

Є.П. Воронін¹, Л.В. Носач¹, В.М. Гунько¹, Б. Хармас²

Геометричне та механо-сорбційне модифікування високодисперсного кремнезему в умовах газового дисперсійного середовища

¹Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національна академія наук України,
вул. Генерала Наумова 17, м. Київ, 03164, Україна, posachlv@ukr.net

²Університет Марії Кюрі-Склодовської, пл. Марії Кюрі-Склодовської 3, 20-031, м. Люблін, Польща.
barbara.charmas@poczta.umcs.lublin.pl

Були описані геометричне та сольвато-стимульоване механосорбційне модифікування високодисперсного кремнезему в умовах газового дисперсійного середовища. Такі способи модифікування дозволяють одержувати функціоналізовані наповнювачі полімерних систем на основі нанорозмірного кремнезему. Для модифікування можна використовувати нелеткі високо- та низькомолекулярні органічні сполуки – полімери, біологічно активні сполуки, органічні солі, а також неорганічні солі.

Ключові слова: геометричне модифікування, механосорбційне модифікування, газове дисперсійне середовище, високодисперсний кремнезем, Денсил, Сол-Денсил, нанонаповнювач.

Стаття постуила до редакції 30.01.2019; прийнята до друку 15.03.2019.

Вступ

Різні види аморфного високодисперсного кремнезему, синтезовані шляхом високотемпературного гідролізу тетраклориду кремнію (SiCl₄), можуть мати питому поверхню в діапазоні 50 – 500 м²/г і середній діаметр непористих первинних наночастинок від 50 до 5 нм відповідно. Основними адсорбційними центрами поверхні кремнезему є вільні силанольні групи, які можуть зв'язувати певну кількість води. Первинні наночастинки нанокремнезему формують агрегати (< 1 мкм) і агломерати агрегатів (> 1 мкм) (рис. 1), утворюючи видимі пухкі структури з насипною густиною 0,04 - 0,06 г/см³ [1].

Нанокремнеземи широко використовуються в промисловості, сільському господарстві та медицині [1-3]. Нанокремнеземи, особливо функціоналізовані, є найкращими наповнювачами полімерів, хорошими добавками до фарб, ефективними загусниками різних дисперсійних середовищ тощо [3]. Для надання нанокремнезему нових властивостей використовують методи хімічного, адсорбційного та геометричного модифікування.

Хімічні методи модифікування нанокремнезему, такі як гідрофобізація або заміна функціональних

груп поверхні на інші активні групи (C=C, NH, COOR тощо), часто використовуються в промисловості для одержання ефективних наповнювачів для різних систем [4]. Однак у певних випадках кращим є нехімічне модифікування нанокремнезему [5].

В Інституті хімії поверхні ім. Чуйка розроблено лабораторну й пілотну технології геометричного та адсорбційного модифікування нанокремнезему в умовах газового дисперсійного середовища [6]. Метою даного дослідження було проаналізувати структурні особливості модифікованого нанокремнезему, який може бути використаний як наповнювач полімерів.

I. Матеріали та обладнання

Високодисперсний кремнезем А-300 з питомою поверхнею 300 м²/г і насипною густиною 0,05 г/см³ (Калуш, Україна) було використано як вихідний матеріал.

Як просте технологічне обладнання для модифікування нанокремнезему використовували два типи кульових млинів, таких як лабораторний млин з керамічним барабаном об'ємом (V) ~ 1 л, та пілотний

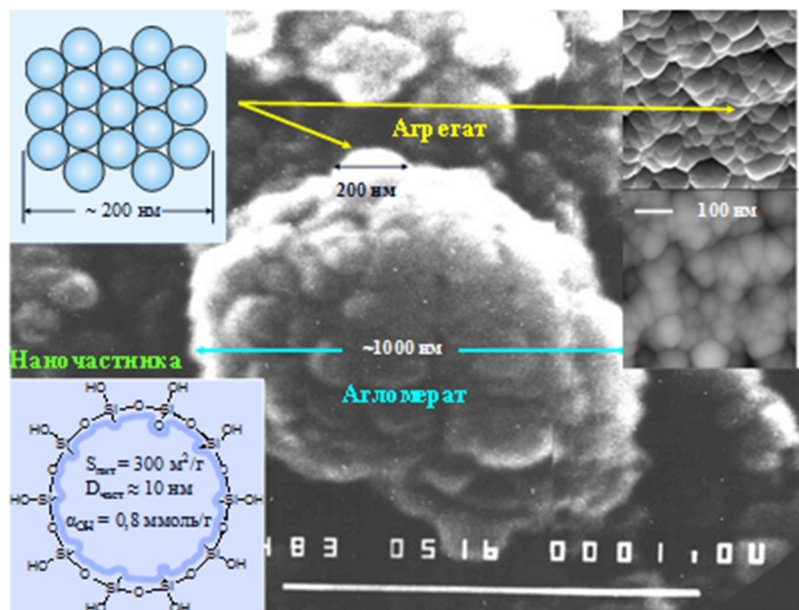


Рис. 1. Схематичне, АСМ- та АФМ-зображення первинних частинок нанокремнезему, які формують агрегати і агломерати.

