

УДК 541.64:532.7

РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ РАССЛАИВАНИИ РАСТВОРА ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ–АЦЕТОН–ГЕКСАН

© 2021 г. В. Б. Федосеев*

*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук (ИМХ РАН)
603137 Нижний Новгород, ул. Тropicина, 49, Россия*

*e-mail: vbfedoseev@yandex.ru

Поступила в редакцию 31.03.2021 г.

После доработки 04.05.2021 г.

Принята к публикации 27.05.2021 г.

Размерные эффекты меняют свойства и поведение растворов полимера при фазовых превращениях. Это существенно усложняет построение фазовых диаграмм зависимостью фазового равновесия от объема, геометрической формы межфазных границ, состава смеси, появлением несуществующих в макросистемах метастабильных фаз. В работе описаны некоторые закономерности поведения трехкомпонентных полимерсодержащих растворов. Методами химической термодинамики смоделировано расслаивание смеси гексан–ацетон–ПММА с образованием структуры ядро–оболочка (core–shell) в каплях субмикронного радиуса. Состояние раствора описано уравнениями Флори–Хаггинса. Глобальное и метастабильные равновесные состояния определены поиском минимумов функции Гиббса, включающей поверхностную энергию межфазных границ. Показано, что уменьшение объема меняет область гетерогенности (повышает растворимость ПММА), равновесный состав сосуществующих фаз и приводит к появлению метастабильных состояний, отсутствующих в макрофазах. Описана область составов, в которой существует конкуренция между основными термодинамически выгодными core–shell состояниями (полимер в ядре, полимер в оболочке).

DOI: 10.31857/S2308112021050047

ВВЕДЕНИЕ

Фазовые превращения в макросистеме и в условиях малого объема имеют существенные отличия [1, 2]. Это проявляется в виде размерных эффектов и приводит к заметным изменениям характеристик фазового равновесия (температур фазовых переходов, смещению ликвидуса, солидуса и других характеристических точек на диаграммах состояния) [3, 4]. Важной особенностью является то, что в условиях малого объема могут существовать фазы, которые в макросистемах термодинамически неустойчивы [5–7]. Характер и величина размерных эффектов определяется не только объемом системы, но и формой межфазных границ [8–10], исходным составом системы [11]. Важнейшее следствие этого – возможность модификации физических и химических свойств наноматериалов [2].

Увеличение числа факторов, влияющих на фазовые превращения в малом объеме, существенно осложняет использование справочных и экспериментальных данных о диаграммах, полученных для макросистем, что делает необходимым более детальное моделирование свойств и поведения веществ в условиях малого объема. При рассмот-

рении наносистем со счетным количеством атомов нередко применяется молекулярная динамика [12, 13]. Для моделирования фазовых превращений в более крупных системах применяется химическая термодинамика [14, 15], критерии применимости которой рассмотрены в работах [16, 17].

Размерные эффекты, имеющие термодинамическую природу, проявляются и в полимерсодержащих растворах. Для них модельные расчеты фазовых равновесий пока весьма малочисленны [10, 18]. Моделирование подобных эффектов представляет несомненный интерес при создании и оптимизации современных технологий производства полимерных материалов [19–21].

В малом объеме сосуществующие растворы чаще всего образуют структуры типа ядро–оболочка (core–shell), о чем свидетельствует множество методов их получения [20, 22]. Важным примером core–shell структур являются устойчивые полимерные мицеллы или нанокapsулы, применяемые как носители лекарственных средств и генов [23]. Свойства этих объектов определяются их структурой и составом сосуществующих фаз. Размерные эффекты позволяют управлять некото-

рыми практически важными свойствами полимерных мицелл [20], в частности, способствуя увеличению содержания малорастворимых компонентов в капсулированных растворах.

Другое перспективное приложение размерных эффектов при фазовых превращениях в полимерных композициях – формирование массивных пластин с пористой структурой [24]. Особые свойства таких материалов достигаются при функционализации поверхности пор за счет расслаивания внутривязанных растворов олигомеров, полимера и растворителя [25, 26]. В частности, на основе подобной технологии создаются асимметричные мембраны [27, 28].

