

# СТРУКТУРНО-АДСОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПИРОГЕННЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ КРЕМНЕЗЕМА, АЛЮМО- И ТИТАНОКРЕМНЕЗЕМОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИВИНИЛОВЫМ СПИРТОМ И ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ

В.И. Зарко<sup>1</sup>, Л.С. Андрийко<sup>1</sup>, В.М. Гунько<sup>1</sup>,  
М.Л. Малышева<sup>2</sup>, А.А. Гацкий<sup>3</sup>, И.И. Геращенко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии поверхности НАН Украины, ул. Ген. Наумова, 17, 03680 Киев-164,  
E-mail: vzarko@i.com.ua

<sup>2</sup>Национальный университет им. Т. Шевченко, г. Киев, ул. Владимирская, 64

<sup>3</sup>Винницкий государственный медицинский университет им. П.И. Пирогова, г. Винница

*Методом вискозиметрии исследована адсорбция полимеров (поливинилового спирта, полиэтиленгликоля) на поверхности пирогенных кремнезема, алюмо- и титано-кремнеземов. С помощью ИК спектроскопии обнаружено, что при монослойном покрытии поверхности пирогенных наноксидов ПВС значительная часть гидроксильных групп не взаимодействует с полимером, в то время как монослой ПЭГ возмущает все ОН-группы поверхности.*

*Исследования водных суспензий наноксидов методом термостимулированной деполяризации показывают, что модифицирование поверхности оксидов полимерами изменяет условия кластерообразования молекул воды на границе раздела фаз поверхность оксида – вода, причем определяющими факторами являются природа активных центров поверхности оксидов и функциональные группы модификатора.*

*С помощью адсорбционного метода и потенциометрического титрования исследовано влияние модифицирования на адсорбцию ионов тяжелых металлов. Обнаружено, что покрытие поверхности пирогенных оксидов монослоем полимера увеличивает адсорбцию ионов металлов при  $pH < 7$ . В области  $pH > 7$  ПВС, адсорбированный на кремнеземе, незначительно увеличивает адсорбцию ионов  $Cd(II)$ , в то время как ПЭГ приводит к противоположному результату, поскольку имеет только электроно-донорные функциональные группы (С-О-С), в отличие от ПВС, имеющего группы с электроно-донорными и протонно-донорными свойствами.*

*Adsorption of linear polymers (poly(vinyl)alcohol (PVA), poly(ethylene)glycol (PEG)) onto surface of fumed oxides was measured by viscosimetric method. According to the IR spectroscopy data, a portion of surface hydroxyls does not interact with polymer molecules at monolayer coverage with PVA while PEG monolayer disturbs all the free surface hydroxyls.*

*Thermostimulated depolarization current study of aqueous suspensions of nanooxides showed that modification of oxide surfaces with polymers changes conditions of water clustering at the oxide-water interface. The nature of both surface active sites and modifier functionalities is determinative factors of the adsorption.*

*The modification effect on the adsorption of heavy metal ions was studied by using adsorption and potentiometric titration methods. The polymer monolayer coverage of fumed oxides enhances the adsorption of metal ions at  $pH < 7$ . At  $pH > 7$  PVA adsorbed on silica*

*does not enhances the Cu(II) adsorption while adsorbed PEG leads to the opposite result because it has the electron donor functionalities (C-O-C) only, in contrast to PVA having COH groups with both electron-donor and proton-donor properties.*

## **I. Введение**

Нанокompозитные и гибридные материалы на основе дисперсных оксидов и полимеров перспективны и интересны как с теоретической, так и с практической точек зрения - для медицины, биотехнологии и промышленности [1, 2]. Имобилизация водорастворимых полимеров (напр., поливинилового спирта (ПВС), полиэтиленгликоля (ПЭГ) и т. п.) на поверхности пирогенных оксидов из жидкой среды может привести к значительному уменьшению дисперсности и удельной поверхности [3-7]. Это явление скорее негативное, поскольку ведет к уменьшению их адсорбционной емкости и ухудшению некоторых других характеристик. Простое перемешивание сухих порошков оксида и полимера не приводит к эффективному распределению молекул полимера на поверхности наночастиц [5, 6]. Использование неполярных растворителей, которые могли бы способствовать этому распределению, имеет свои недостатки, так как выделение этих органических соединений при незначительном нагревании может быть неполным, а нагревание при высоких температурах нежелательно вследствие негативного влияния на характеристики материала. Поэтому разработка методов создания нанокompозитов и гибридных материалов из высокодисперсных оксидов и полимеров без потерь их характерных особенностей очень важна.

Преыдушие исследования взаимодействия поливинилпирролидона и поли-этиленоксида (которые имеют сильные электронодонорные группы, но не имеют протонодонорных групп) с поверхностью высокодисперсного кремнезема [5, 6] показали, что отсутствие сильных межмолекулярных связей между молекулами полимера и наличие сильных связей между полимером и поверхностью создает условия относительно легкого распределения полимерных молекул в виде монослоя на поверхности оксида без образования значительного количества петель и хвостов. Однако особенности распределения сильно зависят от молекулярной массы полимера. Было интересно сравнить характер распределения и особенности структуры полимера в поверхностном слое, если молекулы имеют не только электронодонорные, но и протонодонорные группы при сопоставимых молекулярных массах. С этой целью в исследованиях использовали поливиниловый спирт (ПВС) и полиэтиленгликоль (ПЭГ) с молекулярной массой 43 и 35 кДа, соответственно. Такая масса не настолько велика, чтобы создавать значительные препятствия при распределении молекул на поверхности оксида, но она достаточно велика для создания многочисленных связей с наночастицами оксидов, что может положительно влиять на соответствующие характеристики получаемого материала. Кроме того, было важно исследовать влияние природы поверхности (наличие кислотных и основных центров различной силы) на характер взаимодействия полимер-наночастица. Поэтому мы изучили взаимодействие ПВС и ПЭГ не только с пирогенным кремнеземом, но и с пирогенными алюмо- и титанокремнеземами с различными концентрациями второго оксида.

## **II. Модифицирование поверхности наноксидов поливиниловым спиртом и полиэтиленгликолем**

*2.1. Модифицирование поверхности наноксидов поливиниловым спиртом.* Исследовали взаимодействие высокодисперсных кремнезема (ВДК) марки А-300 (удельная поверхность 230 м<sup>2</sup>/г), алюмокремнезёмов АК1, АК3, АК8 (содержащих 1, 3 и 8% аморфного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при S<sub>уд</sub> = 207, 188 и 308 м<sup>2</sup>/г, соответственно) и титанокремнезёмов ТК2, ТК9 и ТК20 (содержащих 2, 9 и 20% диоксида титана при S<sub>уд</sub> = 77, 188 и 86 м<sup>2</sup>/г, соответ-

ственно), синтезированных на Калушском заводе Института химии поверхности НАН Украины, с поливиниловым спиртом (ПВС, молекулярная масса 43 кДа).

Из адсорбционных данных, полученных с помощью метода вискозиметрии, было определено, что изотермы адсорбции ПВС на поверхности всех исследуемых образцов имеют вид изотерм Ленгмюра (рис. 1-3) и в координатах  $C/A - C$  (где  $C$  – равновесная концентрация,  $A$  – величина максимальной адсорбции) приводятся к линейному виду. Это дало возможность определить величину емкости монослоя полимера на поверхности образцов (см. табл. 1).

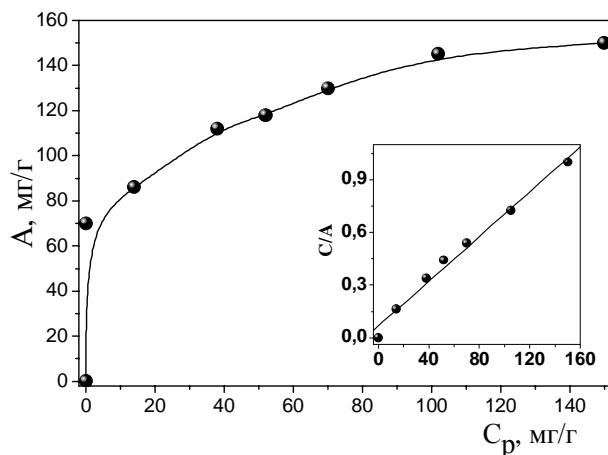


Рис. 1. Изотерма адсорбции ПВС на поверхности А-300.

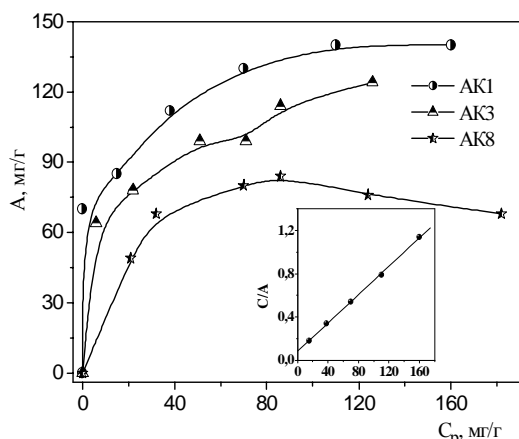


Рис. 2. Изотермы адсорбции ПВС на поверхности АК1, АК3 и АК8.

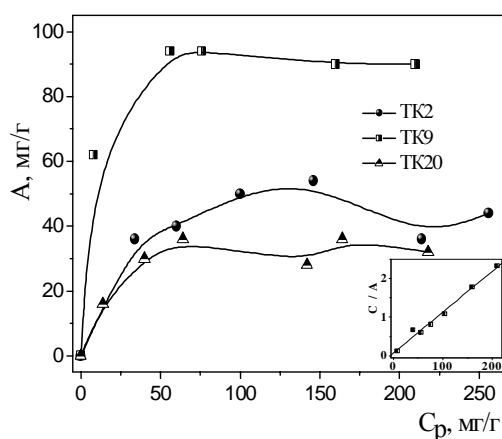


Рис. 3. Изотермы адсорбции ПВС на поверхности ТК2, ТК9 и ТК20.

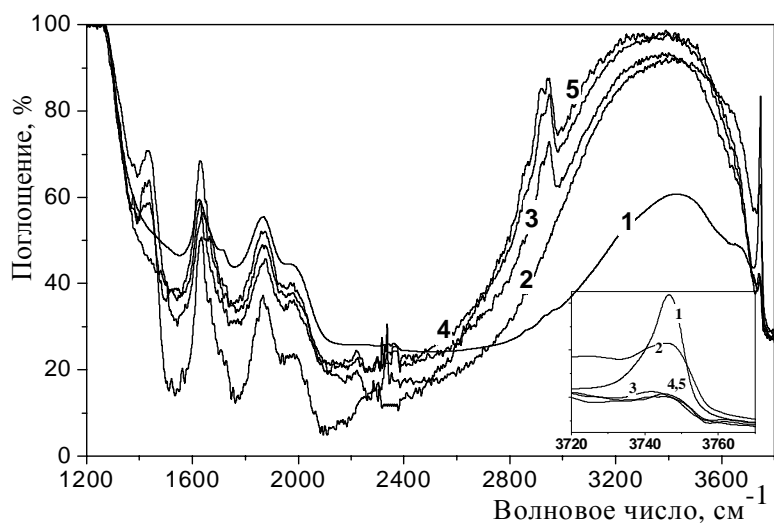
Метод ИК-спектроскопии позволяет определить степень покрытия поверхности пирогенного кремнезема высокомолекулярными соединениями. При этом в ИК-спектрах (рис. 4-6) при увеличении концентрации полимера наблюдается снижение интенсивности полосы поглощения свободных гидроксильных групп ( $3750 \text{ см}^{-1}$ ). Поскольку силанольные группы почти равномерно распределены на поверхности ВДК, степень возмущения можно легко определить из соотношения оптических плотностей полосы  $3750 \text{ см}^{-1}$  до и после адсорбции ( $D_0$  и  $D$ , соответственно), используя формулу:

$$\Theta = 1 - D/D_0,$$

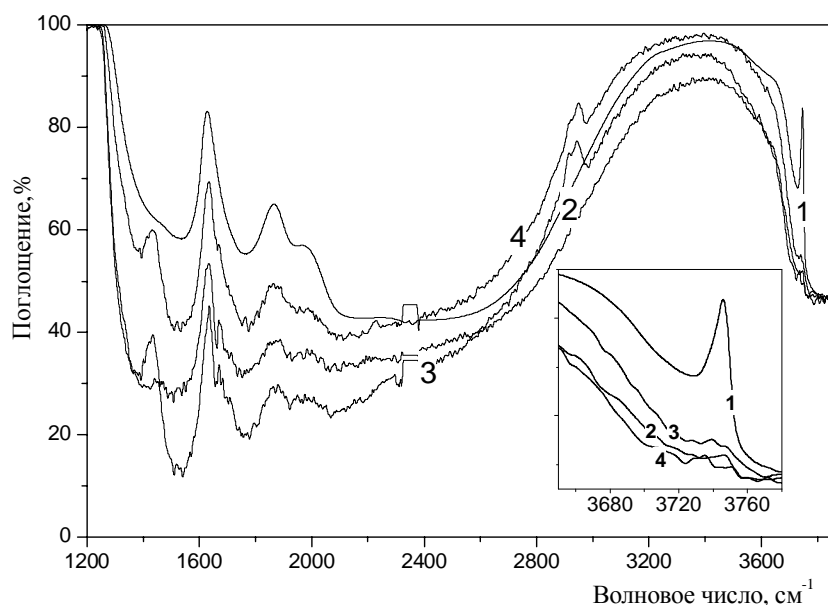
где  $D = \lg I_0/I$ ;  $I_0$  и  $I$  интенсивности ИК – излучения соответственно „базовой линии” и в максимуме полосы  $3750 \text{ см}^{-1}$ .

Как видно из табл. 1 и рис. 7, монослойное покрытие поливиниловым спиртом поверхности каждого из исследуемых образцов не приводит к полному возмущению всех

свободных гидроксильных групп. Значительная их часть не принимает участия во взаимодействии с полимером.



