

ПРОТОННА ПРОВІДНІСТЬ ТА РЕЛАКСАЦІЙНІ ПРОЦЕСИ В СИСТЕМІ ВОДА – ПІРОГЕННИЙ АЛЮМОКРЕМНЕЗЕМ, МОДИФІКОВАНИЙ ПОЛІЕТИЛЕНГЛІКОЛЕМ

Л.С. Андрійко, В.І. Зарко, В.М. Гунько

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, andriykolyuda@gmail.com*

Методом термостимульованої деполяризації досліджено вплив модифікування поверхні пірогенних кремнезему та алюмокремнеземів з різним вмістом оксиду алюмінію на релаксаційні процеси кластерів води, що формуються в 1%-них водних суспензіях оксидів. Встановлено, що ці процеси визначаються природою модифікатора. Тому вони протікають аналогічно як в 5%- розчині поліетиленгліколю, так і в суспензіях модифікованих наноксидів завдяки сітчастій структурі шару модифікатора на поверхні оксиду.

Вступ

Широке застосування полімерних і композитних матеріалів в різних галузях людської діяльності, особливо в медицині, поставило перед дослідниками проблему вивчення будови води на межі поділу фаз «вода – полімер – тверде тіло», оскільки відповідні граничні процеси впливають на ефективність роботи адсорбентів, систем доставляння ліків тощо. Властивості вільної і граничної зв'язаної води суттєво відрізняються [1–4]. Будова кластерів (< 1 нм) і нанодоменів (1–10 нм) води на межах поділу фаз в суспензіях пірогенних оксидів залежить від багатьох факторів: природи поверхні, дисперсності, характеру взаємодії частинок між собою та з водою, температури та ін. Ці фактори впливають на співвідношення кількості вільної (незамерзаючої при 273 К) і зв'язаної (замерзаючої при 200-220 < T < 273 К) води, розподіл за розмірами структур вільної води та кластерів і нанодоменів зв'язаної води, а також на структуру суспензії в цілому [1–4]. При переході від систем «пірогенний оксид-вода» до систем «пірогенний оксид-вода-полімер» будова кластерів і нанодоменів зв'язаної води може суттєво змінюватись.

Тому мета даної роботи полягала в дослідженні кластероутворення води на межі поділу фаз вода – пірогенний оксид, модифікований поліетиленгліколем, та їх вплив на протонну провідність системи.

Дослідження проводили методом термостимульованої деполяризації (ТСД). Метод ТСД дозволяє докладно дослідити структуру води в суспензіях пірогенних оксидів завдяки його великій чутливості до процесів релаксації поляризованих диполів води і певних утворень (кластерів, доменів) з молекул води. Інтерпретація даних ТСД базується на тому, що енергія активації деполяризації заморожених диполів молекул води, що відрізняються за кількістю і енергією водневих зв'язків, буде різною.

Експериментальна частина

В дослідженнях було використано поліетиленгліколь (ПЕГ, M=35000, Fluka), пірогенні кремнезем (А-300, S_{пит} = 232 м²/г) та алюмокремнеземи АК1, АК3, АК8 (С_{Al₂O₃} – 1, 3, 8%, S_{пит} = 207, 188 та 308 м²/г, відповідно), синтезовані на Калуському заводі ІХП ім. О.О. Чуйка НАН України. Водні суспензії зразків готували методом ультразвукової (УЗ) обробки (УЗДН-А) протягом 5 хв на частоті 22 кГц [5].

Термогравіметричні (ТГ-ДТА) дослідження було зроблено за допомогою приладу Derivatograph-C (Paulik, Paulik & Erdey, MOM, Budapest) в інтервалі температур 20-1000°C. Точність виміру при основній чутливості складає ± 1% від показуваної

величини. Для проведення дериватографічних досліджень зразки кремнезему після адсорбції 125 мг ПЕГ на 1 г кремнезему промивали дистильованою водою та висушували при 60°C.