Фазовые равновесия в трехкомпонентных полимерсодержащих системах описаны и экспериментально, и теоретически [29]. При термодинамическом описании и построении диаграмм состояния этих систем обычно применяется уравнение состояния Флори–Хаггинса. Примеры его использования имеются для смесей вода–муравьиная кислота–полиамид [28], вода–ацетон–ацетат целлюлозы [27], для водных растворов ПММА с ацетоном, *n*-бутилацетатом или гексаном [30] и множества других [31, 32].

Немногочисленные результаты моделирования размерных эффектов для тройных смесей [33] позволяют ожидать, что в полимерсодержащих системах могут наблюдаться такие эффекты, как изменение области гетерогенности или изменение взаимной растворимости компонентов, существование метастабильных фаз и состояний. Модели, описывающие размерные эффекты при фазовых превращениях в тройных полимерсодержащих смесях, на данный момент практически отсутствуют. Приведенные результаты позволяют восполнить этот пробел.

Сложность моделирования размерных эффектов при фазовых превращениях в тройных смесях связана с чувствительностью энергии Гиббса к дополнительным параметрам (объем и состав смеси, форма межфазных границ, поверхностные свойства, плотность, молекулярный объем компонентов). Количество параметров возрастает при добавлении новых компонентов. Энергия Гиббса системы малого объема может иметь множество локальных минимумов, некоторые из которых отсутствуют в макросистемах. Другой проблемой является наглядное отображение и интерпретация результатов расчета.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РАЗМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕР

В работе смоделированы размерные эффекты при фазовых превращениях для системы типа по-

лимер–растворитель–осадитель, подчиняющейся уравнениям состояния Флори–Хаггинса. В качестве примера рассмотрена смесь ПММА–ацетон–гексан, описанная в работе [30].

Метод моделирования размерных эффектов приведен в работах [10, 15]. Он основан на анализе минимумов полной энергии Гиббса системы G , в которую включена поверхностная энергия всех межфазных границ. Этот подход отличается от аналогов (например, [34]) возможностью поиска не только глобального термодинамического равновесия, но и других устойчивых метастабильных состояний.

Энергия Гиббса G представлена как

$$G = \frac{n_c G_{FH,c} + n_s G_{FH,s} + \sigma_s A_s + \sigma_{cs} A_c}{n_0},$$

где $n_0 = n_c + n_s$, $n_j = \sum_i n_{ij}$ – суммарное число молей компонентов в системе и сосуществующих фазах $j = c, s$ (соответственно core и shell), $i = 1, 2, 3$ – номер компонента (ПММА, ацетон, гексан соответственно), σ_s и σ_{cs} – поверхностное натяжение на внешней (shell) и внутренней (core–shell) границах раздела, A_c , A_s – площадь поверхности core и shell фаз. Величины поверхностного натяжения растворов оценивались в линейном приближении $\sigma_j = \sum_i x_{ij} \sigma_i$, $x_{ij} = n_{ij} / \sum_i n_{ij}$ – мольная доля, σ_i – поверхностное натяжение чистых компонентов, $\sigma_{cs} = 0.5(\sigma_c + \sigma_s)$.

Энергия Гиббса полимерсодержащих растворов $G_{FH,j}$ описана уравнением состояния Флори–Хаггинса

$$G_{FH} = \sum_i n_i \ln \phi_i + g_{12}(v_2)n_1\phi_2 + g_{23}(u_3)n_2\phi_3 + \chi_{13}n_1\phi_3$$

Здесь ϕ_i – объемные доли компонентов, $u_2 = \frac{\phi_2}{\phi_1 + \phi_2}$, $u_3 = \frac{\phi_3}{\phi_2 + \phi_3}$, $g_{12} = 1.574 + 2.277/(1 + 3.026u_2)$, $g_{23} = 0.48 + 0.23u_3$, $\chi_{13} = 2.07$ [30].

Предполагается, что при расслаивании раствора образуется core–shell-конфигурация. Core-фаза имеет сферическое включение, которое окружено shell-фазой – шаровым слоем из сосуществующего раствора. При сферической конфигурации условия сохранения количества вещества однозначно связывают между собой объемы фаз, радиус и площадь внешней и внутренней межфазной границ, концентрации компонентов в сосуществующих растворах, суммарное количество молей каждого компонента в системе и отдельных фазах.