млин з $V = 200$ л (Україна). Швидкість обертання млинів була однаковою – 60 об/хв.

II. Результати

Газофазне геометричне модифікування з застосуванням механічної активації.

Перспективний наповнювач «Денсил» (рис. 2) був одержаний шляхом механічної активації нанокремнезему в кульовому млині. «Денсил» характеризується більшою насипною густиною (300 - 400 г/дм³), нижчою здатністю до гелеутворення, нижчою осмотичною активністю та меншим пилоутворенням, у порівнянні з вихідним нанокремнеземом [7].

Важливою властивістю «Денсилу» є його відносно низька загущувальна здатність. В експрес-методиці для оцінки загущувальної здатності



Рис. 2. Порівняння об'ємів вихідного нанокремнезему (1) і «Денсилу» (2) при однаковій вазі зразків 5 г.

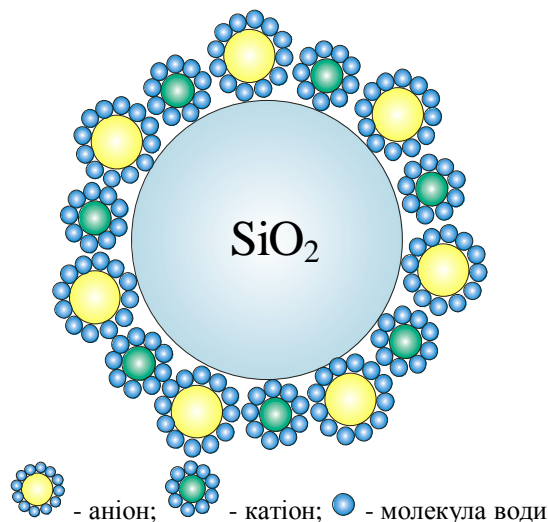


Рис. 3. Схематичне зображення наночастинок кремнезему з моношаром неорганічної солі.

кремнеземів використовували значення концентрації кремнезему (% мас.), при якій утворювався гель (точка гелеутворення).

Результати дослідження показали, що точка гелеутворення вихідного нанокремнезему А-300 становила 10 % мас. у воді та 5 % мас. у вазеліні. Для «Денсилу» ці параметри мали значення 50 і 26 % мас., відповідно. Це означає, що загущувальна здатність наповнювача «Денсил» як в полярному (водному), так і в неполярному (олійному) середовищах приблизно в 5 разів нижче, ніж у вихідного нанокремнезему.

Характеристики «Денсилу» дозволяють використовувати його як ефективний наповнювач для одержання високонаповнених полімерних систем. На основі методу геометричного модифікування було розроблено пілотну методику

Таблиця 1

Модифікатори нанокремнезему	
Клас сполук	Модифікатор
Полімери	Полівінілпірролідон, полістирол, вазелін, хітозан
Карбонові кислоти та неорганічні солі	2-(4-ізобутилфеніл) пропіонова кислота (ібупрофен), стеаринова кислота, стеарат натрію
Біс-четвертинні сполуки амонію	Етилен-1,2-біс (N-диметилкарбодецилоксиметил)-дихлорид амонію (етоній), 1,10-декаметилен-біс [N-диметил- (карбометоксиметил) - амонію] дихлорид (декаметоксин)
Поліфеноли	4-диметиламіно-1,4,4а, 5,5а, 6,11,12а-октагідро-3,6,10,12,12а-пентагідрокси-6-метил-1,11-діоксо-2-нафтаценкарбоксіамід (тетрациклін)
Сахариди та поліолі	Глюкоза, маніт, сорбіт, галактоза, лактоза, крохмаль, гліцерин

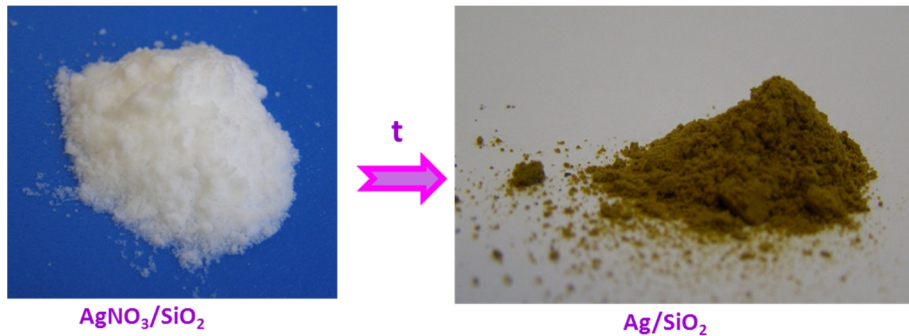


Рис. 4. Термічні перетворення нанонаповнювача "Сол-Денсил".