ТСД-спектри одержували на приладі виробництва СКБ (м. Ангарськ, Росія) в діапазоні температур 90–265 К. При цьому термостимульована деполяризація відбувалася при нагріванні короткозамкненого зразка, який попередньо поляризувався електростатичним полем. Струм короткого замикання в зовнішньому колі зумовлено як струмом провідності, так і струмом зміщення, причому струм провідності викликається дією внутрішнього неоднорідного електричного поля. Для ТСД-досліджень таблетки (діаметр 30 мм, товщина ~1 мм) із замороженою водною суспензією досліджуваних зразків поляризували при 265 К в електростатичному полі при $F \sim (2-5) \cdot 10^5$ В/м і охолоджували до 90 К. Час витримки зразків при поляризації при 265 К складав 3 хв і при цьому не спостерігалось помітного підвищення температури внаслідок омичного нагрівання. Зразки охолоджували до 90 К при прикладеному полі. Потім зразки нагрівалися без електричного поля з постійною швидкістю $h = 0,05$ К/с. Помилка вимірювань складала для температури $\delta_T = \pm 2$ К, для струму $\delta_I = \pm 5$ % і для швидкості нагрівання $\delta_h = \pm 5$ %. Струм, зумовлений деполяризацією зразка, реєстрували високоомним цифровим вольтметром В7-30, що дозволяє проводити вимірювання в діапазоні 10^{-14} - 10^{-7} А.

Енергія активації деполяризації (E^{ad}) кластерів води може бути розрахована методом Гарлика-Гібсона [4], коли висхідна ділянка кривої ТСД струму для дс-релаксації (direct current – релаксації) описується рівнянням Арреніуса. Отже, кут нахилу прямої, побудованої в координатах $\ln I$ від $1/T$, дозволяє розрахувати енергію активації. Розподіл енергії активації деполяризації було розраховано за рівнянням [3]

$$I(T) = S_{el} \Pi_0 \int_{E_{min}}^{E_{max}} \sum_{i=1}^N w_0^i \exp \left\{ -\frac{E}{k_B T} - \frac{w_0^i k_B T^3}{Eb} \exp \left(-\frac{E}{k_B T} \right) + \frac{w_0^i k_B T_0^3}{Eb} \exp \left(-\frac{E}{k_B T_0} \right) \right\} f(E) dE, \quad (1)$$

де

$$w_0^i = \frac{b}{k_B T_i^3} (E + k_B T_i) \exp \left(\frac{E}{k_B T_i} \right), \quad (2)$$

S_{el} – площа поверхні електродів, Π_0 – поляризація при заморожуванні, k_B – константа Больцмана, T_0 – початкова температура деполяризації, T_i – температура i -того ТСД-максимуму.

Рівняння Гібса-Томсона для залежності температури замерзання від розмірів пор можна трансформувати в інтегральне рівняння для ТСД-струму [3]

$$I(T_m) = A' \int_{R_{min}}^{R_{max}} \left(\frac{k(T)}{(T_{m,\infty} - T_m(R))R} \right)^2 f_V(R) dR, \quad (3)$$

де R_{max} і R_{min} – максимальний і мінімальний радіус пор (чи розмірів відповідних водних структур), A' – константа, $k(T)$ – функція температури.

Результати та їхнє обговорення

Найсуттєвіші відмінності в кількості релаксуючих доменів води (льоду) в 1%-них водних суспензіях пірогенних оксидів спостерігаються у двох діапазонах температур:

- 1) низькотемпературна область A ($T = 100$ – 180 К) – з енергіями активації деполяризації води і диполів полярних поверхні оксиду (E_a^o) від 10 до 20 кДж/моль (рис. 1, область A);

2) високотемпературна область *B* ($T = 180 - 240$ К) – відповідає релаксації кластерів та доменів об'ємної води з $E_a^0 = 30-50$ кДж/моль (рис. 1, область *B*).

Із адсорбційних даних, одержаних за допомогою методу віскозиметрії, було визначено, що ізотерми адсорбції ПЕГ на поверхні всіх досліджуваних зразків мають вигляд ізотерм Ленгмюра і в координатах $C/A - C$ (де C – рівноважна концентрація, A – величина максимальної адсорбції) зводяться до лінійного вигляду. Це дозволило визначити величину ємності моношару ПЕГ на поверхні досліджуваних зразків (табл. 1) [5].

В ТСД-спектрі 5%-ного розчину ПЕГ, порівняно з ТСД-спектром дистильованої води [5] в області *A* з'являються 4 нових релаксаційних піки (рис. 1, *a*) при 123, 137, 149, та 167 К (див. табл. 2). В області *B* порівняно зі спектром чистої води з'являється один новий релаксаційний максимум (T_9) та пік (T_8) зміщується на 6 градусів в бік вищих температур (рис. 1, *a* та табл. 1). Такі зміни в ТСД-спектрі вказують, що ПЕГ сприяє утворенню великої кількості нанодоменів води з низьким числом водневих зв'язків $n_H = 1, 2$ [1, 5], оскільки вклад області *A* в загальний релаксаційний спектр зріс в десятки разів (табл. 2). Крім того, ПЕГ, що має полярні зв'язки, робить свої внески в релаксаційні процеси. Тобто релаксація кластерів води і сегментів полімеру є кооперативним процесом.

Таблиця 1. Характеристики високодисперсних оксидів при адсорбції поліетиленгліколю з його водних розчинів

Зразок	Al ₂ O ₃ , % мас.	S _{пит} , м ² /г	A _{макс} (ПЕГ)		Взаємодія з ≡SiOH
			мг/г	мг/м ²	θ, %
A-300	0	230	125	0,50	100
AK1	1	207	125	0,60	100
AK3	3	188	110	0,59	100
AK8	8	308	113	0,37	100

S_{пит} – величина питомої поверхні зразків, A_{макс} (ПЕГ) – величина максимальної адсорбції ПЕГ, θ – ступінь взаємодії з поверхневими ОН-групами, визначений з ІЧ-спектральних даних.

Модифікований поліетиленгліколем пірогенний кремнезем (у кількості, що відповідає ємності моношару) сприяє формуванню доменів води, аналогічно тим, що утворюються в 5%-ному розчині ПЕГ (рис. 1, *a*, *z*). В ТСД-спектрах спостерігаються схожі релаксаційні процеси, температури максимумів (T_2, T_5, T_7, T_8) та інтегральні інтенсивності піків (I) яких відрізняються в незначній мірі (табл. 2).

Така поведінка релаксуючих доменів води і сегментів полімеру вказує на те, що будова кластерів води в 5%-ному водному розчині ПЕГ та на межі поділу фаз «кремнезем, модифікований ПЕГ–вода» (де полімер знаходиться в адсорбованому стані і екранує поверхню оксиду, див. схему на рис. 2) є досить близькою. Це може бути пов'язане з тим, що даний полімер здатен формувати певну просторову сітчасту структуру, яка буде сприяти утворенню близьких за розмірами кластерів води (рис. 1, *d*, рис. 2), і процеси кооперативної релаксації вільного і зв'язаного полімеру близькі.

В ТСД-спектрі кремнезему, модифікованого ПЕГ, найбільш інтенсивним є пік, який відповідає найменшій кількості водневих зв'язків в доменах води (рис. 1, *z*), тобто в цій системі присутня найбільша кількість нанодоменів води.

Функції $f(R)$ розподілу за розмірами релаксуючих водних структур (рис. 2) показують, що ці структури у випадку «А-300 – ПЕГ – вода» та «А-300 – вода» мають ідентичний розподіл для нанодоменів води ($R = 0,2-0,6$ нм, рис. 2), які суттєво змінюються при $R \geq 1$ нм для системи «А-300, ПЕГ–вода». На відміну від системи «А-

300–вода» в системі «А-300–ПЕГ–вода» повністю зникають великі домени води ($R \geq 30$ нм, рис. 2) внаслідок більш значної кластеризації води.

Таблиця 2. Температури релаксації T_{\max} (К) та інтегральні інтенсивності I (нА×К) ТСД-піків* заморозених 1% водних суспензій пірогенних оксидів

<160 К Обл. А	Зразки	Релаксаційні максимуми																>160 К Обл. Б
		1		2		3		4		5		6		7		8		
		T_m	I	T_m	I	T_m	I	T_m	I	T_m	I	T_m	I	T_m	I	T_m	I	
1%	H ₂ O**	106	0,06	-	-	-	-	142	0,02	175	0,4	-	-	211	2,9	-	-	99%
51%	А-300	112	1,2	122	6,9	136	5	148	0,8	163	4,1	196	3,8	204	1,8	215	3,8	49%
47%	ПЕГ	-	-	123	4,4	139	1,0	149	3,0	167	0,6	-	-	205	1,4	223	8,7	53%
58%	А-300-ПЕГ	-	-	123	5,3	137	2,7	151	1,5	168	0,6	-	-	208	0,5	239	6,5	42%
59%	АК1-ПЕГ	-	-	122	3,6	139	1,5	150	1,9	165	0,9	-	-	211	4,4	231	1,2	41%
82%	АК3-ПЕГ	-	-	120	2,6	139	0,4	152	0,3	166	0,0	-	-	210	0,3	231	0,4	18%
52%	АК8-ПЕГ	111	0,2	-	-	144	1,6	155	0,7	164	0,2	200	0,7	209	1,3	232	1,9	48%

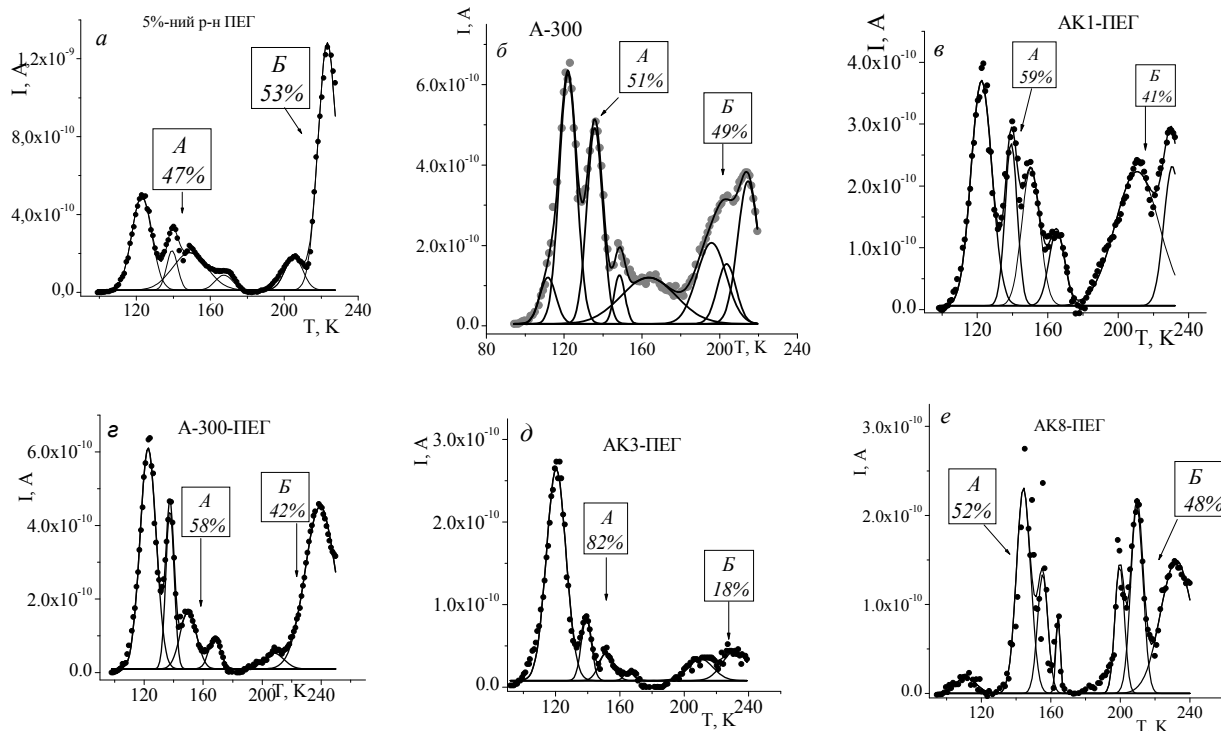


Рис. 1. ТСД-спектри: а – 5%-ного водного розчину поліетиленгліколю, б – суспензія вихідного А-300, в – АК1, г – А-300, д – АК3, е – АК8, модифікованих ПЕГ у кількості моношару.

На кластероутворення в системі «АК–ПЕГ–вода» впливає присутність на поверхні брестедівських Si-O(H)-Al містків [7]. Їх концентрація збільшується в ряду АК1 < АК3 < АК8, що впливає на інтенсивність ТСД-піків T₂–T₅, особливо на пік T₂, інтенсивність якого зменшується зі збільшенням кількості Si-O(H) –Al містків на поверхні і повністю зникає для системи «АК8–ПЕГ–вода» (табл. 2).

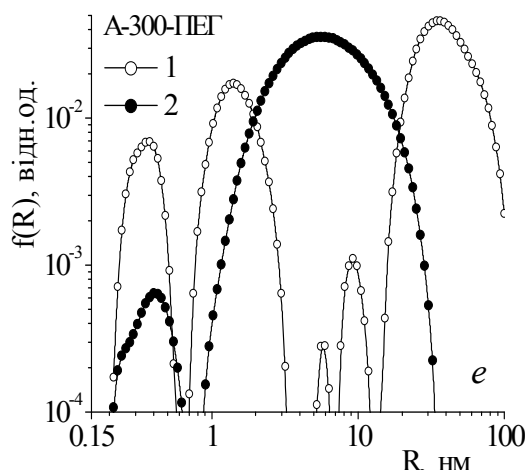


Рис. 2. Функції розподілу за розмірами релаксуючих структур в суспензіях: 1 – вихідного А-300 (1 %мас.), 2 – «А-300–ПЕГ» при $C_{\text{ПЕГ}} = 125$ мг/г кремнезему

Як відомо, ПЕГ взаємодіє з оксидами через гідроксильні групи їх поверхні [8]. З урахуванням ступеня збурення SiOH-груп (смуга 3750 cm^{-1} в ІЧ-спектрах) та молекулярної маси однієї мономерної ланки молекули ПЕГ ($M_1 = 44$ а.о.м.) нами була розрахована середня кількість ланок ПЕГ, що припадають на одну силанольну групу поверхні кремнезему при його моношаровому покритті. Це число дорівнює 5. Тому взаємодію полімеру з поверхнею кремнезему при моношаровому покритті можна представити наступною схемою (рис. 3):

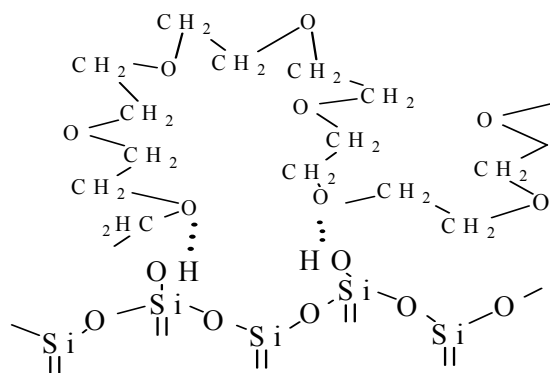


Рис. 3. Схема взаємодії ПЕГ з поверхнею кремнезему при вмісті полімеру у кількості, що відповідає ємності моношару

Ця схема узгоджується з тим, що поведінка систем з вільним і адсорбованим ПЕГ, яка проявляється в ТСД-спектрах, близька.

Проведені дериватографічні дослідження показують, що втрати маси для зразків кремнезему з адсорбованими ПЕГ при нагріванні до 1000°C становлять від 10 до 15% мас. (рис. 4). Перший пік на кривій ДТГ з максимумом близько 100°C зумовлений втратою маси зразків внаслідок виділення фізично адсорбованої води, другий та третій піки відносяться до деструкції ПЕГ при температурі 170 і 200°C . Наявність двох піків

свідчить про складний характер цього процесу, що перебігає як мінімум в дві стадії. Вміст адсорбату на поверхні кремнезему після адсорбції та після промивання водою майже не відрізняється (рис. 3, криві 2,3). Отже, ПЕГ практично незворотно адсорбується на поверхні кремнезему з водних розчинів.

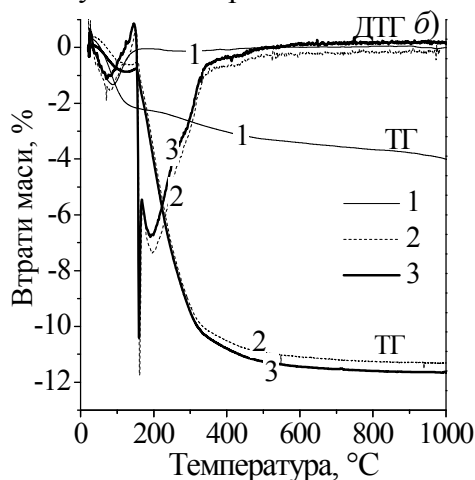


Рис. 4. Дериватограми кремнеземів: 1 – вихідного А-300 після контакту з водою; 2 – ПЕГ; 3 – з адсорбованим ПЕГ після додаткового промивання водою.

Дослідження змін величини поверхневого заряду вихідних та модифікованих ПЕГ пірогенних А-300, АК1, АК3, АК8 (рис. 5) підтверджують наявність процесу екранування поверхні при її модифікуванні поліетиленгліколем. Після модифікування густина поверхневого заряду пірогенних оксидів значно зменшується, особливо в області $\text{pH} > 8$ (де заряд на вихідному кремнеземі значний). Отже модифікування поверхні А-300 та АК поліетиленгліколем можна використовувати для стабілізації розмірів їхніх частинок (в суспензіях) в лужному середовищі та для зниження швидкості розчинення фази діоксиду кремнію в наноксидах.

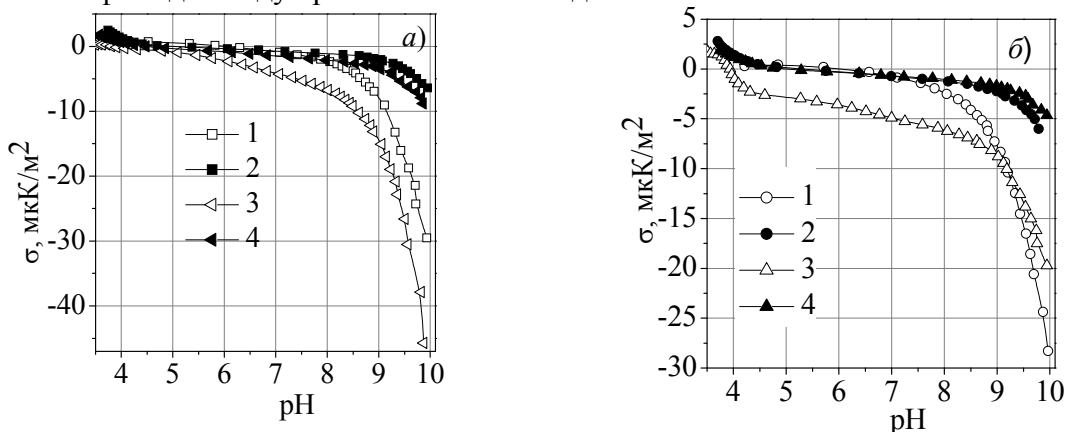


Рис. 5. Залежність густини поверхневого заряду від рН у водному розчині 10^{-3} М NaClO_4 : а) 1 – А-300; 2 – «А-300-ПЕГ»; 3 – АК1; 4 – «АК1-ПЕГ»; б) 1 – АК3; 2 – «АК3-ПЕГ»; 3 – АК8; 4 – «ПЕГ-АК8», ($C_{\text{сусп.}} = 0,2\%$ мас.).

Енергія активації протонної провідності в результаті адсорбції ПЕГ на поверхні А-300 та АК1 різко зменшується (рис. 6) внаслідок додаткової поляризації поверхневих ОН-груп при взаємодії з полімером. Збільшення концентрації оксиду алюмінію в пірогенному алюмокремнеземі при моношаровому модифікуванні поверхні поліетиленгліколем зумовлює ріст енергії активації протонної провідності. Цей ефект пояснюється відомою концентраційною залежністю бренстедівської кислотності

алюмокремнеземів: чим менше поверхнева концентрація $C_{Al_2O_3}^s$, тим більша бренстедівська кислотність АК [9–11].

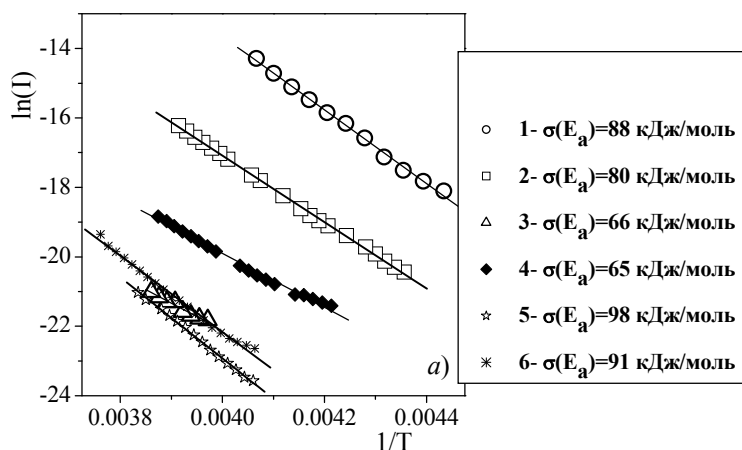


Рис. 6. Залежність $\ln I$ як функції від $1/T$ для : 1 – H_2O , 2 – 5% ний розчин ПЕГ; 3 – А-300, 4 – АК1, 5 – АК3, 6 – АК8, модифіковані ПЕГ у кількості моношару.

Відповідно, система АК1 має сильнішу бренстедівську кислотність, ніж АК3, АК8, що забезпечує підвищену рухливість протонів у водних суспензіях у порівнянні з оксидами з меншою бренстедівською кислотністю при більшому поверхневому вмісті оксиду алюмінію. До того ж льюїсівські основні центри на поверхні оксиду алюмінію (атоми кисню з надлишком електронної щільності) є пастками для протонів і кількість таких центрів зростає зі збільшенням $C_{Al_2O_3}^s$.

Висновки

Кластероутворення на межі поділу фаз «високодисперсний оксид, модифікований ПЕГ, – вода» визначається структурою молекули ПЕГ, оскільки тільки біля 20% С-О-С груп полімеру зв'язано з поверхнею оксиду, і є подібним як для суспензій «А-300 – ПЕГ», так і для суспензій «АК – ПЕГ». Зміни кластероутворення води обумовлені змінами концентрацій атомів алюмінію на поверхні АК та станом адсорбованого ПЕГ.

