

УДК 541.1

## СТРУКТУРИРОВАНИЕ ЖИДКОСТИ В СИСТЕМЕ ВОДА–СОЛЬ ЛАНТАНОИДА ИЛИ НИКЕЛЯ–Д2ЭГФК–РАЗБАВИТЕЛЬ

© 2022 г. Н. Ф. Кизим<sup>а</sup>, Е. Н. Голубина<sup>а,\*</sup>

<sup>а</sup> Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковск, Россия

\*e-mail: Elena-Golubina@mail.ru

Поступила в редакцию 10.08.2021 г.

После доработки 05.09.2021 г.

Принята к публикации 14.09.2021 г.

Показана возможность создания структуры, существующей более 2 ч, из двух несмешивающихся жидкостей на основе водного раствора  $\text{PrCl}_3$  (или  $\text{YbCl}_3$ , или  $\text{NiCl}_2$ ) и ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) в 1,2-дихлорэтано с протяженной вертикальной границей раздела жидкостей.

**Ключевые слова:** 3D печать жидкости в жидкость, структурообразование жидкости, межфазная пленка, Д2ЭГФК, соль лантаноида, соль никеля

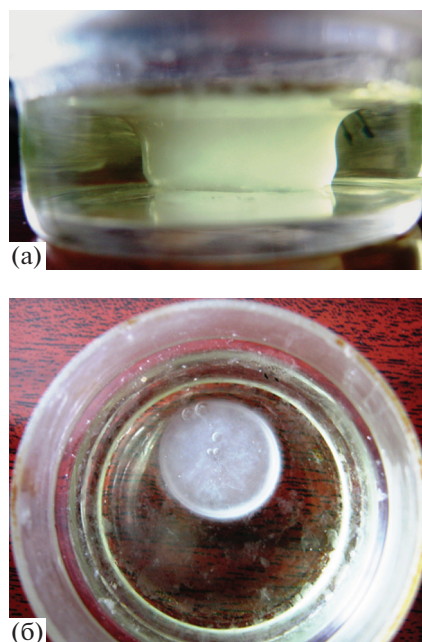
**DOI:** 10.31857/S0044453722020121

В настоящее время значительное внимание уделяют “структурированию жидкости” (иначе “3D печать жидкости в жидкость”). Созданная форма может быть произвольно изменена, например, деформирована, но за счет текучести жидкости функциональные свойства такой конструкции сохраняются. Области применения структурированных жидкостей разнообразны: мягкая робототехника, биомедицинские приложения, накопление и преобразование энергии, жидкостная электроника. В частности, они используются в растягивающихся электронных устройствах с жидкими проводниками [1–3]. Для производства материалов с динамическими характеристиками Т. Рассел с сотр. [4, 5] предложили системы из двух несмешивающихся жидкостей, в каждой из которых имеется реагент, а при контакте жидкостей реагенты образуют двумерные сборки из наночастиц ПАВ, локализующиеся на межфазной границе, разделяющие (расклинивающие) растворы. В качестве одного из реагентов авторы [5] предложили использовать органические полимеры.

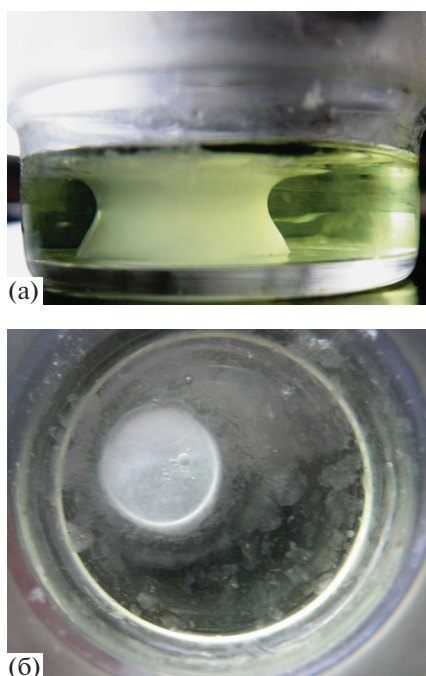
Системы из двух несмешивающихся жидкостей с межфазной пленкой могут быть созданы на основе водных растворов солей лантаноидов и растворов органических кислот, в частности, ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) в органическом разбавителе, не смешивающемся с водой [6]. В экспериментах использовали бидистиллированную воду, хлорид празеодима (“х.ч.”), 1,2-дихлорэтан (“х.ч.”). Ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту (Д2ЭГФК) очищали по методике [7]. В стеклянную ячейку (диаметром ~2.4 см) помещали 8 мл водного раствора хлорида празеодима, итер-

бия или никеля с концентрацией 0.1 М. Затем с помощью пипетки на 2 мл, подведя ее сливную часть почти непосредственно к поверхности водного раствора, аккуратно сливали органический раствор – 0.05 М Д2ЭГФК в 1,2-дихлорэтано. Опыты проводили при температуре  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ .

Плотность органической жидкости выше плотности водной жидкости, поэтому органиче-

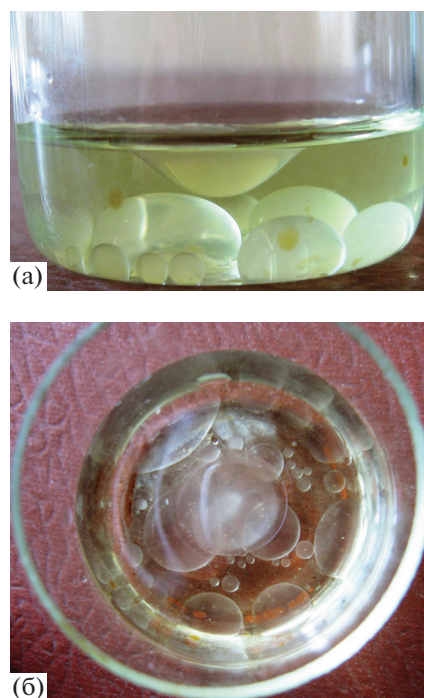


**Рис. 1.** Вид системы водный раствор хлорида празеодима–раствор Д2ЭГФК в 1,2-дихлорэтано сбоку (а) и сверху (б) через 30 с после наливания органического раствора.



**Рис. 2.** Вид системы водный раствор хлорида празеодима—раствор Д2ЭГФК в 1,2-дихлорэтане сбоку (а) и сверху (б) через 2 ч после наливания органического раствора.

ская жидкость стремится опуститься на дно ячейки, сформировать стратифицированную систему. Однако в системе протекает быстрая гетерофазная реакция, возникают молекулы ди-(2-этилгексил)фосфата металла. Благодаря коагуляции и полимеризации с участием Д2ЭГФК образуются наночастицы, локализованные на межфазной поверхности. В результате самосборки наночастиц формируется межфазная пленка. Обладая определенной механической прочностью и эластичностью, она удерживает органическую фазу, не давая возможности ей опуститься на дно ячейки. Ситуация осложняется протеканием спонтанной поверхностной конвекции, которая приводит к спонтанному эмульгированию, наблюдаемому в виде помутнения органического раствора. Образовавшаяся структура с вертикальной границей раздела фаз (рис. 1), является диссипативной, существующей определенное время. Вертикальный столб органической жидкости со временем внизу расширяется (рис. 2а), протекает коалесценция, и на поверхности органического раствора появляются новые капельки водного раствора (рис. 2б). Можно разместить несколько капель органического раствора, которые не сливаются (рис. 3а). Образовавшиеся структуры существуют более 2 ч (рис. 3б). Возникновение такой структуры обусловлено дифильностью молекулы Д2ЭГФК. Но Д2ЭГФК взаимодействует и с ди-(2-этилгексил)фосфатом празеодима, образуя кислую соль, способную растворяться в органической жидкости, что и обуславливает распад структуры во времени.



**Рис. 3.** Вид системы водный раствор хлорида празеодима—раствор Д2ЭГФК в 1,2-дихлорэтане сбоку (а) и сверху (б) через 1 мин после размещения капель органического раствора.

Аналогичные структуры наблюдались и в системах с солью иттербия (вместо соли празеодима) и с солью никеля.

Возникновение протяженной вертикальной границы раздела в указанных системах замечено впервые. В настоящее время проводятся исследования по выяснению механизма, созданию структур с заданной геометрией и их стабилизации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 19-03-00194 и гранта Правительства Тульской области ДС/166 от 29.10.2020 г.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bartlett M.D.* // *Nature Materials*. 2021. V. 20. P. 714.
2. *Zhijun Ma, Qiyao Huang, Qi Xu, Qiuna Zhuang et al.* // *Ibid.* 2021. V. 20. P. 859.
3. *Shanliangzi Liu, Dylan S. Shah, Rebecca Kramer-Bottiglio* // *Ibid.* 2021. V. 20. P. 851.
4. *Feng W., Chai Y., Forth J., Ashby P.D. et al.* // *Nat. Commun.* 2019. V. 10. P. 1095.
5. *Gu P.-Y., Chai Y., Hou H., Xie G. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. V. 35. P. 12240.
6. *Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф.* // *Журн. физ. химии*. 2021. Т. 95. № 4. С. 508.
7. *McDowell W.J., Perdue P.T., Case G.N.* // *J. Inorg. and Nucl. Chem.* 1976. V. 38. № 11. P. 2127.