самосборке. Явление образования более упорядоченных структур происходит как отклик системы на внешнее воздействие. Однако воздействие силового поля приводит к большому разнообразию полученных наноструктурированных материалов ввиду формирования структур с разной степенью порядка. Эффект самоорганизации, т.е. упорядоченность структуры, при воздействии силового поля может быть заметно выше. Силовое управление самосборкой ансамбля коллоидных частиц описано в [3, 4], структурирование полимера на подложке стоячей акустической волной — в работе [5]. Изменение со-

става системы Au—NPs влияет на плотность упаковки на межфазной границе вода/гептан [6].

Цель настоящей работы заключалась в выяснении влияния локального колебательного воздействия в межфазном слое гетерогенной жидкостной системы на смачиваемость адгезированного к стеклу материала, самопроизвольно возникающего в переходном слое.

Новизна данной работы состоит в том, что в ней впервые представлены данные об изменении краевого угла смачивания адгезированного к стеклу материала межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил)фосфата металла, синтезируемого в переходном слое гетерогенной жидкостной системы при локальном колебательном воздействии. Подведённая в виде локальных механических колебаний дополнительная энергия способна эффективно поглощаться системой, изменять гидродинамическую обстановку, распределение частиц материала межфазных образований, их пространственную ориентацию, а следовательно, и условия возникновения новой фазы. Регулируя частоту и амплитуду колебаний, изменяя состав системы, можно «настраивать» синтез на получение более совершенных материалов с заданной смачиваемостью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При проведении экспериментов использованы хлориды *f*-элементов редкоземельных элементов (РЗЭ): Pr(III), Nd(III), Eu(III), Gd(III), Er(III),

¹Новомосковский институт (филиал) Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, Новомосковск Тульской обл.

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

*E-mail: Elena-Golubina@mail.ru

Ho(III), Yb(III) и *d*-элементов Cu(II), Ni(II), Co(II), органические растворители: гептан, толуол, тетрагидрометан квалификации “х.ч.” Ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК) (техн.) очищена по обычной методике [7].

Эксперимент проводили в трёх типах экспериментальных ячеек: конической, цилиндрической и прямоугольной формы — с площадью межфазной поверхности 6,07 см². В ячейку наливали жидкость, плотность которой выше: 8 мл водного раствора соли металла или раствор Д2ЭГФК в тетрагидрометане. На заданном расстоянии от стенки ячейки устанавливали ребром на поверхность раздела раствор/воздух вибрирующий элемент, который представлял собой треугольную призму длиной 1,1 см, имеющую в сечении равносторонний треугольник (сторона 0,5 см). Вибрирующий элемент присоединён с помощью стержня из нержавеющей стали диаметром 0,05 см и длиной 4,3 см к диффузору электродинамической головки, которая подключена к генератору низкочастотных сигналов. Амплитуда колебаний виброрезонатора определяется величиной напряжения на клеммах электродинамической головки (далее — напряжение). Затем осторожно по стенке ячейки приливали раствор Д2ЭГФК в гептане (толуоле) или водный раствор хлорида металла в случае систем с тетрагидрометаном. Через заданный промежуток времени стеклянную пластинку торцом опускали через межфазную поверхность на глубину 5 мм в смежную фазу, выдерживали 20 с и медленно извлекали из системы. Материал, адгезированный к стеклянной пластинке, промывали водой и органическим растворителем в течение 30 мин и высушивали на воздухе. Величину краевого угла смачивания определяли путем измерения диаметра и высоты капли дистиллированной воды, помещённой на модифицированную поверхность [8].

Для определения структуры материала межфазных образований регистрировали их рентгенограммы на дифрактометре ДРОН-3 с CuK_α -излучением и графитовым монохроматором на отражённом пучке. Размер кристаллита определяли по уравнению Селякова—Шеррера с поправками на монохроматичность и режим съёмки, долю кристалличности — с помощью программы, входящей в комплектацию прибора.

ИК-спектры образцов материала межфазных образований Ln(III) регистрировали ИК—Фурье-спектрофотометром ФСМ-1201. Высушенный на воздухе материал межфазных образований растирали и прессовали в таблетку с бромидом калия.