Условия сохранения количества вещества ($n_i = n_{ic} + n_{is} = \text{const}$) делают величину G функцией трех независимых переменных n_{ic} . Параметрами

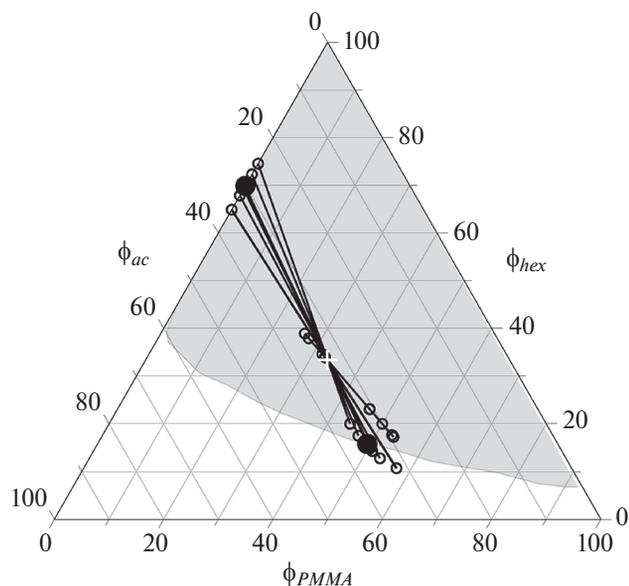


Рис. 1. Ноды core-shell-состояний смеси гексан–ацетон–ПММА с $\phi_{ac} = \phi_{hex} = \phi_{PMMA}$ для капель разного размера ($r = 25, 50, 100, 200, 300, 500, 1000$ нм). Область гетерогенности макросистемы окрашена серым, концы ноды макросостояния отмечены крупными черными точками. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

модели являются состав системы (n_i), свойства компонентов (молярная масса, поверхностное натяжение, величины g, χ). Их могут дополнить температура, давление и геометрическая форма. Молярный объем и поверхностное натяжение гексана и ацетона – справочные величины, для ПММА использованы значения $\sigma_3 = 0.04$ Н/м [35, 36] и $V_3 = 117200$ см³/моль [30]. Минимумы функции $G(n_{1c}, n_{2c}, n_{3c})$ соответствуют устойчивым равновесным состояниям, для которых состав и объем сосуществующих фаз полностью определены величинами n_i, n_{ic} .

Поиск минимумов $G(n_{1c}, n_{2c}, n_{3c})$ проводился на трехмерной сетке, шаг которой ($\Delta n_{ic}/n_i = 0.015 - 0.03$) задает точность локализации минимумов ~1–3%. Уменьшение Δn_{ic} повышает точность, но увеличивает время счета.

Функция $G(n_{1c}, n_{2c}, n_{3c})$ для конфигурации core-shell в макросостоянии имеет по крайней мере два минимума, отличающихся тем, какой из сосуществующих растворов занимает core-положение. Например, более выгодным состоянием для смеси анилин–метилциклопентан–гексан является core-фаза с высоким содержанием анилина, имеющим высокое поверхностное натяжение [33]. Состояния с иным расположением сосуществующих фаз в системах малого объема метастабильные [37]. Для моделируемой смеси

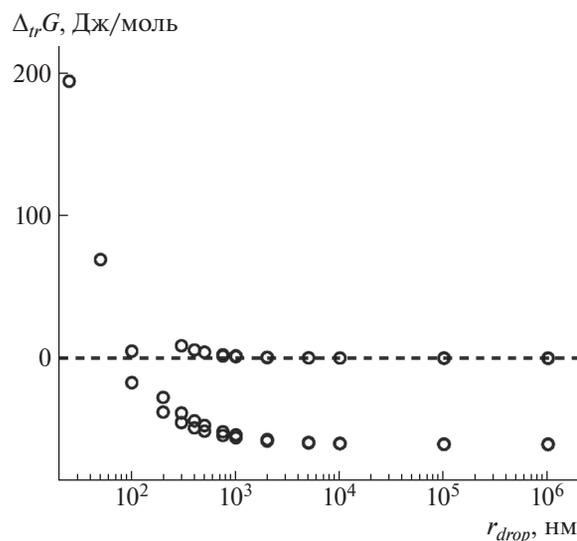


Рис. 2. Зависимость $\Delta_r G$ от радиуса капли раствора, содержащего равные объемные доли компонентов.

