

УДК 544.77.051

*Т. В. ПЛИСКО, академик А. В. БИЛЬДЮКЕВИЧ, В. М. ЗЕЛЕНКОВСКИЙ***СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ДИСПЕРСИЙ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ  
В ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕ-400***Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск**Поступило 03.04.2015*

**Введение.** Диоксид кремния в виде коммерческого аэросила образует устойчивые визуально прозрачные коллоидные системы при его смешении с этиленгликолем, пропиленгликолем, пропанолом-1, полиэтиленгликолем с  $M_n = 300 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$  (ПЭГ-300), полипропиленгликолем (ППГ) с  $M_n = 425\text{--}3000 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$  и с монозамещенными простыми алкильными эфирами ПЭГ и ППГ ( $M_n = 200\text{--}425 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ ) [1]. Дисперсии наночастиц диоксида кремния в перечисленных средах представляют собой низковязкие неструктурированные золи, состоящие из отдельных некоагулированных частиц. Они являются прозрачными и не проявляют признаков фазового разделения, осаждения или помутнения в течение длительного времени [1]. Известно, что аэросил повышает вязкость среды за счет образования связей между коллоидными частицами с образованием золя или геля. Показано [1; 2], что причиной образования золя или геля является способность дисперсионной среды к образованию водородных связей. Аэросил образует устойчивые золи в жидкостях, которые создают достаточно сильные водородные связи, и гели в средах, которые не способны к образованию сильных водородных связей (минеральные масла, циклогексан, нефтепродукты и другие углеводороды) [1; 2].

Анализ литературы выявил, что дисперсии  $\text{SiO}_2$  в среде полиэтиленгликолей практически не изучены, несмотря на перспективы использования таких систем в качестве полимерных электролитов [3] и при получении полимерных мембран для разделения жидкостей и газов [4].

Цель работы – изучение свойств дисперсий диоксида кремния в полиэтиленгликоле с  $M_n = 400 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$  (ПЭГ-400). Для выяснения характера взаимодействия ПЭГ-400 с  $\text{SiO}_2$  было проведено квантовохимическое моделирование и спектроскопические исследования дисперсии  $\text{SiO}_2$  в ПЭГ-400.

Актуальность работы обусловлена широким применением ПЭГ-400 в косметической и фармацевтической промышленности, а также в качестве порообразователя при получении полимерных мембран методом инверсии фаз [4].

Основное внимание исследователей уделено изучению адсорбции ПЭГ и полиэтиленоксидов (ПЭО) (с молекулярной массой 5–600 кДа [5–8]) на поверхности коллоидных частиц  $\text{SiO}_2$  из водного раствора. В [6] проведено моделирование комплекса аэросила с ПЭО (600 кДа) в водной среде. Свободная энергия сольватации ( $\Delta G_s$ ), а также структурные и электронные параметры кластеров  $\text{SiO}_2$  с адсорбированными фрагментами ПЭО были рассчитаны с использованием сольватационной модели SM5.42R/HF/6-31(d)//6-31G(d,p).

**Материалы и методы исследования.** Для получения дисперсий использовали пирогенный диоксид кремния гидрофильной марки А-300 (аэросил, диаметр частиц – 5–20 нм, удельная поверхность –  $300 \pm 30 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ) производства Государственного предприятия «Калушский опытно-экспериментальный завод Института химии поверхности Национальной академии наук Украины» (г. Калуш, Украина) и ПЭГ-400 (BASF). Для получения дисперсий  $\text{SiO}_2$  в ПЭГ-400 с концентрацией 0,5–12 % навеску  $\text{SiO}_2$  небольшими порциями вносили в рассчитанное количество ПЭГ-400 и интенсивно перемешивали при комнатной температуре.

Вязкость дисперсий аэросила в ПЭГ-400 ( $\eta$ ) определяли при помощи ротационного вискозиметра Brookfield DV III-Ultra при 25 °С. Записи ИК-спектров аэросила и дисперсий проводили при помощи ИК фурье-спектрометра Protege-460 (Nicolet).

Рассматривалась молекулярная модель аморфного аэросила, включающая 5 атомов кремния. Как известно, аэросил представляет собой аморфный тектосиликат, т. е. имеет полимерное строение, где каждый атом кислорода тетраэдра  $[\text{SiO}_4]$  связан с двумя атомами кремния соседних тетраэдров. Кластеры аэросила имеют плотноупакованную структуру и содержат силоксановые циклы, содержащие от 3 до 6 атомов Si [9]. Нами рассмотрена модель кластера аэросила с плоским шестичленным циклом, содержащим три атома кремния.

В качестве модели ПЭГ-400 была использована молекула диэтиленгликоля (ДЭГ). Расчеты выполнены методом функционала плотности (DFT) с использованием уровня теории B3LYP/6-31G(d) в программе GAMESS [10; 11]. Для визуализации и анализа результатов использовалась программа FASIO [12; 13].

**Результаты и их обсуждение.** На рис. 1 представлена структура, моделирующая взаимодействие кластера  $\text{SiO}_2$  с молекулой ДЭГ. Пунктиром показаны водородные связи между простым атомом кислорода эфирной группы ДЭГ и атомом водорода силанольной группы, а также между атомом кислорода концевой гидроксильной группы ДЭГ и атомом водорода силанольной группы. Из рис. 1 следует, что возможно также одновременное образование водородной связи между атомом водорода концевой гидроксильной группы ДЭГ и атомом кислорода силанольной группы на поверхности аэросила.

Рассчитанное среднее значение энергии водородной связи при взаимодействии  $\text{SiO}_2$ -ДЭГ составляет  $22 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , свободная энергия Гиббса и энтальпия процесса образования одной водородной связи составляют  $-3,2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  и  $-19,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  соответственно, что указывает на то, что процесс образования указанных водородных связей является термодинамически выгодным изотермическим процессом. Образование водородной связи сопровождается увеличением длины O-H связи концевой гидроксильной группы ДЭГ (с  $0,966$  до  $0,981 \text{ \AA}$ ,  $\Delta l = 0,015 \text{ \AA}$ ) и силанольной группы аэросила (с  $0,965$  до  $0,985 \text{ \AA}$ ,  $\Delta l = 0,020 \text{ \AA}$ ). При образовании водородной связи силанольной группы с атомом кислорода эфирной группы молекулы ДЭГ увеличение длины связи O-H силанольной группы составляет  $0,021 \text{ \AA}$ , что близко к результату, полученному в работе [6] –  $0,014 \text{ \AA}$ . Рассчитанное значение энергии водородной связи для комплекса аэросила с ПЭО (600 кДа) в газовой фазе в работе [6] составляет  $\sim 29 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , однако в водной среде это значение снижается до  $\sim 22 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Отмечается, что энергия взаимодействия аэросила и ПЭО достаточно высока даже в водной среде, поэтому молекулы ПЭО способны вытеснять молекулы воды, адсорбированные на поверхности аэросила [6].

На рис. 2 представлены ИК-спектры аэросила, ПЭГ-400 и дисперсии аэросила в ПЭГ-400.

В таблице представлены волновые числа колебаний ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) в ИК-спектрах аэросила, ПЭГ-400 и дисперсии аэросила в ПЭГ-400, сдвиг полос поглощения групп ПЭГ-400 и аэросила по отношению к дисперсии  $\text{SiO}_2$ -ПЭГ-400 ( $\Delta\nu_1$ ,  $\Delta\nu_2$ ), где

$$\begin{aligned}\Delta\nu_1 &= \nu(\text{OH}_{\text{ПЭГ-400}}) - \nu(\text{OH}_{\text{дисперсии}}), \\ \Delta\nu_2 &= \nu(\text{OH}_{\text{SiO}_2}) - \nu(\text{OH}_{\text{дисперсии}}).\end{aligned}$$

Как видно из данных таблицы, в дисперсии аэросила в ПЭГ-400 наблюдается существенный сдвиг полосы поглощения валентных колебаний OH-группы в область более низких частот относительно полос колебаний ПЭГ-400 и аэросила соответственно ( $\Delta\nu_1 = -48 \text{ см}^{-1}$ ,  $\Delta\nu_2 = -67 \text{ см}^{-1}$ ).

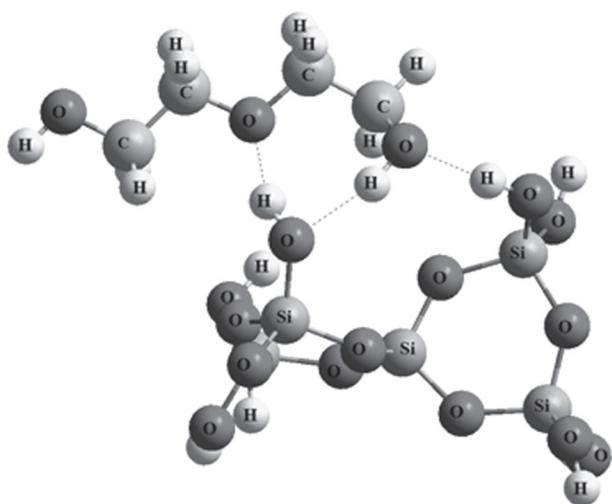


Рис. 1. Структура, моделирующая взаимодействие кластера  $\text{SiO}_2$  с молекулой ДЭГ

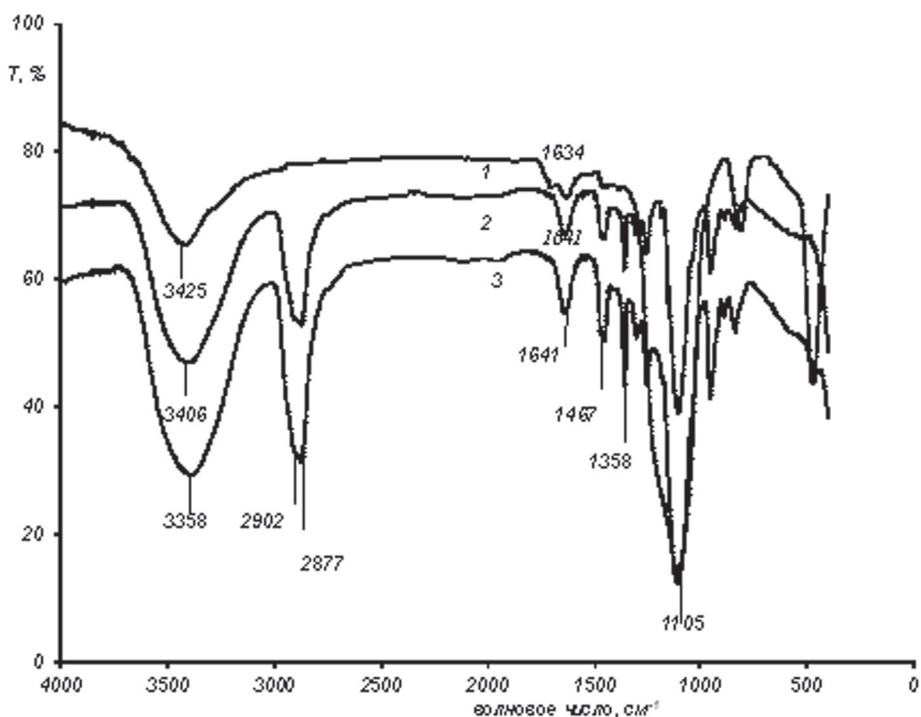


Рис. 2. ИК-спектры: 1 – аэросил, 2 – ПЭГ-400, 3 – дисперсия аэросила в ПЭГ-400 ( $c = 12\%$ )

**Волновые числа колебаний и сдвиг полос поглощения групп ПЭГ-400 и аэросила по отношению к дисперсии SiO<sub>2</sub>–ПЭГ-400**

Тип колебания	ПЭГ-400	Дисперсия SiO <sub>2</sub> в ПЭГ-400	SiO <sub>2</sub>	$\Delta\nu_1, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_2, \text{см}^{-1}$
Валентные колебания ОН-группы	3406	3358	3425	-48	-67
Деформационные колебания О–Н-групп воды	1641	1641	1634	–	–
Валентные колебания С–О–С-	1095	1105	–	–	–
Валентные колебания Si–O–Si		Сложное колебание, которое включает в себя валентные колебания С–О–С и Si–O–Si	1089	–	–

Данный сдвиг полос поглощения косвенно свидетельствует об образовании водородной связи между концевыми гидроксильными группами ПЭГ-400 и силанольными группами аэросила.

На рис. 3 представлена зависимость вязкости дисперсии аэросила в ПЭГ-400 от концентрации аэросила в полулогарифмических координатах. Как видно на рис. 3, зависимость логарифма вязкости дисперсий от концентрации SiO<sub>2</sub> удовлетворительно аппроксимируется двумя линейными зависимостями, угол наклона которых существенно различается. С ростом концентрации SiO<sub>2</sub> от 0,5 до 3 % наблюдается постепенное увеличение вязкости системы в 6 раз. Дальнейшее повышение концентрации диоксида кремния от 3 до 4 % приводит к увеличению вязкости дисперсий в 42 раза.

На рис. 4 представлены кривые течения дисперсий с различной концентрацией SiO<sub>2</sub>. Установлено, что дисперсии с концентрацией SiO<sub>2</sub> до 3 % характеризуются ньютоновским характером течения в диапазоне напряжений сдвига ( $\sigma$ ) 9,8–32 Н · м<sup>-2</sup>, что проявляется в зависимости вязкости от напряжения сдвига. Однако следует отметить, что для дисперсии с концентрацией SiO<sub>2</sub> 3 %

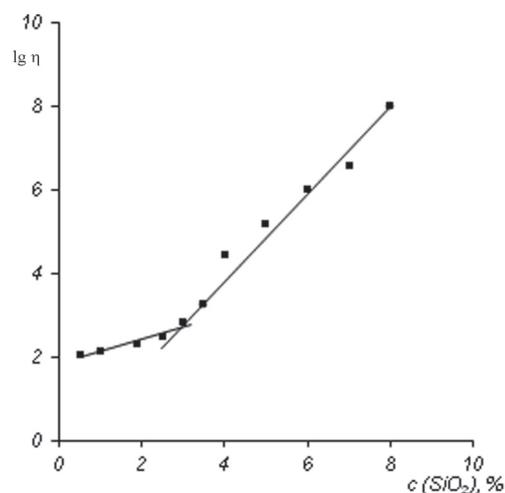


Рис. 3. Зависимость логарифма вязкости (при  $\sigma = 17 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$ ) дисперсии SiO<sub>2</sub> в ПЭГ-400 от концентрации SiO<sub>2</sub>

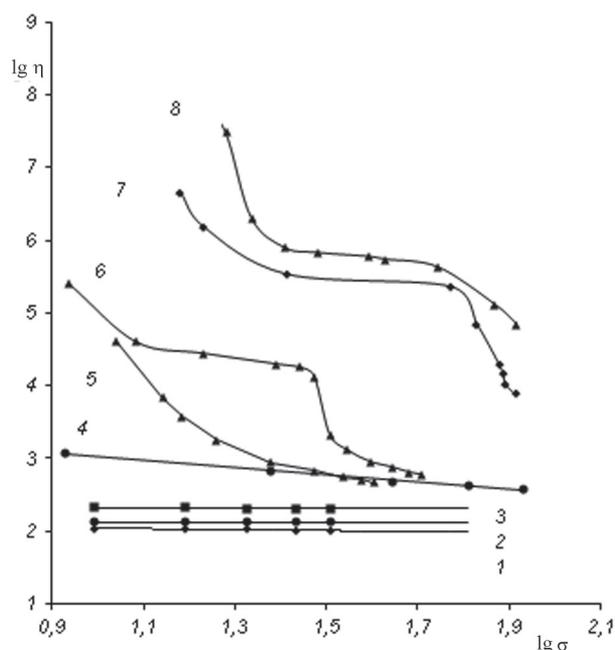


Рис. 4. Кривые течения дисперсий  $\text{SiO}_2$  в ПЭГ-400 различных концентраций: 1 – 0,5 %, 2 – 1 %, 3 – 2 %, 4 – 3 %, 5 – 3,5 %, 6 – 4 %, 7 – 5 %, 8 – 8 %

место золь–гель переход. Подтверждением указанных структурных изменений является установленный нами факт, что при повышении температуры до 44–45 °С дисперсии с концентрацией  $\text{SiO}_2$  до 4,5 % становятся мутными и наблюдается коагуляция  $\text{SiO}_2$ , а при более высокой концентрации  $\text{SiO}_2$  (5–12 %) коагуляция дисперсий происходит при 73–75 °С. Уменьшение агрегативной устойчивости зольей при нагревании обусловлено десорбцией ПЭГ-400 с поверхности частиц  $\text{SiO}_2$ , в то время как в случае геля трехмерная сетка зацеплений выполняет стабилизирующую функцию, и коагуляция происходит при более высокой температуре.

Показано, что в отличие от систем, рассмотренных в [1], которые представляют собой золи при концентрации аэросила 10 % в ПЭГ-300, в случае ПЭГ-400 наблюдается структурирование дисперсий при концентрации  $\text{SiO}_2$  свыше 3,5–4 %  $\text{SiO}_2$ , о чем свидетельствуют резкое увеличение их вязкости и изменение характера течения. Указанные различия в структуре дисперсий в нашем случае и в работе [1] обусловлены различиями в молекулярной массе ПЭГ и, следовательно, в относительной доли концевых гидроксильных групп, а также различиями в свойствах используемого аэросила: различная удельная площадь поверхности ( $200 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  [1] и  $300 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  соответственно), различная форма и размер частиц.

Таким образом, методом квантовохимического моделирования показана возможность образования водородной связи между силанольными группами аэросила и концевыми гидроксильными группами и атомом кислорода эфирной группы ПЭГ-400. Среднее значение энергии водородной связи хорошо согласуется с расчетными литературными данными [5], полученными для подобной системы. На основании изучения реологических свойств дисперсий  $\text{SiO}_2$  в ПЭГ-400 установлено, что дисперсии с концентрацией  $\text{SiO}_2$  0,5–3 % являются золями, а при повышении концентрации  $\text{SiO}_2$  имеет место золь–гель переход и структура дисперсий изменяется, что обуславливает различную устойчивость дисперсий к термокоагуляции в зависимости от концентрации.

## Литература

1. Raghavan S. R. et al. // Langmuir. 2000. Vol. 16. P. 7920–7930.
2. Jun Hou et al. // Langmuir. 2000. Vol. 16. P. 1066–1077.
3. Walls H. J. et al. // J. of Power Sources. 2000. Vol. 89. P. 156–162.
4. Zheng Q.-Zh., Wang P., Yang Y.-N. // J. Memb. Sci. 2006. Vol. 279. P. 230–237.

уменьшение вязкости при увеличении напряжения сдвига является более выраженным по сравнению с дисперсиями с более низкой концентрацией  $\text{SiO}_2$ . Дисперсии с концентрацией аэросила 3,5–8 % являются неньютоновскими жидкостями в диапазоне напряжений сдвига 8–85  $\text{Н} \cdot \text{м}^{-2}$ , о чем свидетельствует резкое уменьшение их вязкости при увеличении напряжения сдвига.

Для систем с концентрацией диоксида кремния 3,5–8 % (рис. 4) область наибольшей ньютоновской вязкости отсутствует, вязкость дисперсий начинает уменьшаться при увеличении напряжения сдвига. Наблюдаемая зависимость вязкости дисперсий от напряжения сдвига свидетельствует о формировании трехмерной сетки в объеме образца из-за образования связей между отдельными частицами аэросила [1]. На основании концентрационной зависимости вязкости и реологических свойств дисперсий можно сделать вывод, что дисперсии  $\text{SiO}_2$  в ПЭГ-400 с концентрацией 0,5–3 % являются золями, а при повышении концентрации  $\text{SiO}_2$  имеет

5. Kawaguchi M., Yamamoto T., Kato T. // J. Colloid Interface Sci. 2001. Vol. 241. P. 293–295.
6. Voronin E. F. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2004. Vol. 279. P. 326–340.
7. Esumi K., Iitaka M., Koide Y. // J. Colloid Interface Sci. 1998. Vol. 208. P. 178–182.
8. Wisniewska M., Szewczuk-Karpisz K., Ostolska I. // Fluid Phase Equilibria. 2013. Vol. 360. P. 10–15.
9. Khavryuchenko D., Sheka E. F. // J. of Structural Chemistry. 1994. Vol. 35, N 3. P. 291–298.
10. Schmidt M. W. et al. // J. Comp. Chem. 1993. Vol. 14. P. 1347–1363.
11. Немухин А. В., Григоренко Б. Л., Грановский А. А. // Вестн. Моск. гос. ун-та. Химия. 2004. Т. 45. С. 75–102.
12. Suenaga M. // J. of Computer Chemistry, Japan. 2005. Vol. 4, N 1. P. 25–32.
13. Suenaga M. // J. of Computer Chemistry, Japan. 2008. Vol. 7, N 1. P. 33–53.

*T. V. PLISKO, A. V. BILDYUKEVICH, V. M. ZELENKOVSKY*

sumire-san@tut.by

## **STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE DISPERSIONS OF SILICA IN POLYETHYLENE GLYCOL-400**

### **Summary**

The possibility of hydrogen bond formation between the silanol group and the oxygen atom of the ether group or the terminal hydroxyl group of polyethylene glycol ( $M_n = 400 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , PEG-400) in the silica (aerosil) dispersions in PEG-400 was proved by quantum chemical simulation and IR-spectroscopy. The silica dispersions in PEG-400 over the concentration range of 0.5–3 % were found to be sols, but with increasing the silica concentration the sol–gel transition was shown to occur that yields different thermocoagulation stability of the dispersions depending on the silica concentration.