Статистическая обработка данных показала их воспроизводимость, ошибка эксперимента не превышала 10%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Межфазный синтез материала основан на протекании химической реакции между катионом металла и молекулами Д2ЭГФК с образованием в переходной области системы из двух несмешивающихся жидкостей молекул ди-(2-этилгексил)фосфата металла. Молекулы соли ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты в некоторой мере склонны к полимеризации и образуют цепные полимеры с молярной массой порядка 15 000 г/моль. Наряду с полимеризацией протекает коагуляция с образованием более крупных частиц, агрегация которых приводит к появлению твёрдой фазы. Конечно, образование частиц является результатом гомогенного зародышеобразования, влияние на которое может оказывать практически любой фактор. Но это явление другого масштаба, и мы не будем при интерпретации результатов учитывать влияние принудительных колебаний на этот процесс.

В работах [9–11] показано изменение свойств материала межфазных образований в системах без принудительного колебательного воздействия, но в условиях спонтанной поверхностной конвекции, приводящей к осцилляциям межфазной поверхности.

Подвод к межфазному слою энергии в виде механических колебаний изменяет условия межфазного синтеза. В результате взаимодействия принудительных колебаний с колебаниями межфазной поверхности, вызванными спонтанной поверхностной конвекцией, может проявляться резонансная частота, при которой подводимая энергия будет наиболее эффективно расходоваться на повышение интенсивности движения жидкостей.

Влияние частоты колебаний и свойств растворителя на величину краевого угла смачивания материала межфазных образований, адгезированного к стеклянной пластинке, которая извлекается из системы через заданное время, представлено на рис. 1. На определённой частоте (будем называть её резонансной) величина краевого угла смачивания достигает своего максимального значения. Данные ранее выполненных кинетических исследований по накоплению соли ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида [12–14], РФА и ИК-спектроскопия показывают, что накопление на резонансной частоте максимально, доля кристалличности материала межфазных образований максимальна, размер кристаллита минимален и минимально содержание воды.

Эти данные находятся в согласии между собой, поскольку и при повышении частоты принудитель-

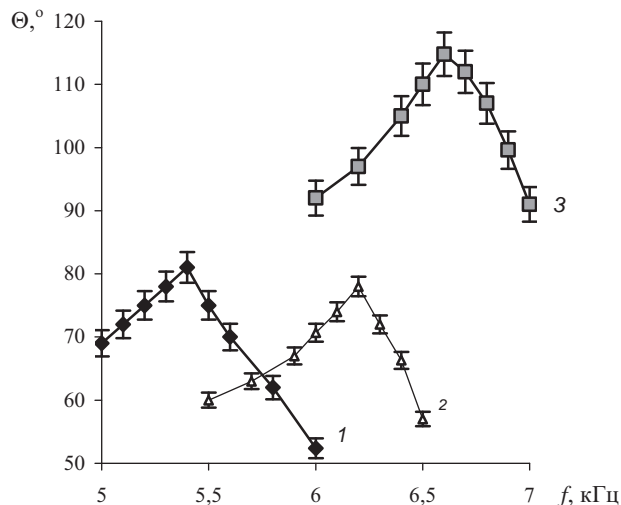


Рис. 1. Влияние частоты колебаний виброэлемента и природы растворителя на величину краевого угла смачивания адгезированного к стеклу материала межфазных образований, полученного в системах 0,1 М раствор Но(III) рН 5,3 / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в толуоле (1), тетрахлорметане (2) и гептане (3) при напряжении 0,82 В в ячейке цилиндрической формы при расстоянии от стенки ячейки до виброэлемента 2 мм через 40 мин от начала опыта.