гексан–ацетон–ПММА состояние глобального равновесия core-shell, как показано далее, зависит от состава и объема смеси.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Показать некоторые закономерности поведения тройных систем при фазовых превращениях позволяет наложение дополнительных условий на состав исходной смеси. Рассмотрено влияние на фазовые равновесия радиуса капли при постоянном составе смеси и состава смеси при постоянном радиусе.

Размерный эффект наиболее ярко демонстрируется результатами моделирования смеси с равными объемными долями компонентов ($\phi_{ac} = \phi_{hex} = \phi_{PMMA}$) (рис. 1 и 2). На рис. 1 показаны ноды core-shell-состояния смеси гексан–ацетон–ПММА (при 25°C), полученные при изменении радиуса капли от 50 нм до макроскопических размеров. Серый цвет имеет область расслаивания смеси гексан–ацетон–ПММА в макросостоянии [30].

Диаграмма (рис. 1) позволяет заметить, что концы нод не лежат на бинодали макросистемы, ноды не параллельны друг другу и могут быть сгруппированы в серии. Удаление концов нод от бинодали макросистемы свидетельствует о влиянии размера капли на взаимную растворимость компонентов. Увеличение или уменьшение растворимости зависит от того, какой из сосуществующих растворов находится в core-фазе. Непараллельность нод также свидетельствует о размерной зависимости равновесного состава фаз. Разделение нод на серии отображает существование ста-

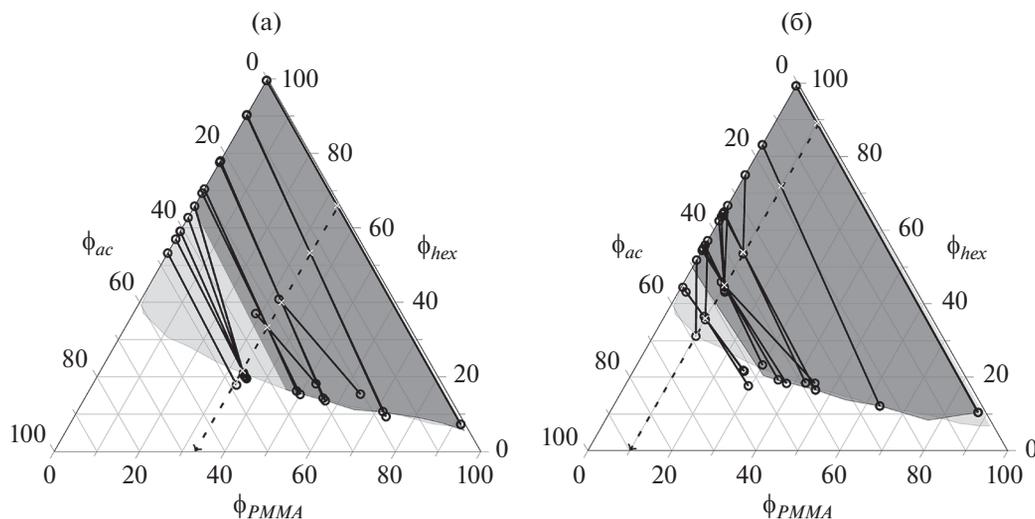


Рис. 3. Ноды core–shell-состояний смеси гексан–ацетон–ПММА при $r = 0.5$ мкм для $\phi_{PMMA} = 33.3$ (а) и 10 об. % (б). Размер кружков пропорционален радиусу core-фазы. Светло-серым цветом указана область гетерогенности макросистемы, темно-серым выделены состояния с $\Delta_r G < 0$.

