

СТАН АДСОРБОВАНОЇ ВОДИ НА МЕЖІ РОЗПОДІЛУ ФАЗ НАНООКСИД - ПОЛІМЕР - ВОДА

Досліджено вплив полімеру (полівінілового спирту, ПВС) на стан води на міжфазній границі вискодисперсний кремнезем (ВДК) - полімер - вода. Показано, що гранична вода має різну кластерну будову на міжфазних границях ВДК — вода та ПВС - вода. Встановлено, що адсорбція ПВС на поверхні ВДК змінює структури кластерів води, особливо в області, характерній для тримірних кластерів води, де з'являється декілька «підрівнів», що вказує на утворення просторових обмежень для формування кластерів води на міжфазній границі ВДК - ПВС - вода.

1. Вступ

Водні дисперсні системи та зволожені пористі тіла становлять значну частину матеріалів та продуктів як природного, так і штучного походження. До них можна віднести сорбенти, каталізатори, полімерні матеріали, харчові, текстильні та сільськогосподарські продукти. Фізико-хімічні та механічні властивості цих дисперсних систем залежать від вмісту та властивостей води, яку вони втримують [1]. Крім цього, вода є основним компонентом біологічних систем: водне середовище суттєво впливає на конформацію, розподіл заряду та інші властивості біомакромолекул. Зменшення кількості води в біологічних системах нижче певної межі призводить до зупинки біологічних про-

цесів. Тому взаємодія біологічних сполук, в тому числі біомакромолекул, з водою є предметом багатьох досліджень [2-4].

Широке застосування полімерних матеріалів у різних галузях людської діяльності, особливо в медичній, поставило перед дослідниками нове завдання - вивчення стану, структури та рухливості води в полімерній матриці. Вода, адсорбована полімерами, суттєво впливає на їх механічні, електричні та фізичні властивості. На перший погляд, немає підстав припускати, що вода міцно зв'язується з неіоногенними полімерами. Енергія взаємодії між молекулами води в об'ємі є достатньо великою. Енергія водневого зв'язку між молекулами води становить ~28 кДж/моль, а теплота конденсації ~45 кДж/моль. Якщо молекули води

ефективно зв'язуються з іншими молекулами, то енергія повинна бути вище. Але енергетичні відмінності водневих зв'язків між молекулами води і зв'язком молекул води з гідроксильними групами полімеру незначні. Такі відмінності величини енергії не сприяють міцному зв'язуванню води з полімером [5]. Однак адсорбція полімерів з водних розчинів показує, що водорозчинні полімери добре сорбуються на поверхні високодисперсного кремнезему (ВДК) та змішаних дисперсних систем [6, 7] за рахунок багатоцентрової взаємодії, хоча зміна вільної енергії при адсорбції може становити $\Delta G_{ads} \approx -10$ кДж/моль (БСА) чи -15 кДж/моль (ПВП). Стан адсорбованої води в цих системах можна дослідити різними методами, одним з яких є термостимульована деполаризація (ТСД). ТСД дозволяє ідентифікувати релаксаційні процеси в кластерах адсорбованої води на межі розподілу фаз [8].

Метою цієї праці було дослідження стану адсорбованої води на межі розподілу фаз наноксид – полімер – вода та впливу полімеру на агрегатні властивості цих систем.

2. Матеріали та методи

У дослідженнях було використано пірогенний кремнезем А-300, алюмокремнезему (АК1, АК8 при вмісті оксиду алюмінію $C_{Al_2O_3} = 1$ та 8 ваг % відповідно) та титанокремнезем (ТК9 при $C_{TiO_2} = 9$ ваг %) (дослідне виробництво Інституту хімії поверхні, Калуш). Комерційний ПВС (ПО «Стірол», Северодонецьк) з молекулярною вагою 43 ± 7 кДа було використано без попередньої обробки. Згідно з даними Оже-спектроскопії [9], поверхневий вміст атомів алюмінію в АК1 був 6,2 %, в АК8 – 29,9 %, а поверхневий вміст атомів титану в ТК9 – 7,1 %, що вище за його загальну концентрацію в об'ємі зразка.