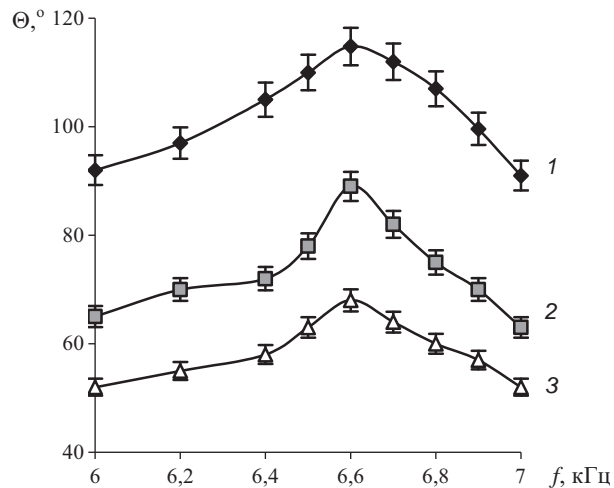


Рис. 2. Влияние конструкции экспериментальной ячейки на величину краевого угла смачивания адгезированного к стеклу материала межфазных образований, полученного через 40 мин от начала опыта в системе 0,1 М раствор Но(III) рН 5,3 / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане при частоте колебаний виброэлемента 6,6 кГц и напряжении 0,82 В при расстоянии от стенки ячейки до виброэлемента 2 мм в ячейке цилиндрической (1), конической (2) и прямоугольной (3) формы.

ных колебаний относительно резонансной, и при её уменьшении понижается энергия, расходуемая на интенсивность движения контактируемых жидкостей, на интенсивность обновления межфазной поверхности и на интенсивность коагуляционного процесса наночастиц, стабилизация которых достигается адсорбцией молекул Д2ЭГФК на растущей поверхности агрегатов. Поле принудительных колебаний упорядочивает движение частиц, вызванное спонтанной поверхностной конвекцией, и создаёт подходящие условия для формирования кристаллов.

В ряду исследуемых растворителей максимальный краевой угол смачивания материала межфазных образований, адгезированного к стеклу, наблюдается для системы с гептаном в качестве растворителя Д2ЭГФК, для которой величина межфазного натяжения максимальна, а вязкость минимальна. Известно [15], что от этих же параметров зависят характеристики волн, возникающих на межфазной поверхности. Кроме того, в системе с гептаном в материале межфазных образований наблюдается наиболее высокая доля кристалличности и наименьшее содержание воды по сравнению с другими растворителями экстрагента. Авторы полагают, что принудительное колебательное воздействие влияет на размер частиц и характер их упаковки.

Эффект гидрофобности материала межфазных образований подобен “эффекту лотоса”, поверхность

которого покрыта мельчайшими неровностями. Капля воды соприкасается только с самыми вершинами зубьев, не достигая поверхности. Сила адгезии обусловлена площадью поверхности взаимного контакта, и в данном случае она минимальна.

Преимущественное влияние гидродинамического фактора подтверждается зависимостями величины краевого угла смачивания от геометрии экспериментальной ячейки (рис. 2) и расположения вибрирующего элемента (рис. 3). Это обусловлено изменением интерференционной картины, возникающей при взаимодействии колебаний и приводящей к изменению гидродинамической обстановки в переходной области системы и, как следствие, доли кристалличности и шероховатости формирующейся поверхности.

Увеличение амплитуды принудительных колебаний приводит к снижению величины краевого угла смачивания (рис. 4), т.е. к увеличению гидрофильности. Высокая амплитуда колебаний приводит к образованию рыхлых агрегатов, поскольку частицы не успевают перейти в плотноупакованную структуру.

Влияние природы металла на величину краевого угла смачивания представлено в табл. 1. Величина краевого угла смачивания и доля кристалличности изменяются симбатно. Более низкие значения кра-