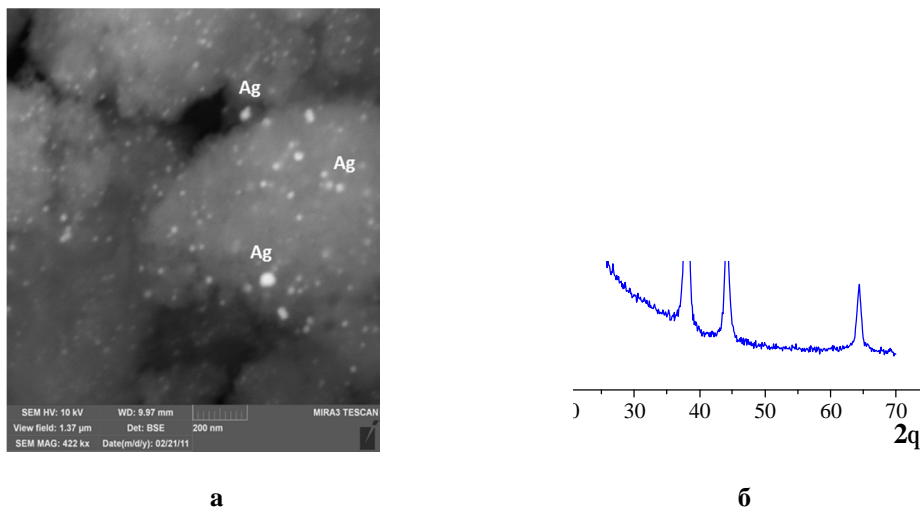


Рис. 5. АСМ-зображення (а) та РФА-спектри (б) високодисперсного кремнезему з наносріблом.

виробництва "Денсилу", а також оформлено нормативні документи: Технічні умови [8], Тимчасовий технологічний регламент [9] та висновок Державної санітарно-епідеміологічної експертизи [10].

Газофазне сольовато-стимульоване механосорбційне модифікування нанокремнезему нелеткими органічними сполуками.

При механічній обробці суміші вихідного

нанокремнезему з нелеткими органічними сполуками (полімерами або низькомолекулярними сполуками, наприклад біологічно активними) в регульованій атмосфері, молекули органічної сполуки переходять з конденсованого стану (наприклад, полімерні частинки) на поверхню наночастинок кремнезему. Це призводить до адсорбційного модифікування нанокремнезему нелеткими сполуками. Оскільки сольватація молекул-модифікаторів і механічна дія є

головними чинниками, цей метод був названий як газофазне сольвато-стимульоване механосорбційне модифікування (ГССМСМ) [11]. Зауважимо, що при використанні ГССМСМ відбувається як сорбція, так і геометричне модифікування нанокремнезему. Як модифікатори було використано різні класи органічних сполук (табл. 1).

Серед сполук (табл. 1) є такі, що мають одну або декілька функціональних можливостей, які можуть бути використані для різних цілей при наповненні полімерів для утворення хімічних або фізичних зв'язків між компонентами.

Газофазне сольвато-стимульоване механосорбційне модифікування нанокремнезему неорганічними солями.

Після осадження неорганічних солей на тверду поверхню методом сублимації у вакуумі утворюються кластери або частинки солей, а не окремі іони. Іноді це може бути недоліком.

Було показано, що метод ГССМСМ може бути використаним для формування субмоношарового або моношарового покриття поверхні наночастинок кремнезему, яке складається з високогідратованих іонів. Схематично таке модифікування можна представити наступним чином (рис. 3).

Нанокремнеземи, модифіковані різними неорганічними солями з використанням методу ГССМСМ, були названі "Сол-Денсил". При нагріванні таких зразків, що містять різні солі при атмосферному тиску, можна здійснювати термічні перетворення на поверхні нанокремнезему (рис. 4).

Результати досліджень зразків методами атомної силової мікроскопії (АСМ) та рентгенофазового аналізу (РФА) свідчать про перетворення солі AgNO_3 на наночастинки срібла (рис. 5).

Було показано, що якщо на поверхню нанокремнезему нанести різні солі (наприклад, AgNO_3 і NaCl), то при щільних контактах між ними вони можуть реагувати *in situ* з утворенням нових сполук (наприклад, AgCl і NaNO_3).

Розроблено пілотну технологію виробництва "Сол-Денсил" та отримано нормативні документи: Технічні умови [12], Тимчасовий технологічний регламент [13], а також висновок Державної санітарно-епідеміологічної експертизи [14].

Таким чином, метод ГССМСМ дозволяє перевести неорганічні солі в нанорозмірний стан, який є більш активним, ніж монолітний, і ці нанонаповнювачі можуть бути використані для різних полімерних систем.

Висновки

Було розроблено методи газофазного геометричного та сольватостимульованого механосорбційного модифікування нанокремнезему для одержання ефективних функціоналізованих нанонаповнювачів для різних полімерних систем. Для модифікування нанокремнезему, як найбільш ефективного нанонаповнювача різних полімерів, можна використовувати не тільки високо- і низькомолекулярні органічні (полімери, біоактивні сполуки, органічні солі) сполуки та неорганічні солі.

Робота виконана за підтримки Міжнародного Вишеградського фонду (контракт № 51810072).

Воронін Є.П. – доктор хімічних наук, завідувач лабораторії модифікування поверхні оксидів;

Носач Л.В. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник лабораторії модифікування поверхні оксидів;

Гулько В.М. – доктор хімічних наук, доктор габлітований, професор, завідувач відділу аморфних і структурно впорядкованих оксидів;

Хармас Б. – доктор габлітований відділу хроматографічних методів.

- [1] The Surface Properties of Silicas. Ed. A.P. Legrand (New York: Wiley, 1998).
- [2] H. Barthel, L. Rösch, J. Weis, Organosilicon Chemistry (From Molecules to Materials vol. 2). (Weinheim: VCH, 1995).
- [3] Colloidal silica: fundamentals and applications. Ed H.E. Bergna, W.O. Roberts (Boca Raton London New York: Taylor & Francis Group, 2006).
- [4] M.L. Perrine, P.J.R. Kamarchik, V.V. Brei, O.O. Chuiko, E.P. Voronin, US Patent 20030194549 A1.
- [5] A.A. Zaman. Colloid Polym Sci 278, 1187 (2000).
- [6] E.F. Voronin, L.V. Nosach, N.V. Guzenko, E.M. Pakhlov, O.L. Gabchak, Nanomaterials and Supramolecular Structures: Physics, Chemistry, and Applications (London: Springer, 2009).
- [7] V.M. Gun'ko, E.F. Voronin, L.V. Nosach, V.V. Turov, Z. Wang, A.P. Vasilenko, R. Leboda, J. Skubiszewska-Zięba, W. Janusz, S.V. Mikhalovsky, J. Colloid Interface. Sci., 355, 300 (2011).
- [8] Кремнезем високодисперсний геометрично модифікований "Денсил". Технічні умови. ТУ У 24.1-03291669-015:2011. 24.1-03291669-015: 2011.
- [9] Тимчасовий технологічний регламент на виробництво кремнезему високодисперсного геометрично модифікованого "Денсил". ТТР 03291669.007-2011.
- [10] Висновок державної санітарно-епідеміологічної експертизи від 28.06.2011 р. на відповідність вимогам продукту "Кремнезем високодисперсний геометрично модифікований "Денсил". ТУ У 24.1-03291669-015:2011.
- [11] V.M. Gun'ko, E.F. Voronin, L.V. Nosach, E.M. Pakhlov, N.V. Guzenko, R. Leboda, J. Skubiszewska-Zięba, Ads. Sci. Technol. 24, 143 (2006).

- [12] Комплексний реагент "Сол-Денсил". Технічні умови. ТУ У 20.1-03291669-019:2013.
[13] Тимчасовий технологічний регламент на виробництво комплексного реагенту "Сол-Денсил". ТТР 03291669-2012.
[14] Висновок державної санітарно-епідеміологічної експертизи від 28.05.2013 р. на відповідність вимогам продукту "Комплексний реагент "Сол-Денсил" ТУ У 20.1-03291669-019:2012.

Е.Ф. Voronin¹, Л.В. Nosach¹, В.М. Gun'ko¹, В. Charmas²

Geometric and mechano-sorption modification of fumed nanosilica in the gaseous dispersion media

¹*Chuiiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, General Naumov Street 17, 03164, Kyiv, Ukraine, nosachly@ukr.net*

²*Maria Curie-Skłodowska University, Maria Curie-Skłodowska Sq. 3, 20-031, Lublin, Poland, barbara.charmas@poczta.umcs.lublin.pl*

Methods of geometric and solvate-stymulated mechano-sorption-activated modification of fumed nanosilica in the gaseous dispersion media were developed and used to prepare functionalized nanofillers for polymeric systems. Non-volatile high- and low-molecular weight compounds (such as polymers, organic bioactive compounds, organic and inorganic salts) can be used as modifiers of nanofillers.

Key words: geometric modification, mechano-sorption modification, gaseous dispersion media, fumed nanosilica, Densil, Sol-Densil, nanofillers.