Література

1. Маленков Г.Г. Структура воды // Физическая химия. Современные проблемы. Ред. Я.М. Колотыркин. – 2002. – Т. 43, № 1. – С. 547-556.
2. Chaplin M. Water structure and behavior, <http://www.lsbu.ac.uk/water>.
3. Вода в дисперсных системах. // Сб. науч. трудов / ред. Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, Ф.Д. Овчаренко. – М.: Химия, 1989. – 286 с.
1. Зацепина Г.Н. Свойства и структура воды. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1974. – 167 с.
2. Gun'ko V.M., Zarko V.I., Goncharuk E.V. Andriyko L.S., Turov V.V., Nychiporuk Y.M., Leboda R., Skubiszewska-Zięba J., Gabchak A.L., Osovskii V.D., Ptushinskii Y.G., Yurchenko G.R., Mishchuk O.A., Gorbik P.P., Pissis P., Blitz J.P. TSDC spectroscopy of relaxational and interfacial phenomena // Adv. Colloid. Int. Sci. – 2007. – V. 131, № 1-2. – P. 1-89.
3. Гороховатский Ю.А. Основы термодеполяризационного анализа – М.: Наука, 1981. – 176 с.
4. Андрійко Л.С., Зарко В.І., Гончарук О.В., Гунько В.М. Протонна провідність та релаксаційні процеси в системі пірогенний алюмокремнезем-вода. // Хімія, фізика і технологія поверхні. – 2012. – Т. 3. № 3. – С. 283-290.
5. Зарко В.И., Андрійко Л.С., Гунько В.М., Малышева М.Л., Гацький О.О., Геращенко И.И. Структурно-адсорбционные характеристики пирогенных

- нанооксидов кремнезема, алюмо- и титанокремнеземов, модифицированных поливиниловым и полиэтиленгликолем // Химия, физика и технология поверхности. – 2006. – Вып. 11-12, С. 221-239.
6. Горбик П.П., Гунько В.М., Зарко В.И., Мишук О.А., Спивак О.А., Гончарук Е.В., Андрийко Л.С., Геращенко И.И., Чуйко А.А. Роль поверхности в формировании свойств пирогенных нанокомпозитов $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ // Химия, физика и технология поверхности. – 2006. – Вып. 11 – 12. – С. 207-224.
 7. Rugal A.A., Gun'ko V.M., Barvinchenko V.N. Turov V.V. Interaction of fibrinogen with nanosilica // Central Europ. J. Chem. – 2007. – V. 5, № 1. – P. 32-54.
 8. Горбик П.П., Гунько В.М., Зарко В.И. и др. О распределении оксида алюминия в высокодисперсной оксидной системе $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ // Доп. АН України. – 2004. – № 11 – С. 150-154.
 9. Gun'ko V.M., Zar ko V.I., Leboda R., Chibovski E Aqueous suspension of fumed oxides: particle size distribution and zeta potential // J. Colloid. Int. Sci. – 2001. – v. 91. – P. 1-112.
 10. Gun'ko V.M., Turov V.V., Zarko V.I. Voronin E.F., Tischenko V.A., Dudnik V.V., Pakhlov E.M., Chuiko A.A. Activ site nature of pyrogenic Alumina/Silica and water bound to surfaces // Langmuir. – 1997. – V. 13, № 6. – P. 1529-1544.

КЛАСТЕРООБРАЗОВАНИЕ МОЛЕКУЛ ВОДЫ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ ВОДА – ПИРОГЕННЫЙ АЛЮМОКРЕМНЕЗЕМ, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ

Л.С. Андрийко, В.И. Зарко, В.М. Гунько

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйки Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

Методом термостимулированной деполяризации исследовано влияние модифицирования поверхности пирогенных кремнезема и алюмокремнеземов с различным содержанием оксида алюминия на релаксационные процессы кластеров воды, которые формируются в 1%-ных водных суспензиях оксидов. Установлено, что эти процессы определяются природой модификатора. Поэтому они протекают аналогично как в 5-%му растворе полиэтиленгликоля, так и в суспензиях модифицированных алюмокремнеземов, благодаря образованию сетчатой структуры слоя модификатора на поверхности оксида.

THE WATER CLUSTERS FORMATION AT INTERFACE WATER – FUMED ALUMINA/SILICA, MODIFIED BY POLYETHYLENGLYCOL

L.S. Andriyko, V.I. Zarko, V.M. Gun'ko

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine*

The influence of surface modification of silica and alumina/silica with different content of alumina by poly(ethylene glycol), PEG, onto the relaxation processes in water clusters formed in 1% aqueous suspension was studied by thermally stimulated depolarization current method. It was shown that these processes are mainly affected by the modifier. Therefore, they are similar for 5% aqueous solution of PEG and PEG/nanooxide suspensions because of coverage of oxide nanoparticles by the polymer.