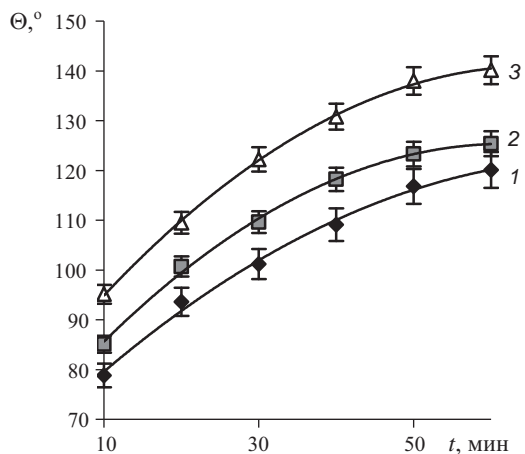


Рис. 3. Влияние удалённости (мм: 2 – 1; 6 – 2; 15 – 3) виброэлемента от стенки ячейки на величину краевого угла смачивания адгезированного к стеклу материала межфазных образований через 40 мин от начала опыта в системе 0,1 М раствор Ho(III) pH 5,3 / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане при частоте колебаний виброэлемента 6,6 кГц и напряжении 0,82 В в ячейке цилиндрической формы.

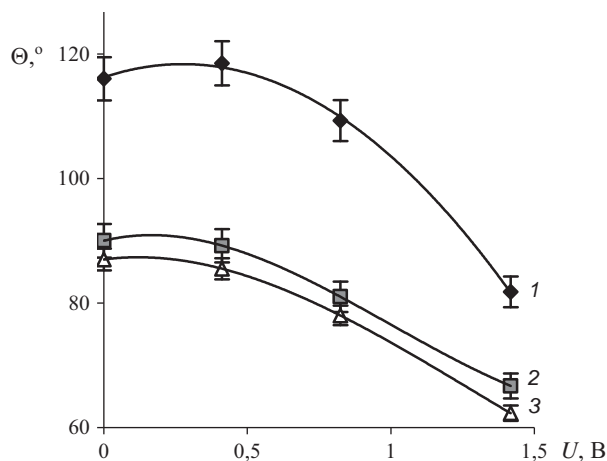


Рис. 4. Влияние напряжения на величину краевого угла смачивания адгезированного к стеклу материала межфазных образований через 40 мин от начала опыта в системе 0,1 М раствор Ho(III) pH 5,3 / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане (1), толуоле (2) или тетрахлорметане (3) при частоте колебаний виброэлемента 6,6 кГц, удалённого от стенки ячейки на 2 мм в ячейке цилиндрической формы.

Таблица 1. Влияние природы металла на величину краевого угла смачивания адгезированного к стеклу материала межфазных образований через 40 мин от начала опыта в системе 0,1 М раствор металла pH 5,3 / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане при частоте колебаний виброэлемента 6,6 кГц и напряжении 0,82 В, удалённого от стенки ячейки на 2 мм в ячейке цилиндрической формы

Соль металла	θ°	Размер кристаллита, нм	Доля кристалличности, %
Cu(II)	43–2	52–60	5,7
Ni(II)	42–2	48–52	7,3
Co(II)	45–2	45–50	9,5
Pr(III)	85–1	32–33	12,7
Gd(III)	97–2	30–33	13,2
Ho(III)	115–3	28–30	14,3
Yb(III)	135–2	20–23	18,2

евого угла смачивания *d*-элементов по сравнению с *f*-элементами обусловлены более высоким содержанием воды в составе материала межфазных образований. Более высокие значения величины краевого угла смачивания для солей редкоземельных элементов иттриевой подгруппы по сравнению с цериевой обусловлены большей долей кристалличности и, как следствие, более шероховатой структурой покрытия.

Таким образом, локальное колебательное воздействие в динамическом межфазном слое вызывает изменение условий формирования новой фазы, при высокой амплитуде приводит к разрушению первичных контактов между частицами лантаноидной соли ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты, образующихся в переходном слое. Установленные зависимости смачивающей способности адгезированного к стеклу материала межфазных образований в системе Д2ЭГФК–растворитель / водный раствор соли

d- и *f*-элемента являются результатом сложных взаимодействий, в основном гидродинамических и коагуляционных процессов в переходном слое. Установление закономерностей изменения свойств материала в зависимости от параметров силового поля, конструктивных особенностей экспериментальной установки, состава системы открывает возможность для создания материалов с заданной смачиваемостью.

Источник финансирования. Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 19–03–00194.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бойнович Д.Б., Емельяненко А.М. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 7. С. 619–638.