2.1. Термостимульована деполаризація (ТСД)

Таблетки (діаметр 30 мм, товщина 1 мм) із замороженою суспензією оксиду чи ПВС/оксиду ($C_0 = 1$ ваг % та моношар ПВС чи $C_{PVC} = 5$ ваг % для вихідного розчину полімеру) поляризували в електростатичному полі при $F \sim 2 \cdot 10^5$ В/м та 260 К. Потім охолоджували до 100 К з прикладеним полем. Нагрівали зразок без поля до 265 К при швидкості нагріву $\beta = 0,05$ К/с. Струм, що виникає за рахунок деполаризації, реєстрували в діапазоні 10^{-15} – 10^{-5} А. Середні похибки були: для струму $\delta_I = \pm 5$ %, температури $\delta_T = \pm 2$ К і швидкості нагріву $\delta_\beta = \pm 5$ %.

2.2. АСМ

Було використано атомну силову мікроскопію (АСМ), прилад NanoScope III (Digital Instruments, USA, режим «уколів» поверхні). Використання цього методу при вивченні пірогенних оксидів детально описано у праці [10].

3. Результати та обговорення

Попередні дослідження взаємодії полівінілпіролідону (ПВП) та поліоксіетилену (ПОЕ), які мають сильні електродонорні групи, але не мають протондонорних груп, з поверхнею високодисперсного кремнезему (ВДК) вказують [11, 12] на те, що відсутність міцних міжмолекулярних зв'язків у полімерах та наявність сильних зв'язків із поверхнею створює умови відносно легкого розподілу полімерних молекул у вигляді моношару на поверхні оксиду без утворення великих вільних петель та хвостів. Тому цікаво було порівняти характер розподілу й особливості молекулярної структури полімеру в поверхневому шарі оксидів, коли молекула полімеру (ПВС) має ОН-групи як з електродонорними, так і протондонорними властивостями.

Зміна вільної енергії Гіббса адсорбції ПВС на поверхні ВДК та АК1 відповідає (рис. 1) типовій функції розподілу $f(-\Delta G)$ при адсорбції інших полімерів на поверхні високодисперсних оксидів [13, 14]. Хоча у випадку полімерів тільки з електродонорними групами (ПОЕ, ПВС) величина ΔG_{ads} може бути нижча (тобто комплекси більш міцні) внаслідок меншої енергії латеральної взаємодії, ніж при адсорбції молекул ПВС, які мають ОН-групи з електродонорними і протондонорними властивостями. Тобто, незважаючи на цю особливість ПВС, спостерігається розподіл молекул ПВС у вигляді моношару, що свідчить про те, що взаємодія між молекулами ПВС слабша за взаємодію між молекулами ПВС та поверхнею оксидів. Це є важливим з практичного погляду, оскільки свідчить про можливість створення композитного матеріалу: іммобілізованих молекул ПВС на поверхні пірогенних оксидів. Мінімальне значення $-\Delta G$ (тобто найменша взаємодія) спостерігається при адсорбції ПВС на ВДК у зв'язку

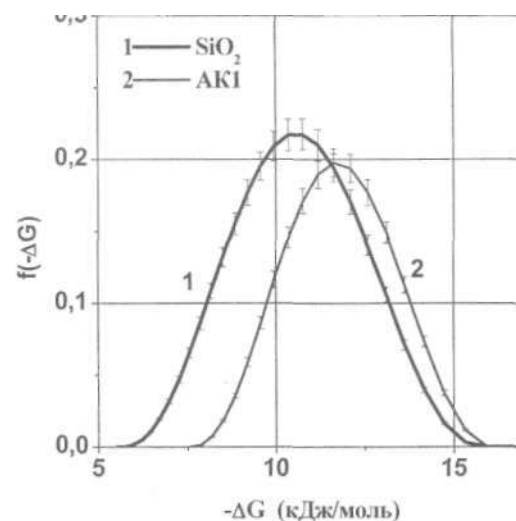


Рис. 1. Розподіл енергії Гіббса для ПВС, адсорбованого на кремнеземі та алюмокремнеземі АК1

з тим, що кремнезем має слабші поверхневі центри, ніж змішані пірогенні оксиди [15]. Проте утворення моношару ПВС не призводить до збурення всіх поверхневих гідроксилів [6]. Саме цей ефект і вказує на взаємодію (утворення водневих зв'язків) між молекулами ПВС у адсорбційному шарі. При цьому ІЧ-смуги адсорбованої води (3200 см^{-1}) та збурених поверхневих гідроксилів (3500 та $3600\text{--}3680\text{ см}^{-1}$) зсуваються в бік нижчих хвильових чисел внаслідок утворення водневих зв'язків між молекулами води, ПВС та поверхневими гідроксильними групами. Положення смуги коливань

вільних ОН-груп не змінюється, хоча її інтенсивність знижується при взаємодії з ПВС, а також внаслідок адсорбції води [6]. Пік при 3780 см^{-1} , зумовлених коливаннями $=\text{AlOH}$ -груп, має дуже низьку інтенсивність для зразків пірогенних алюмокремнеземів, а коливання вільних $=\text{TiOH}$ -груп для пірогенних титанокремнеземів не спостерігається.

АСМ рельєф поверхні модифікованих ПВС пірогенних кремнезему, алюмо- та титанокремнезему (у різному масштабі та у дво- і тримірному зображенні) наведено на рис. 2-4. Вони свідчать про те, що морфологія вторинних частинок

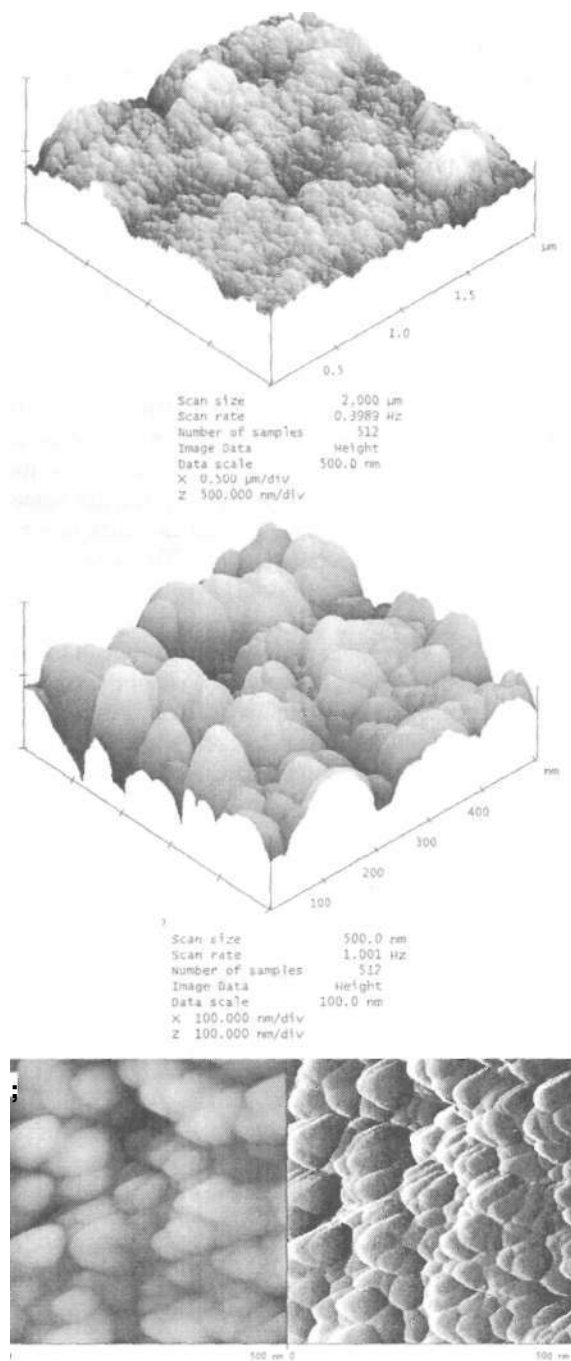


Рис. 2. АСМ рельєф сухого порошку з ПВС (моношар) / А-300

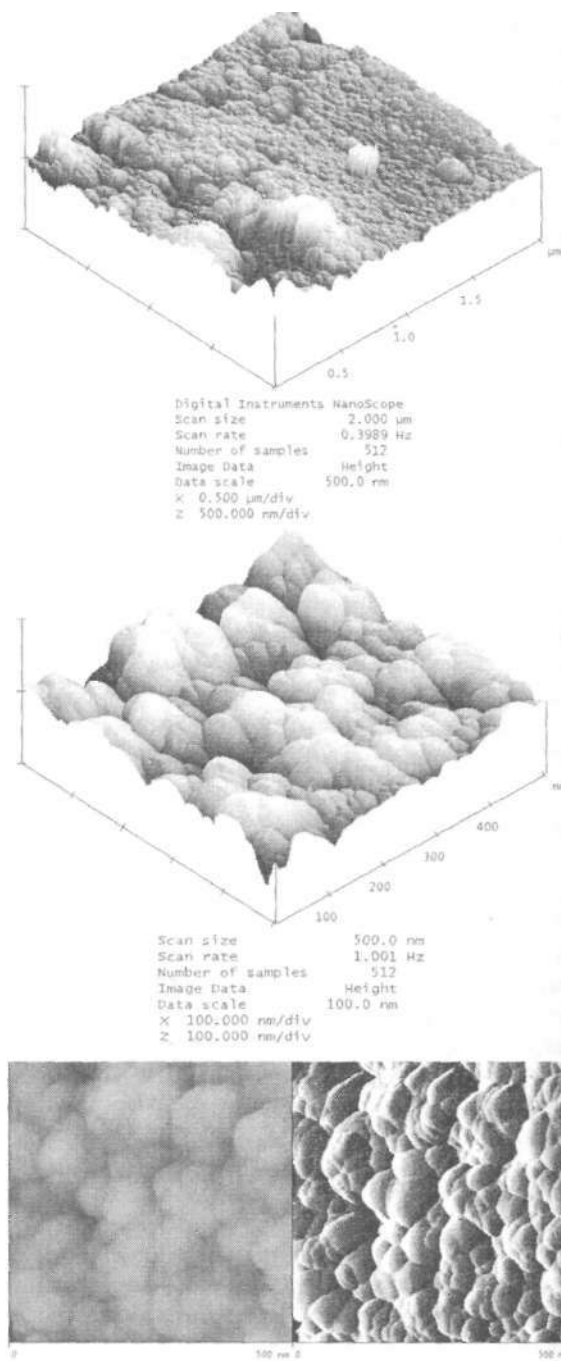


Рис. 3. АСМ рельєф сухого порошку ПВС (моношар) / АК8

(ПВС/оксид) майже однакова для різних оксидних матриць (SiC_b, АК, ТК). Це зумовлено тим, що всі досліджувані оксиди отримано методом пірогенного синтезу, який призводить до агрегації первинних частинок, що зберігається при іммобілізації молекул ПВС у водному середовищі. Проте на нанорівні ці матеріали демонструють певні відмінності, які можна дослідити за допомогою методу термостимульованої деполаризації.

ТСД-спектри для цих матеріалів наведено на рис. 5. Струм ТСД (ТСДС) зумовлений переорієнтацією диполів (зв'язані заряди) молекул води в

кластерах, які мають різну кількість водневих зв'язків ($n_n = 1 - 4$) на одну молекулу чи групу, та переносами протонів (тунельними чи надбар'єрними), тобто вільних зарядів. Очевидно, що пік ТСДС зсувається в бік вищих температур (з більшою енергією активації процесу релаксації) при зростанні n_n , оскільки розрив більшого числа водневих зв'язків (на молекулу чи групу) потребує більшої прикладеної енергії (за рахунок нагрівання). Число n_n зменшує для граничної води внаслідок невідповідності відстані між гідроксилами води у льоді (0,26 та 0,47 нм між атомами кисню з

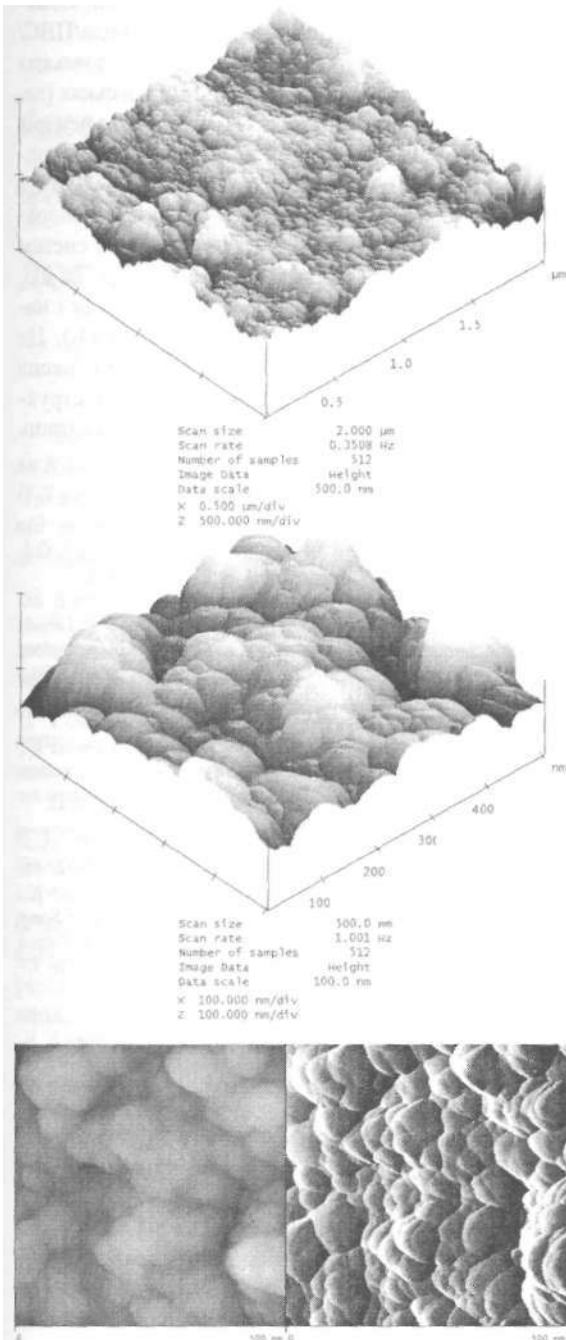


Рис. 4. АСМ рельєф сухого порошку ПВС (моношар) / ТК9

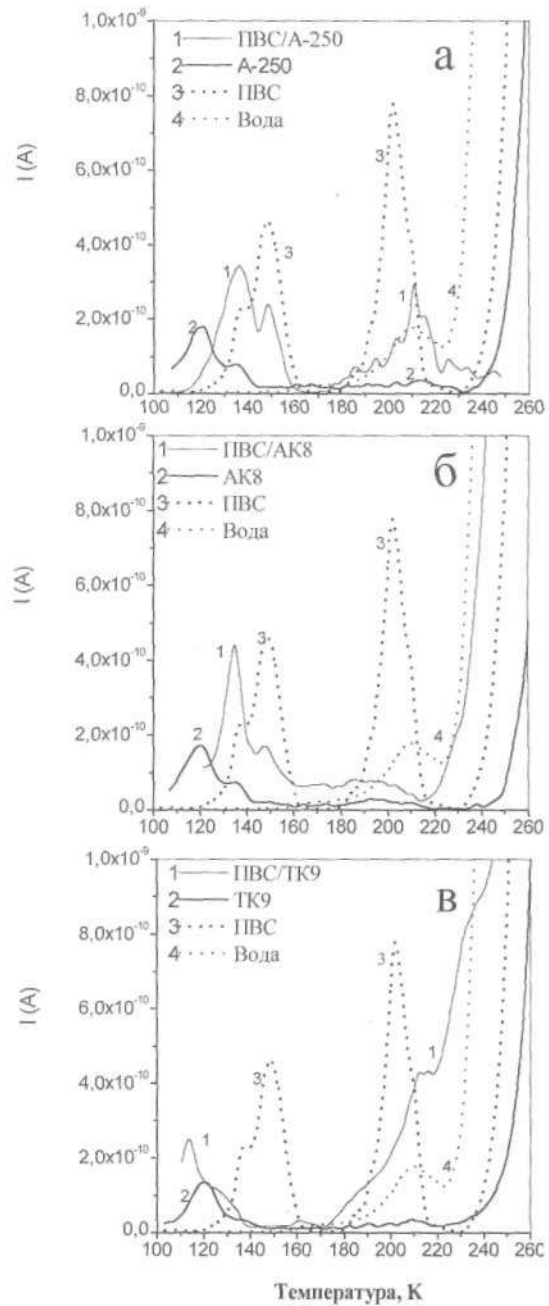


Рис. 5. ТСД струм як функція температури при розморожуванні суспензії (1 ваг. %) вихідних та модифікованих ПВС (моношар) оксидів: (а) А-300; (б) АК8; (в) ТК9

першої та другої координаційних сфер) та поверхневими гідроксилами (-0,31 та 0,62 нм між киснями в групах Si-OH на поверхні пірогенного кремнезему). Тому низькотемпературні піки ТСДС (які добре видно для граничної води на оксидах та ПВС/оксидах) мають низьку інтенсивність для об'ємної води (льоду). Остання має піки тільки при $T > 200$ К (рис. 5), оскільки значення $n_{\text{H}_2\text{O}}$ для об'ємної води більше (~4), ніж для граничної (2-3). Вода, зв'язана з ПВС, має два низькотемпературні піки при 135 і 150 К (один - два зв'язки на молекулу) і широкий пік при 180–200 К (три-чотири водневих зв'язки на одну молекулу). Слід зазначити, що наскрізна провідність з'являється в системі ПВС / вода при вищій температурі, ніж в об'ємній воді, внаслідок впливу ПВС практично на всю воду в системі вода/ПВС/АК(ТК) внаслідок внесення протонної провідності, яку забезпечують кислі поверхневі центри алюмо(титано)кремнеземів (рис. 5, б-в).

Спектри ТСДС систем вода/ПВС/оксид демонструють компоненти, які пов'язані з різними складовими: вода/ПВС та вода/оксид (при $T < 160$ К), що зумовлені явищами у першому-другому шарі адсорбованої води. Це пов'язано з сильнішим впливом поверхні оксиду та адсорбованих молекул ПВС на воду, яка розташована ближче до границі розподілу фаз. Таким чином, ТСДС спектри вказують на істотні зміни в стані води на межі

розподілу фаз у системі ПВС/оксид порівняно з індивідуальними системами. Вплив адсорбованого полімеру, як і поверхні оксиду, більш яскраво видно в області низькотемпературних піків, оскільки вода, що відповідає за їх появу, локалізована в цьому випадку ближче до границь розподілу.

4. Висновки

Дослідження властивостей систем ПВС/вода/нанооксид в газовій фазі і в рідкому середовищі свідчать про стабільність цих наноконструкцій як у формі порошоків, так і дисперсій. Властивості границь розподілу в системі вода/ПВС/нанооксид залежать від наявності брестедовських (=Si-0(H)-Al=, =Si-0(H)-Ti=) та льюісовських (неповно О-координовані Al і Ti) кислотних центрів внаслідок змін у структурі приповерхневих водневих зв'язків. АСМ рельєф вказує на формування малих змін у морфології частинок нанооксидів при адсорбції ПВС. Проте текстура систем на нанорівні, досліджена за допомогою ТСДС, більше залежить як від адсорбції ПВС, так і наявності другої оксидної фази (Al_2O_3 , TiO_2). Це вказує на те, що взаємодії в системах вода/оксид і вода/ПВС/оксид суттєво впливають на структурні й енергетичні характеристики границь розподілу.

- Хургин Ю. И. Гидратация глобулярных белков II ЖВХО им. Д. И. Менделеева, - № 6.- 1976.- Т. 21.- С. 684-690.
- Finney J. L. Water: A Comprehensive Treatise I Franks F. ed.- N.Y.: Plenum Press, 1979.- V. 6.- Ch. 2.
- Зенгер В. Принцип структурной организации нуклеиновых кислот: Пер. с англ.- М: Мир, 1987.- 584 с.
- Вода в дисперсных системах / Б. В. Дерягин, Н. В. Чураев, Ф. Д. Овчаренко и др.- М.: Химия, 1989.- 288 с.
- Вода в полимерах: Пер. с англ. / Под ред. С. Роуланда.- М.: Мир, 1984.- 555 с, ил.
- Андрійко Л. С, Зарко В. І, Малышева М. Л., Пахлов Е. М. Адсорбційне модифікування поверхні кремнезему полівініловим спиртом II Наукові записки НаУКМА. Хімічні науки і технології- 2004.- Т. 28,- С. 14-17.
- Андрійко Л. С, Зарко В. І, Малышева М. Л., Пахлов С. М. Адсорбційні властивості водних суспензій дисперсних оксидних систем $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ // Хімія, фізика та технологія поверхні.-2004.-Вип. 10.-С 57-59.
- Гороватский Ю. А. Основы термодеполяризационного анализа.- М.: Наука, 1981.- 176 с, ил.
- Gun'ko V. M., Zarko V. I., Mironyuk I. F., Goncharuk E. V., Guzenko N. V., Borysenko M. V., Gorbik P. P., Mishehuk O. A., Janusz W., Leboda R., Skubiszewska-Zięba J., Gregoreczyk W., Matysek M., Chibowski S. Surface electric and titration behaviour of fumed oxides II Colloid and surface A.- 2004.- V. 240.- № 1.-P. 9-25.
- Gun'ko V. M., Skubiszewska-Zięba J., Leboda R., Khomenko K. N., Kazakova O. A., Povazhnyak M. O. and Mironyuk I. F. Influence of Morphology and Composition of Fumed Oxides on Changes in Their Structural and Adsorptive Characteristics on Hydrothermal Treatment at Different Temperatures II J. Colloid Interface Sci.- 2004.- V. 269.- № 2.- P. 403-414.
- Voronin E. F., Gun'ko V. M., Guzenko N. V., Pakhlov E. M., Nosach L. V., Malysheva M. L., Skubiszewska-Zięba J., Leboda R., Borysenko M. V., Chuiko A. A. Interaction of poly(ethylene oxide) with fumed silica II J. Colloid Interface Sci.- 2004.- V. 279. - P. 326-340.
- Gun'ko V. M., Voronina O. E., Voronin E. F., Zarko V. I., Pakhlov E. M., Leboda R., Skubiszewska-Zięba J., Janusz W., Chibowski S. Partial modification of fumed silica by hexamethyldisilazane in air, J. Colloid Interface Sci., submitted for publication.
- Gun'ko V. M., Zarko V. I., Voronin E. F., Turov V. V., Mironyuk I. F., Gerashchenko I. I., Goncharuk E. V., Pakhlov E. M., Guzenko N. V., Leboda R., Skubiszewska-Zięba J., Janusz W., Chibowski S., Levchuk I. N., Klyueva A. V. Impact of Some Organics on Structural and Adsorptive Characteristics of Fumed Silica in Different Media II Langmuir,- 2002.- V. 18.- № 3.- P. 581-596.
- Gun'ko V. M., Voronin E. F., Zarko V. I., Goncharuk E. V., Turov V. V., Pakhovchishin S. I., Pakhlov E. M., Guzenko N. V., Leboda R., Skubiszewska-Zięba J., Janusz W., Chibowski S., Chibowski S., Chuiko A. A. Interaction of poly(vinyl pyrrolidone) with fumed silica in dry and wet powders and aqueous suspensions II Colloid. Surf. A.- 2004.- V. 233.- P. 63-78.
- Gun'ko V. M., Zarko V. I., Leboda R., Marciniak M., Janusz W., Chibowski S. Highly Dispersed X/SiO_2 and $\text{C}/\text{X}/\text{SiO}_2$ (X = Alumina, Titania, Alumina/Titania) in the Gas and Liquid Media II J. Colloid Interface Sci.- 2000.- V. 230.- P. 396-409.

L Andriyko, V. Zarko, V. Gun 'ko

THE CONDITION (STATE) OF ADSORBED WATER ON INTERFACE NANOOXIDE - POLYMER - WATER

The effect of polymer adsorption (poly vinyl alcohol, PVA) on water located at the interfaces of high disperse silica - polymer - water was investigated. The adsorbed water has different structure clusters on the interface silica — water and PVA - water. The adsorption of PVA of the silica surface changes the state of water clusters and several levels appear in the TSDC spectra. This is evidenced of space restriction the formation water clusters on the interfaces silica - PVA - water.