бильных и метастабильных состояний с разным составом и объемом сосуществующих фаз. На рис. 2 показана энергия Гиббса расслаивания раствора ($\Delta_r G$) core–shell-состояний в зависимости от радиуса капли. Близко расположенные или совмещающиеся точки соответствуют парам состояний полимер в core-фазе и полимер в shell-фазе. Для макросистем эти состояния практически совпадают по энергии и составу фаз. Расхождение их энергии становится заметным при микронных размерах. Радиус core-фазы имеет разные значения для стабильных и метастабильных состояний и тоже зависит от объема капли. Основная группа состояний соответствует минимальным значениям энергии Гиббса расслаивания раствора ($\Delta_r G$), в нее входит макросостояние ($r \rightarrow \infty$). указанные состояния соответствуют глобальному равновесию $\Delta_r G < 0$ при уменьшении размеров системы до субмикронных. Ниже $r < 10^2$ мкм они становятся метастабильными по отношению к гомогенному состоянию.

Группа необычных состояний с $\Delta_r G \approx -0$, лежащая практически на одной прямой внутри области гетерогенности, показана на рис. 1. Они обнаруживаются для составов близких к $\phi_{ac} \approx \phi_{hex} \approx \phi_{PMMA}$, метастабильны относительно глобального равновесия (рис. 2) и немного выгоднее гомогенного состояния. От множества других гетерогенных состояний отличаются тем, что полимер присутствует в заметной концентрации в обоих сосуществующих растворах. Поскольку они найдены и у макросистем, они не являются следствием размерных эффектов. Без подтверждения реальности подобных состояний их можно рассматри-

вать как артефакт модели Флори–Хаггинса с использованными параметрами [30]. Серия расчетов для капель с фиксированным радиусом и концентрацией полимера показана на рис. 3. Диаграмма демонстрирует ноды core–shell-состояний капель радиусом 0.5 мкм для двух составов с фиксированной концентрацией ПММА (33.3 и 10 об. %), соответствующие разному составу растворителя. При малых концентрациях гексана (осадителя) на диаграммах видны только парные ноды, относящиеся к двум термодинамически выгодным состояниям (полимер в core-фазе или полимер в shell-фазе). Ноды менее выгодных метастабильных состояний появляются при увеличении количества гексана. Анализ функции $G(n_c, n_{2c}, n_{3c})$ дает до трех и более таких состояний, и их число растет при приближении к границе области гетерогенности макросистемы. Реализуемость подобных состояний заслуживает отдельного обсуждения.

Диаграммы, приведенные на рис. 3а и 3б, демонстрируют, что концентрация полимера ϕ_{PMMA} влияет на границы области расслаивания. Гомогенный раствор является глобальным термодинамическим равновесием для капель с $r = 0.5$ мкм, $\phi_{PMMA} = 33.3$ об. % (рис. 3а) при $\phi_{ac} > 35$ об. %, или $\phi_{PMMA} = 10$ об. % (рис. 3б) при $\phi_{ac} > 50$ об. %.

Данную закономерность уточняет рис. 4. На нем показана область составов, образующих core–shell-состояния с $\Delta_r G < 0$. Как видно, сосуществующие растворы конкурируют за положение в core–shell-структуре. При малом количестве ПММА наиболее выгодным является размещение полимера в core фазе, при высоком – в

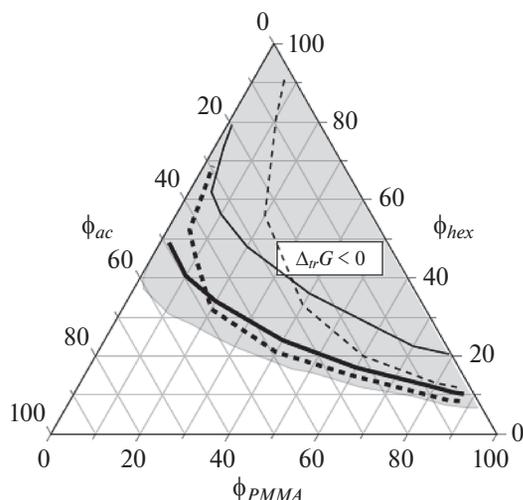


Рис. 4. Область составов, в которой термодинамически выгодны ($\Delta_r G < 0$) состояния с ПММА в core-фазе (сплошная линия) или с ПММА в shell-фазе (пунктир). $r = 50$ (тонкие линии) и 500 нм (полужирные).

shell-фазе. Какое из этих состояний соответствует глобальному равновесию при промежуточных концентрациях полимера, зависит от состава и объема смеси. Система обладает бистабильностью, если перестановка сосуществующих фаз приводит к равным или сопоставимым $\Delta_r G$. Область конкуренции стабильных core-shell состояний разного типа (полимер в ядре и полимер в оболочке) расширяется с увеличением объема и в пределе совпадает с областью гетерогенности макросистемы.