2. Бойнович Д.Б., Бузник В.М., Гракович П.Н. и др. Создание и модифицирование супергидрофобных материалов на основе волокнистого политетрафторэтилена // ДАН. 2015. Т. 462. № 4. С. 431–434.
3. Саполетова Н.А., Мартынова Н.А., Напольский К.С. и др. Самосборка коллоидных частиц в присутствии электрического поля // ФТТ. 2011. Т. 53. № 6. С. 1064–1068.
4. Руденко О.В., Коробов А.И., Коршак Б.А. и др. Самосборка ансамблей коллоидных частиц в акустическом поле // Российские нанотехнологии. 2010. Т. 5. № 7/8. С. 63–65.
5. Alvarez A., Friend J., Yeo L.Y. Surface Vibration Induced Spatial Ordering of Periodic Polymer Patterns on a Substrate // Langmuir. 2008. V. 24. P. 10629–10632.
6. Reincke F., Hickey S. G., Kegel W. K., et al. Spontaneous Assembly of a Monolayer of Charged Gold Nanocrystals at the Water/Oil Interface // Angewandte Chemie. 2004. V. 116. № 2. P. 458–462.
7. McDowell W. J., Perdue P. T., Case G. N. Purification of D2EHPA // J. Inorg. and Nuclear Chemistry. 1976. V. 38, № 11. P. 2127–2129.
8. Назаров В.В., Гродский А.С., Моргунов А.Ф. и др. Практикум и задачник по коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы М.: ИКЦ “Академкнига”, 2007.
9. Golubina E.N., Kizim N.F., Sinyugina E.V., et al. Self-Assembled Structure Based on Rare Earth Element Salts in the Interfacial Layer of a Liquid-Liquid System // Mendeleev Communication. 2018. V. 28. № 1. P. 110–112.
10. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н. Гидрофобные материалы на основе солей ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 3. С. 457–461.
11. Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф., Чекмарев А.М. Свойства межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 9. С. 1429–1434.
12. Golubina E., Kizim N., Alekseeva N. Intensification of the Extraction of Rare Earth Elements at the Local Mechanical Vibration in the Interfacial Layer // Chemical Engineering & Processing: Process Intensification. 2018. V. 132. № 10. P. 98–104.
13. Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф., Чекмарев А.М. Резонансная частота как индикатор состояния динамического межфазного слоя в экстракционных системах с Д2ЭГФК // ДАН. 2012. Т. 447. № 5. С. 519–522.
14. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н., Чекмарев А.М. Свойства материала, образующегося в переходном слое экстракционной системы при извлечении редкоземельных элементов // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 3. С. 517–522.
15. Hansen R. S., Ahmad J. Waves at Interface // Progress in Surface and Membrane Science. 1971. № 4. P. 1–64.

INFLUENCE OF THE VIBRATIONS IN THE INTERFACIAL LAYER ON THE WETTABILITY OF ADHESIZED MATERIAL INTERFACIAL FORMATIONS IN SYSTEMS WITH *d*- AND *f*-ELEMENTS

E. N. Golubina¹, N. F. Kizim¹, Corresponding Member of the RAS A. M. Chekmarev²

¹Novomoskovsk Institute of D. Mendeleev University of Chemical Technology, Novomoskovsk, Tulskaia region, Russian Federation

²D. Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation

Received June 7, 2019

The effect of local vibration at interfacial layer of a heterogeneous liquid system on the wettability of the material of interfacial formations based on the salt of the *d*- or *f*-element of di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid adhered to glass has been investigated. It is shown that in the field of mechanical vibrations one can obtain a material with a given value of the wetting angle, which has hydrophobic properties. It is established that the influence of mechanical vibrations is due to changes in the hydrodynamic situation in the transition region and is the result of complex interactions mainly hydrodynamic and coagulation processes in the interfacial layer of the di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid - solvent system / water solution of the *d*- or *f*-element salt. The dependence of the wettability of the material of interfacial formations adhered to glass on the parameters of the force field (vibration frequency, amplitude), the design features of the experimental setup, and the composition of the system is shown.

Keywords: hydrophobicity, material of interfacial formation, wettability, *d*- and *f*-elements, di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid.