
<https://doi.org/10.15407/dopovidi2019.09.068>

УДК 544.72:547.24:544.032.7

**Т.В. Крупская, В.М. Гунько,
И.С. Процак, В.В. Туров**

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, Киев
E-mail: krupska@ukr.net

Наноконтроляция и ее влияние на связывание воды в композитной системе нанокремнезем—полиметилсилоксан

Представлено членом-корреспондентом НАН Украины В.В. Туровым

Изучено формирование композитной системы на основе равных количеств гидрофобного, пористого полиметилсилоксана (ПМС) и гидрофильного нанокремнезема А-300. Показано, что при формировании композитной системы удельная поверхность материала существенно понижается, что связано с тесным контактом между гидрофобными и гидрофильными частицами. При добавлении к композитной системе воды, в процессе гомогенизации в условиях дозированной механической нагрузки, проявляется эффект наноконтроляции — формирование наноразмерных частиц гидратированного кремнезема внутри полиметилсилоксановой матрицы, регистрируемых на ТЭМ-микрофотографиях. При измерении величины межфазной энергии ПМС и композита ПМС/А-300 методом низкотемпературной ^1H ЯМР-спектроскопии установлено, что эффект наноконтроляции проявляется в уменьшении (по сравнению с исходным ПМС) энергии взаимодействия воды с поверхностью композита, полученного в условиях малых механических нагрузок, и ее увеличении при использовании высоких механических нагрузок.

Ключевые слова: полиметилсилоксан, гидрофильный диоксид кремния, наноконтроляция, ^1H ЯМР-спектроскопия.

Коллоидные системы, содержащие твердую и жидкую фазы или несколько жидких фаз, могут находиться в стабильном состоянии длительное время, если свободная энергия минимальна [1, 2]. Теория жидких коллоидных систем (эмульсий) хорошо разработана. Как правило, для формирования стабильной коллоидной системы необходимо присутствие поверхностно активных веществ, компенсирующих различие в величинах поверхностных энергий разнородных жидкостей (например, системы вода в масле и наоборот) [3, 4]. В отличие от жидкостей, твердые нано- или микрочастицы с разными гидрофобно-гидрофильными свойствами (в сухом состоянии) после механического перемешивания могут формировать практически однородную смесь, в которой оба типа частиц входят в состав общих

© Т.В. Крупская, В.М. Гунько, И.С. Процак, В.В. Туров, 2019

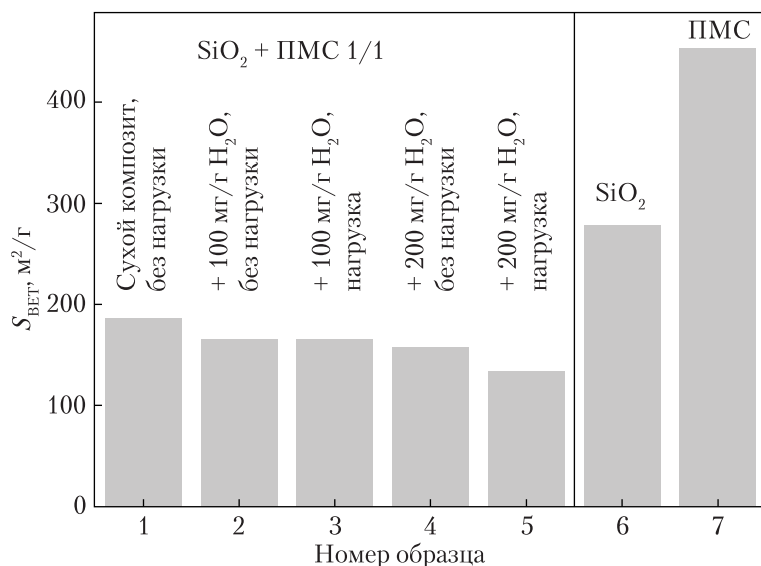


Рис. 1. Диаграмма изменения удельной поверхности композитной системы А-300/ПМС 1/1 в зависимости от содержания воды и механической нагрузки

агрегатов и взаимодействуют в них посредством сил Ван-дер-Ваальса. При этом разница в энергиях взаимодействия гидрофобных, гидрофильных и смешанных частиц не велика. Однако возможность совместного сосуществования разнородных нано/микрочастиц в объеме может нарушаться при добавлении жидкой фазы (воды или гидрофобной жидкости). Самопроизвольное разделение компонент в смесях порошков или вязких жидкостей (микро- или нанокреогуляция), вызванное броуновским движением, происходить не может или осуществляется очень медленно, тем не менее этот процесс может существенно ускоряться под влиянием механической нагрузки, прикладываемой к композитной системе в процессе ее перемешивания. Поскольку креогуляция уменьшает свободную энергию многокомпонентной системы, она может приводить к повышению энергии связывания жидких компонент с поверхностью дисперсных частиц [5–7].

Цель настоящего исследования — регистрация явления нанокреогуляции в гидрофобно-гидрофильной системе на основе смеси 1/1 полиметилсилоксана (ПМС) и нанокремнезема А-300 и определение ее влияния на связывание воды таким композитом в воздушной и органической средах в условиях дозированных механических нагрузок.

Экспериментальная часть. Для приготовления композитной системы использовался гидроуплотненный кремнезем [8, 9] с насыпной плотностью 300 мг/см³ и пористый ПМС [10, 11], полученный путем высушивания энтеросорбента “Энтеросгель”. Компоненты композита смешивали в фарфоровой ступке и растирали без значительных усилий (давление пестика на дно ступки не превышало 2 кг/см²). После сухого растирания в течение 5 мин формировалась однородная смесь гидрофильного (А-300) и гидрофобного (ПМС) материалов, которую использовали как образец 1. Затем сухую смесь делили на две части и добавляли к ним 100 или 200 мг/г дистиллированной воды. Образцы перетирали в ступке без больших физических усилий (давление пестика на дно ступки не превышало 2 кг/см²) и получали образцы 2 и 4 соответственно. Половину каждого композита отбирали и использовали для последующих измерений, а оставшиеся порошки перетирали в ступке,

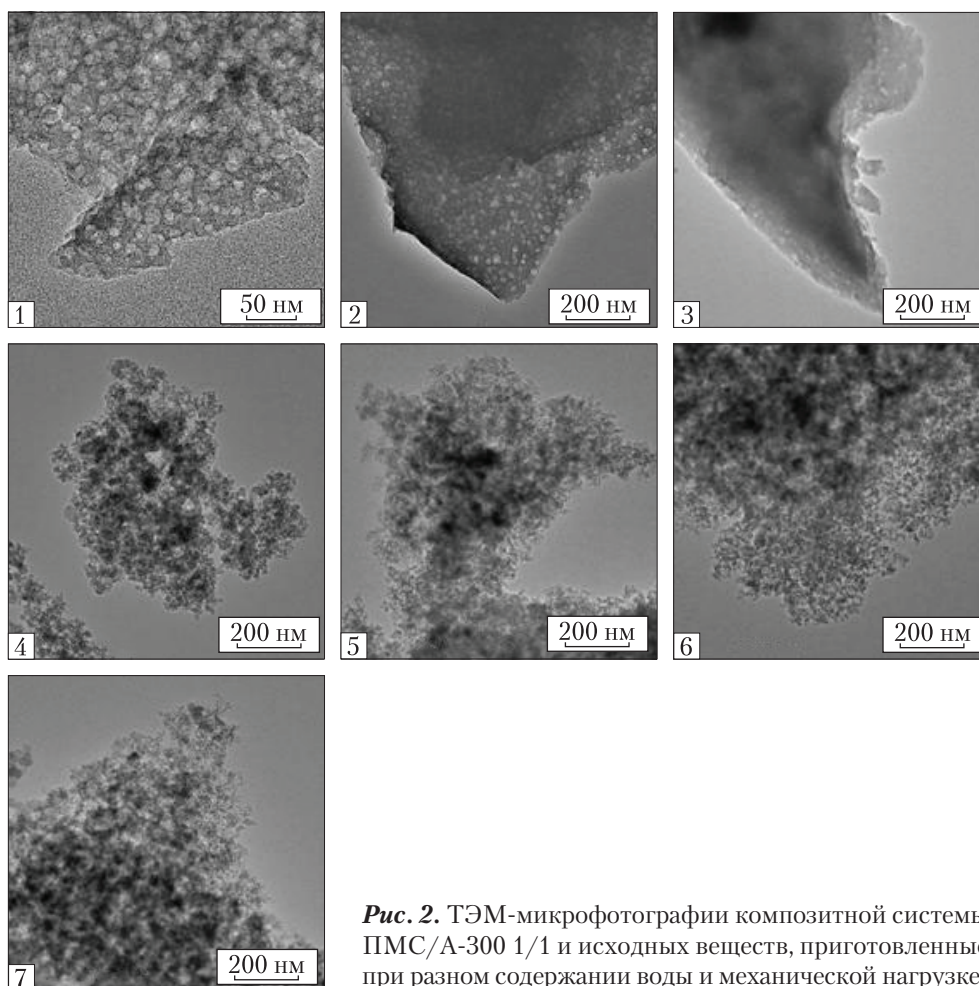


Рис. 2. ТЭМ-микрофотографии композитной системы ПМС/А-300 1/1 и исходных веществ, приготовленные при разном содержании воды и механической нагрузке

прикладывая значительные физические усилия (давление пестика на дно ступки достигало 20 кг/см^2), получали образцы 3 и 5 соответственно. В качестве контрольных образцов использовали сухие порошки уплотненного кремнезема и ПМС — образцы 6 и 7 соответственно.

Результаты и их обсуждение. Для всех материалов проводили измерения низкотемпературных изотерм адсорбции азота, используя сорптомат ASAP 2460 (Micromeritics). Рассчитанные величины удельной поверхности для образцов 1–7 приведены на рис. 1. В соответствии с данными рис. 1, формирование композитных систем сопровождается уменьшением доступной для адсорбции азота поверхности. Это свидетельствует о тесном сближении гидрофобных и гидрофильных компонентов на расстояние, меньшее размера молекул азота. Вероятно, основным механизмом межчастичных взаимодействий в композите являются ван-дер-ваальсовы взаимодействия. При отсутствии взаимодействия между частицами ПМС и А-300 следовало ожидать, что удельная поверхность смеси ($S_{\text{ВЕТ}}$) будет составлять $365 \text{ м}^2/\text{г}$. Однако даже в сухом композите, полученном без использования высоких механических нагрузок, она составляет $186 \text{ м}^2/\text{г}$, т. е. формирование

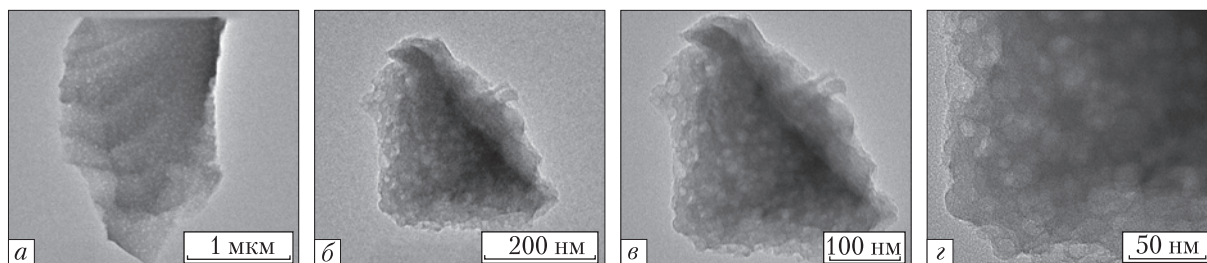


Рис. 3. ТЭМ микрофотографии образца 2, снятые при разном увеличении

нанокомпозита ПМС/А-300 является энергетически выгодным процессом. Использование добавок воды и механических нагрузок еще в большей степени уменьшает удельную поверхность композитной системы, причем минимальные значения $S_{\text{ВЕТ}}$ ($134 \text{ м}^2/\text{г}$) фиксируются для композита, полученного в условиях высоких механических нагрузок и добавки $200 \text{ мг/г H}_2\text{O}$ (образец 5).

Для выявления возможности формирования в композите ПМС/А-300 под влиянием добавленной воды и механических нагрузок гетерогенной системы, состоящей из близко расположенных гидрофобных и гидрофильных областей, для образцов 1–7 были проведены ТЭМ электронно-микроскопические исследования (рис. 2). В образце 1 (сухой композит) разнородные частицы образуют композит, в котором частицы кремнезема в полиметилсилоксановой матрице вполне различимы (см. рис. 2, а). В процессе перетирания образца происходит достаточно однородное распределение частиц. При дальнейшем перетирании образца 1 с небольшим количеством воды ($C_{\text{H}_2\text{O}} = 100 \text{ мг/г}$) однородное распределение частиц А-300 в ПМС сохраняется (см. рис. 2, б), т. е. гидратированные частицы SiO_2 находятся внутри гидрофобной матрицы ПМС. Размер таких гидрофильных глобул составляет $10\text{--}20 \text{ нм}$, что близко к размерам первичных частиц нанокремнезема А-300 [12]. Повышение механической нагрузки без изменения количества воды в образце (рис. 2, в, образец 3) не приводит к полной гомогенизации композитной системы. Однако для образцов, полученных при $C_{\text{H}_2\text{O}} = 200 \text{ мг/г}$, гетерогенные наноструктуры в композите не регистрируются (образцы 4, 5, см. рис. 2, г, д), как и в образцах исходных А-300 и ПМС (образцы 6, 7, см. рис. 2, е, ж). На рис. 3 показаны наногетерогенные структуры, возникающие в образце 2 под влиянием механической нагрузки, снятые при разном увеличении.

Следует отметить, что получение ТЭМ-микрофотографий сопряжено со значительными внешними воздействиями на исследуемый образец. Их получают в условиях вакуума, когда вода, присутствовавшая в образце перед измерениями, испаряется. При этом возможно частичное переструктурирование образца за счет удаления из него воды, принимающей участие в образовании гетерогенных структур. В частности, наблюдаемые в образцах 2 и 3 области нанокоагуляции могут быть иного размера, чем до вакуумирования образцов. С другой стороны, полное их отсутствие в образцах 4 и 5 не обязательно является свидетельством отсутствия эффекта нанокоагуляции для этих образцов во влажном состоянии.

Процесс нанокоагуляции может влиять на параметры связывания воды, адсорбированной в гидратированных порошках смеси ПМС и нанокремнезема А-300. Как было показано в [12, 13], надежным методом определения термодинамических характеристик связанной воды и размеров кластеров воды, формирующихся в гетерогенных системах, является метод

низкотемпературной ^1H ЯМР-спектроскопии. При этом, зная интенсивность сигнала воды до замораживания и количество воды в системе по изменению интенсивности сигнала воды в процессе нагревания образцов от 200 до 280 К, можно легко рассчитать количество незамерзающей воды при любой температуре ниже 273 К, а по депрессии температуры замерзания ($273 - T$) – величину изменения свободной энергии Гиббса, обусловленного адсорбционными взаимодействиями (ΔG_{ice}), межфазную энергию (γ_s) и распределения по радиусам кластеров адсорбированной воды ($R(\Delta C)$):

$$\Delta G_{\text{ice}} = -0,036(273,15 - T), \quad (1)$$

где численный коэффициент представляет собой параметр, связанный с температурным коэффициентом изменения свободной энергии Гиббса для льда [13].

Межфазная энергия твердых тел или биополимеров определялась как модуль суммарного понижения свободной энергии адсорбированной воды, обусловленного наличием внутренней границы раздела фаз вода–полимер, по формуле

$$\gamma_s = -K \int_0^{C_{\text{uw}}^{\text{max}}} \Delta G(C_{\text{uw}}) dC_{\text{uw}}, \quad (2)$$

где $C_{\text{uw}}^{\text{max}}$ – общее количество незамерзающей воды при $T = 273$ К.

Величина межфазной энергии является удобным параметром, который позволяет сравнивать энергию связывания воды в разных системах, особенно если количество воды в них одинаковое.

При этом для определения геометрических размеров ограниченных твердой поверхностью наноразмерных агрегатов жидкости может быть использовано уравнение Гиббса–Томсона [14, 15], связывающее радиус сферических или цилиндрических пор (R) с величиной депрессии температуры замерзания:

$$\Delta T_m = T_m(R) - T_{m,\infty} = \frac{2\sigma_{sl}T_{m,\infty}}{\Delta H_f \rho R}, \quad (3)$$

где $T_m(R)$ – температура плавления льда, локализованного в порах радиуса R ; $T_{m,\infty}$ – температура плавления объемного льда; ρ – плотность твердой фазы; σ_{sl} – энергия взаимодействия твердого тела с жидкостью; ΔH_f – объемная энтальпия плавления. В случае, когда вода заполняет все межчастичное пространство, формула (3) позволяет определять распределение по радиусам межчастичных зазоров, заполненных незамерзающей жидкостью.

На рис. 4, а приведены температурные зависимости концентрации незамерзающей воды для композитных систем ПМС/А-300 (1/1) и исходных материалов, содержащих 1 г/г адсорбированной воды, в воздушной среде и среде гидрофобного органического растворителя – дейтерохлороформа, а на рис. 4, б – рассчитанные на их основе соотношения изменения свободной энергии Гиббса и концентрации незамерзающей воды. При этом та часть незамерзающей воды, для которой $\Delta G < -0,5$ кДж/моль, считалась слабосвязанной (WBW), а остальная – сильносвязанной (SBW) (см. рис. 4, б). Поскольку межфазная энергия определяет суммарное взаимодействие воды с поверхностью адсорбентов, в условиях одина-

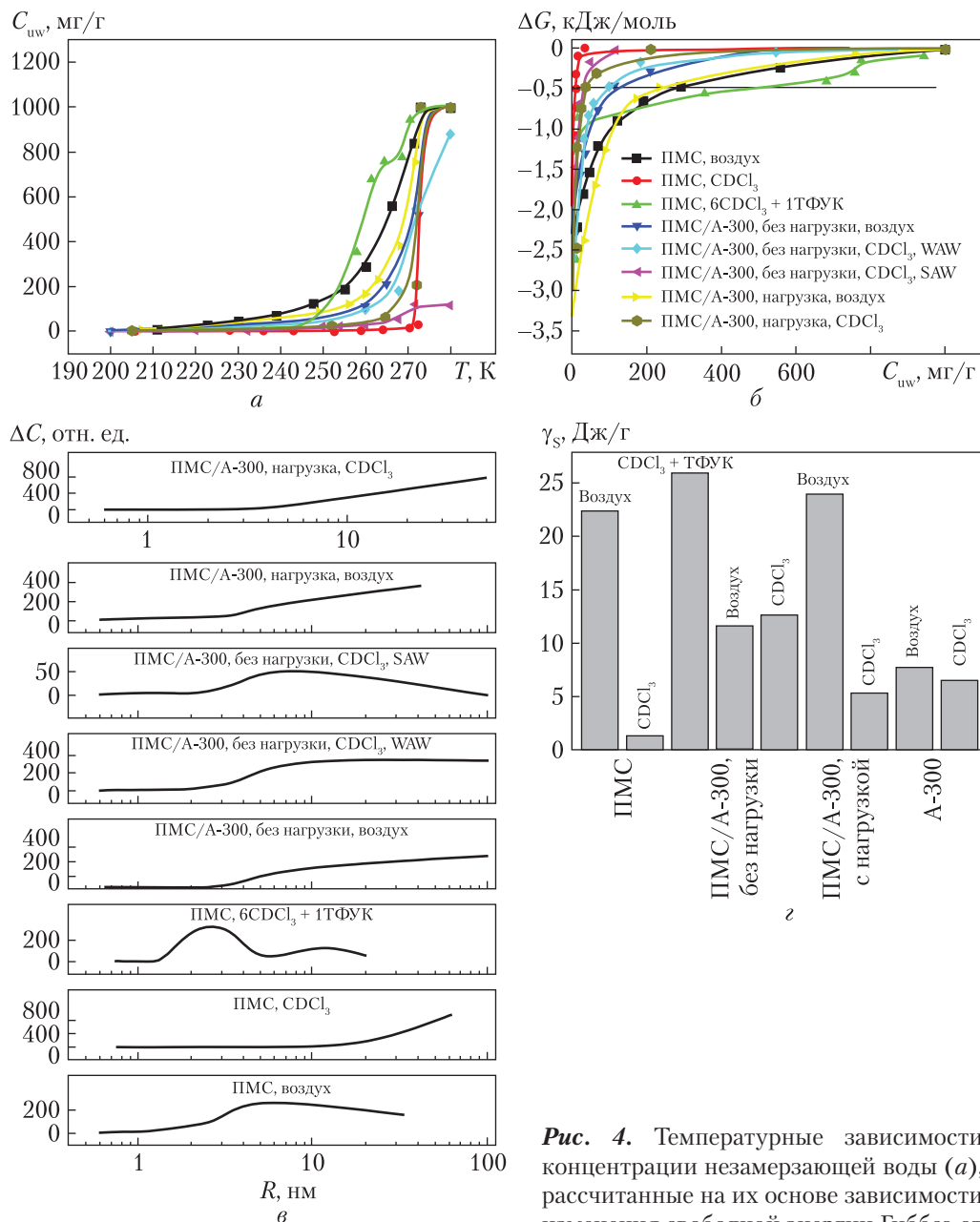


Рис. 4. Температурные зависимости концентрации незамерзающей воды (а), рассчитанные на их основе зависимости изменения свободной энергии Гиббса от концентрации незамерзающей воды (б), распределения по радиусам кластеров адсорбированной воды (в) и диаграмма изменения межфазной энергии (г) для композита ПМС/A-300, его составляющих, среды и механических нагрузок

ковой гидратированности систем, для сопоставления влияния состава, пробоподготовки и используемой среды на рис. 4, в, г представлены распределения по радиусам кластеров адсорбированной воды и диаграмма изменения величины γ_s .

Сопоставляя значения межфазных энергий (см. рис. 4, г) с распределениями по радиусам кластеров адсорбированной воды (см. рис. 4, в), можно сделать вывод, что для гидрати-

рованного ПМС в воздушной среде значительная часть воды находится в виде кластеров с $R = 2\div 12$ нм. Уменьшение в среде хлороформа межфазной энергии от 22,4 до 1,3 Дж/г обусловлено стабилизацией кластеров с $R > 11$ нм. Добавление к среде CDCl_3 сильной кислоты приводит к появлению в поверхностном слое частиц ПМС гидратированных молекул кислоты, что сопровождается понижением температуры замерзания межфазной воды и увеличением межфазной энергии за счет энергии сольватации. При этом на распределении по радиусам кластеров адсорбированной воды наблюдаются два максимума при $R = 2,5$ и 10,5 нм (см. рис. 4, в).

При переходе от гидратированного ПМС к композиту ПМС/А-300, приготовленному без высоких механических нагрузок, межфазная энергия уменьшается вдвое — от 22,4 до 11,6 Дж/г (см. рис. 4, з). Это обусловлено ростом вклада от кластеров воды с $R > 20$ нм (см. рис. 4, в). После приложения к образцу нагрузки величина γ_S вновь повышается до 23,9 Дж/г. Однако кривые распределения кластеров воды по радиусам изменяются слабо (см. рис. 4, в). Тогда рост межфазной энергии следует относить на счет изменения ассоциированности межфазной воды.

Совокупность полученных экспериментальных результатов можно объяснить тем, что в условиях высокой гидратированности поверхности межфазная энергия воды в межчастичных зазорах высокодисперсных адсорбентов определяется морфологией межчастичного пространства, в частности эффектом нанокоагуляции и влиянием поверхности на формирование упорядоченной сетки водородных связей воды в адсорбционном слое. Поскольку твердый ПМС имеет большую поверхность по сравнению с нанокремнеземом А-300, то вода, заполняющая межчастичные зазоры ПМС, находится в виде кластеров относительно меньшего радиуса, чем в А-300. При этом гидрофильность (гидрофобность) материала не является определяющей для поверхностной энергии кластеров воды. С другой стороны, если сильно гидратированные порошки ПМС и А-300 поместить в среду слабополярного CDCl_3 , то последний легко диффундирует в межчастичные зазоры гидрофобного ПМС, вытесняя воду в поры большего радиуса и значительно труднее — в межчастичные зазоры гидрофильного А-300, что проявляется в сильной зависимости величины γ_S от среды для ПМС и слабой — для А-300.

Публикация содержит результаты исследований, проведенных при грантовой поддержке целевой программы научных исследований НАН Украины «Новые функциональные вещества и материалы химического производства» по Договору № 19-19.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Everett D.H. Basic principles of colloid science. London: Royal Society of Chemistry, 1988. 243 p.
2. Мчедлов-Петросян М.О., Лебідь В.І., Глазкова О.М., Лебідь О.В. Колоїдна хімія: Мчедлов-Петросян М.О. (ред.). 2-ге вид., випр. і доп. Харків: ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2012. 500 с.
3. Дерягин Б.Д. Устойчивость коллоидных систем (теоретический аспект). *Успехи химии*. 2007. **43**, № 3. С. 675–721.
4. Ребиндер П.А. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. Москва: Наука, 1979. 384 с.
5. Муллер В.М. Теория обратимой коагуляции. *Коллоид. журн.* 1996. **58**, № 5. С. 634-647.
6. Ефремов И.Ф. Периодические коллоидные структуры. Ленинград: Химия, 1971. 192 с.

7. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Москва: Химия, 1982. 400 с.
8. Krupskaya T.V., Turov V.V., Barvinchenko V.N., Filatova K.O., Suvorova L.A., Iraci G., Kartel M.T. Influence of the “wetting-drying” compaction on the adsorption characteristics of nanosilica A-300. *Adsorpt. Sci. Technol.* 2018. **36**, № 1-2. P. 300–310.
9. Gun'ko V.M., Turov V.V., Pakhlov E.V., Krupskaya T.V., Charnas B. Effect of water content on the characteristics of Hydro-compacted nanosilica. *Appl. Surf. Sci.* 2018. **459**. P. 171–178.
10. Слиякова И. Б., Денисова Т. И. Кремнийорганические адсорбенты: получение, свойства, применение. Киев: Наук. думка, 1988. 190 с.
11. Shevchenko Y.N., Dushanin B.M., Yashinina N.I. New silicon compounds – porous organosilicon matrices for technology and medicine. *Silicon for chemistry industry*. Sandefjord, 1996. P. 114–166.
12. Гунько В.М., Туров В.В., Горбик П.П. Вода на межфазной границе. Киев: Наук. думка, 2009. 694 с.
13. Gun'ko V.M., Turov V.V. Nuclear magnetic resonance studies of interfacial phenomena. New York: Taylor & Francis, 2013. 1076 с.
14. Aksnes D.W., Forl K., Kimtys L. Pore size distribution in mesoporous materials as studied by ^1H NMR. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001. **3**. P. 3203–3207.
15. Petrov O.V., Furó I. NMR cryoporometry: Principles, applications and potential. *Prog. Nucl. Mag. Res. Sp.* 2009. **54**. P. 97–122.

Поступило в редакцию 11.06.2019

REFERENCES

1. Everett D.H. (1988) Basic principles of colloid science. London: Royal Society of Chemistry.
2. Mchedlov-Petrosyan, M. O., Lebid, V. I., Glazkova, O. M. & Lebid, O. V. (2012). Colloid chemistry. 2-nd view, direction and additional information. Kharkiv: KhNU im. V.N. Karazina (in Ukrainian).
3. Deryagin, B. D. (2007). Stability of colloidal systems (theoretical aspect). *Uspekhi Khimii*, 43, No. 3, pp. 675-721 (in Russian).
4. Rebinder, P. A. (1979). Selected works. Surface phenomena in dispersed systems. Colloid chemistry. Moscow: Nauka (in Russian).
5. Muller, V. M. (1996). Reversible coagulation theory. *Kolloid zhurn.*, 58, No. 5, pp. 634-647 (in Russian).
6. Yefremov, I. F. (1971). Periodic colloidal structures. Leningrad: Khimiya (in Russian).
7. Frolov, Yu. G. (1982). Course of colloid chemistry. Surface phenomena and disperse systems. Moscow: Khimiya (in Russian).
8. Krupskaya, T. V., Turov, V. V., Barvinchenko, V. N., Filatova, K. O., Suvorova, L. A., Iraci, G. & Kartel, M. T. (2018). Influence of the “wetting-drying” compaction on the adsorption characteristics of nanosilica A-300. *Adsorpt. Sci. & Technol.*, 36, No. 1-2, pp. 300-310.
9. Gun'ko, V. M., Turov, V. V., Pakhlov, E. V., Krupskaya, T. V. & Charnas, B. (2018). Effect of water content on the characteristics of Hydro-compacted nanosilica. *Appl. Surf. Sci.*, 459, pp. 171-178.
10. Slinyakova, I. B. & Denisova, T. I. (1988). Organosilicon adsorbents: preparation, properties, application. Kyiv: Naukova Dumka (in Russian).
11. Shevchenko, Y. N., Dushanin, B. M. & Yashinina, N. I. (1996). New silicon compounds – porous organosilicon matrices for technology and medicine. In *Silicon for chemistry industry* (pp. 114-166). Sandefjord.
12. Gun'ko, V. M., Turov, V. V. & Gorbik, P. P. (2009). Water at the interface. Kyiv: Naukova Dumka (in Russian).
13. Gun'ko, V. M. & Turov, V. V. (2013). Nuclear magnetic resonance studies of interfacial phenomena. New York: Taylor & Francis.
14. Aksnes, D. W., Forl, K. & Kimtys, L. (2001). Pore size distribution in mesoporous materials as studied by ^1H NMR. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, pp. 3203-3207.
15. Petrov, O. V. & Furó, I. (2009). NMR cryoporometry: Principles, applications and potential. *Prog. Nucl. Mag. Res. Sp.*, 54, pp. 97-122.

Received 11.06.2019

Т.В. Крупська, В.М. Гунько,
І.С. Процак, В.В. Туров

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, Київ
E-mail: krupska@ukr.net

НАНОКОАГУЛЯЦІЯ ТА ЇЇ ВПЛИВ НА ЗВ'ЯЗУВАННЯ ВОДИ В КОМПЗИТНІЙ СИСТЕМІ НАНОКРЕМНЕЗЕМ–ПОЛІМЕТИЛСИЛОКСАН

Вивчено формування композитної системи на основі однакових кількостей гідрофобного, пористого поліметилсилоксану (ПМС) і гідрофільного нанокремнезему А-300. Показано, що за умов формування композитної системи питома поверхня матеріалу істотно знижується, що пов'язано з тісним контактом між гідрофобними та гідрофільними частинками. У випадку додавання до композитної системи води, в процесі гомогенізації в умовах дозованого механічного навантаження, виявляється ефект наноккоагуляції – формування нанорозмірних частинок гідратованого кремнезему всередині поліметилсилоксанової матриці, що реєструється на ТЕМ-мікрофотографіях. За результатами вимірювання величини міжфазної енергії ПМС і композита ПМС/А-300 методом низькотемпературної ^1H ЯМР-спектроскопії встановлено, що ефект наноккоагуляції виявляється в зменшенні (порівняно з вихідним ПМС) енергії взаємодії води з поверхнею композита, отриманого в умовах малих механічних навантажень, і її зростання у разі використання високих механічних навантажень.

Ключові слова: поліметилсилоксан, гідрофільний діоксид кремнію, наноккоагуляція, ^1H ЯМР-спектроскопія.

T.V. Krupska, V.M. Gun'ko,
I.S. Protsak, V.V. Turov

Chuiko Institute of Surface Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv
E-mail: krupska@ukr.net

NANOCOAGULATION AND ITS INFLUENCE ON THE WATER BINDING IN THE COMPOSITE SYSTEM OF NANOSILICA–POLYMETHYLSILOXANE

The formation of a composite system on the basis of equal amounts of hydrophobic porous polymethylsiloxane and hydrophilic nanosilica A-300 is studied. It is shown that, during the formation of the composite system, the specific surface of the material is substantially reduced, which is due to the close contact between the hydrophobic and hydrophilic particles. When water is added to the composite system, in the process of homogenization under the conditions of the metered mechanical load, the effect of nanocoagulation arises as the formation of nanosized particles of hydrated silica inside the polymethylsiloxane matrix, which is registered on TEM-microphotographs. When measuring the magnitude of the interphase energy of PMS and the composite PMS / A-300 by the method of low-temperature ^1H NMR spectroscopy, it is established that the effect of nanocoagulation is manifested in the decrease (in comparison with the initial PMS) of the energy of interaction of water with the surface of the composite obtained under conditions of small mechanical loads and its growth, when high mechanical loads are used.

Keywords: polymethylsiloxane, hydrophilic silica, nanocoagulation, ^1H NMR spectroscopy.