И вне, и внутри области $\Delta_r G < 0$ (рис. 4), могут находиться другие метастабильные состояния (их можно видеть на рис. 2 и 3). Для некоторых из них величина $\Delta_r G$ заметно выше нуля (рис. 2). Распад гомогенного раствора с образованием таких состояний термодинамически невыгоден и маловероятен. Тем не менее, подобные метастабильные состояния в каплях могут возникнуть при быстром испарении или конденсации летучих компонентов из внешней среды. Переход системы между разными состояниями может стимулировать внешнее воздействие, например, деформация [18, 38].

Би- и мультстабильность мелких капель полимерного раствора может быть важна при производстве полимерных частиц с заданной структурой: полых сфер, полимерных капсул, микрогранул или массивных пористых материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На фазовое равновесие в малом объеме оказывают существенное влияние множество парамет-

ров, которые не имеют значения для макросистем: объем и состав смеси, форма системы и межфазных границ, поверхностные свойства компонентов. Представленные на диаграммах (рис. 1, 3, 4) результаты демонстрируют зависимость от объема и состава смеси гексан-ацетон-ПММА области расслаивания, состава сосуществующих фаз, возможности возникновения и количества метастабильных состояний, отсутствующих в макросистемах.

Применение фазовых диаграмм, построенных для макросистем, становится не совсем корректным уже для субмикродитровых объемов полимерсодержащего раствора. Проблема решается детальным моделированием каждого конкретного случая либо поиском закономерностей, позволяющих прогнозировать отклик системы на изменение соответствующих параметров.

На основе приведенных результатов можно сформулировать ряд таких закономерностей. Уменьшение объема смеси приводит к увеличению области гомогенности за счет роста растворимости полимера, граница этой области зависит от объема системы и исходного состава смеси; к зависимости равновесного состава фаз от их положения в core-shell-структуре и разнонаправленному отклонению от состава сосуществующих фаз в макросистеме; к возникновению мультстабильности и конкуренции стабильных и метастабильных равновесных состояний с сопоставимыми энергиями, но разным составом сосуществующих фаз. В случае смеси гексан-ацетон-ПММА полимер может содержаться при глобальном равновесии как в ядре, так и в оболочке core-shell-структуры.

Перечисленные закономерности получены при моделировании конкретной смеси и в общем случае могут иметь более сложный характер. Например, замена гексана компонентом с более высоким поверхностным натяжением может привести к исчезновению свойства бистабильности. В связи с этим для обобщения необходимо рассмотреть смеси, содержащие компоненты с разными свойствами. Тем не менее, описанные закономерности имеют общую термодинамическую природу и в разной степени могут воспроизводиться для других полимерсодержащих растворов.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Института металлоорганической химии РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петров Ю.И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1982.
2. Qiu L., Zhu N., Feng Y., Michaelides E.E., Żyła G., Jing D., Zhang X., Norris P.M., Markides C.N., Mahian O. // Phys. Rep. 2020. V. 843. № 2. P. 1.

3. *Jabbareh M.A., Monji F.* // *Calphad*. 2018. V. 60. P. 208.
4. *Ghasemi M., Zanolli Z., Stankovski M., Johansson J.* // *Nanoscale*. 2015. V. 7. № 41. P. 17387.
5. *Sato N., Nakashima T., Yamamoto K.* // *Sci. Rep.* 2013. V. 3. P. 1959.
6. *Grünwald M., Lutker K., Alivisatos A.P.* // *Nanoletters*. 2012. V. 13. № 4. P. 1367.
7. *Fedoseev V.B., Shishulin A.V., Titaeva E.K., Fedoseeva E.N.* // *Phys. Solid State*. 2016. V. 58. № 10. P. 2095.
8. *Guisbiers G., Buchaillot L.* // *Phys. Lett. A*. 2009. V. 374. № 2. P. 305.
9. *Yan Z., Taylor M.G., Mascareno A., Mpourmpakis G.* // *Nano Lett.* 2018. V. 18. № 4. P. 2696.
10. *Shishulin A.V., Fedoseev V.B.* // *J. Eng. Phys. Thermophys.* 2020. V. 93. № 4. P. 802.
11. *Shishulin A.V., Fedoseev V.B.* // *Tech. Phys. Lett.* 2020. V. 46. P. 938.
12. *Calvo F.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 17. № 42. P. 27922.
13. *Талызин И.В., Картошкин А.Ю., Васильев С.А., Самсонов М.В., Самсонов В.М.* // *Физ.-хим. аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. 2019. № 11. P. 364.
14. *Park J., Lee J.* // *Calphad*. 2008. V. 32. № 1. P. 135.
15. *Fedoseev V.B., Fedoseeva E.N.* // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2014. V. 88. № 3. P. 436.
16. *Русанов А.И.* *Фазовые равновесия и поверхностные явления*. Л.: Химия, 1967.
17. *Tovbin Y.K.* // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2018. V. 92. № 1. P. 1.
18. *Shishulin A.V., Fedoseev V.B.* // *Tech. Phys.* 2020. V. 65. № 3. P. 340.
19. *Paul D.R., Robeson L.M.* // *Polymer*. 2008. V. 49. № 15. P. 3187.
20. *Rao J.P., Geckeler K.E.* // *Prog. Polym. Sci.* 2011. V. 36. № 7. P. 887.
21. *Fedoseeva E.N., Fedoseev V.B.* // *Condens. Matter Interphases*. 2020. № 22 (3). P. 397.
22. *Gawande M.B., Goswami A., Asefa T., Guo H., Biradar A.V., Peng D.-L., Zboril R., Varma R.S.* // *Chem. Soc. Rev.* 2015. V. 44. № 21. P. 7540.
23. *Wu C., Ying A., Ren S.* // *Colloid Polym. Sci.* 2013. V. 291. № 4. P. 827.
24. *Chesnokov S.A., Chechet Y.V., Yudin V.V., Abakumov G.A.* // *High Energ. Chem.* 2019. V. 53. № 5. P. 413.
25. *Kovylin R.S., Vlasova O.V., Baten'kin M.A., Kulikova T.I., Chesnokov S.A.* // *Russ. Chem. Bull.* 2019. V. 68. № 9. P. 1748.
26. *Lenshina N.A., Arsenyev M.V., Baten'kin M.A., Chesnokov S.A.* // *Russ. Chem. Bull.* 2019. V. 68. № 9. P. 1741.
27. *Yilmaz L., McHugh A.J.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1986. V. 31. № 4. P. 997.
28. *El-Gendi A., Abdalla H., Ali S.* // *Aust. J. Basic Appl. Sci.* 2012. V. 6. № 5. P. 62.
29. *Chalykh A.E., Gerasimov V.K.* // *Russ. Chem. Rev.* 2004. V. 73. № 1. P. 59.
30. *Lai J.Y., Lin S.F., Lin F.C., Wang D.M.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1998. V. 36. № 4. P. 607.
31. *Wei Y.M., Xu Z.L., Yang X.T., Liu H.L.* // *Desalination*. 2006. V. 192. № 1–3. P. 91.
32. *Nivedita S., Ahamed D., Joseph S.* // *J. Mater. Sci.* 2020. V. 55. № 13. P. 5431.
33. *Fedoseev V.B.* // *Tech. Phys. Lett.* 2021. V. 47. № 2. P. 135.
34. *Kartay G.* // *J. Mater. Sci.* 2012. V. 47. № 24. P. 8320.
35. *Аскадский А.А., Размадзе Т.П.* // *Высокомолек. соед. А*. 1991. V. 33. № 5. P. 1141.
36. *Чалых А.Е., Бусыгин В.Б., Степаненко В.Ю.* // *Высокомолек. соед. Б*. 1999. V. 41. № 11. P. 1843.
37. *Fedoseev V.B.* // *Phys. Solid State*. 2015. V. 57. № 3. P. 599.
38. *Vshivkov S.A.* // *Polymer Science A*. 2009. V. 51. № 8. P. 858.