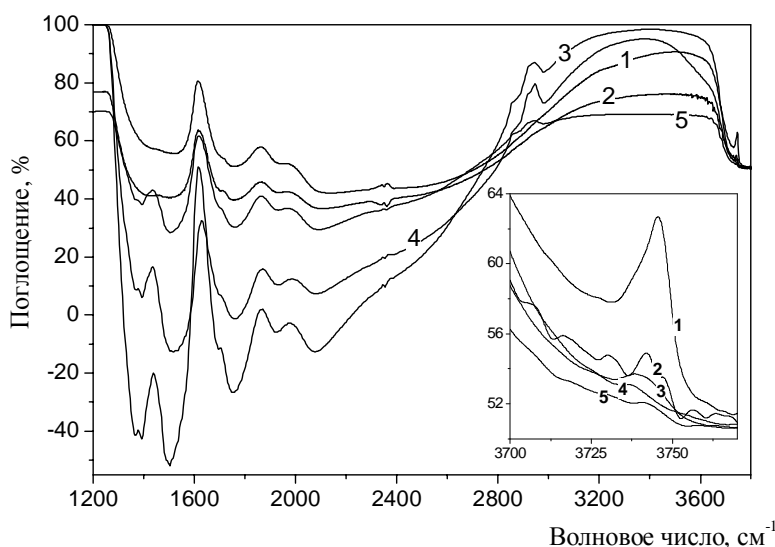
**Рис. 4.** ИК-спектры: 1 - исходный А-300; 2 - А-300+H<sub>2</sub>O; 3 - А-300+86 мг/г, 4 - А-300+118 мг/г, 5 - А-300+150 мг/г ПВС, нанесенного на поверхность при равновесной адсорбции.



**Рис. 5.** ИК-спектры: 1 - исходный АК1, 2 - АК1 после контакта с водой, 3 - АК1 + 112мг/г ПВС, 4 - АК1+140мг/г ПВС, нанесенного на поверхность при равновесной адсорбции.

Исходя из величины монослоя ПВС на поверхности кремнезема (150 мг/г) и молекулярной массы одного звена молекулы ПВС (42), можно рассчитать количество элементарных звеньев, приходящихся на одну ОН-группу поверхности. Так как молекула ПВС (43 кДа) состоит из приблизительно 1000 звеньев, а концентрация ПВС в монослое равна 3,6 ммоль/г, то при ее адсорбции на кремнеземе (который содержит 0,6 ммоль/г свободных ОН-групп), очевидно, образуется большое количество петель и хвостов, оставляя невозмущенными 25% ОН-группы поверхности. Расчеты показывают, что на одну гидроксильную группу поверхности ВДК приходится около шести элементарных звеньев

полимера. Исходя из этого, мы предлагаем следующую схему (1) взаимодействия ПВС с поверхностью пирогенного кремнезема.

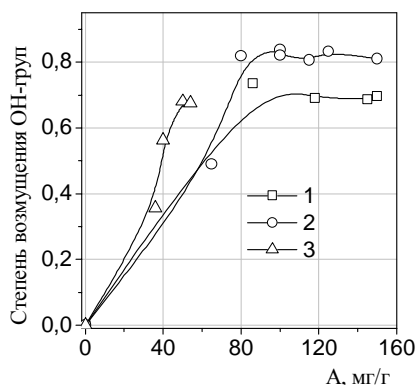


**Рис. 6.** ИК-спектры: 1 - исходный ТК2, 2 - ТК2 после контакта с водой, 3 - ТК2 + 36мг/г ПВС, 4 - ТК2+50мг/г, 5 - ТК2+55мг/г ПВС, нанесенного на поверхность при равновесной адсорбции.

**Таблица 1.** Характеристики исследуемых образцов при адсорбции поливинилового спирта

Образец	Содержание		$S_{уд},$ м <sup>2</sup> /г	$A_{макс}$ (ПВС)		Степень возмущения $\Phi, \%$
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % масс.	TiO <sub>2</sub> , % масс.		мг/г	мг/м <sup>2</sup>	
SiO <sub>2</sub>	-	-	230	150	0.65	75
AK1	1	-	207	160	0.77	75
AK3	3	-	188	140	0.74	85
AK8	8	-	308	100	0.33	80
TK2	-	2	77	40	0.52	70
TK9	-	9	188	90	0.48	90
TK20	-	20	86	38	0.44	95

На рис. 7 приведена зависимость степени возмущения гидроксильных групп кремнезема, АК3 и ТК2 от количества адсорбированного ПВС из водного раствора.



**Рис. 7.** Степень возмущения ОН-групп поверхности А-300(1), АК3(2) и ТК2(3) от количества адсорбированного ПВС из водного раствора.

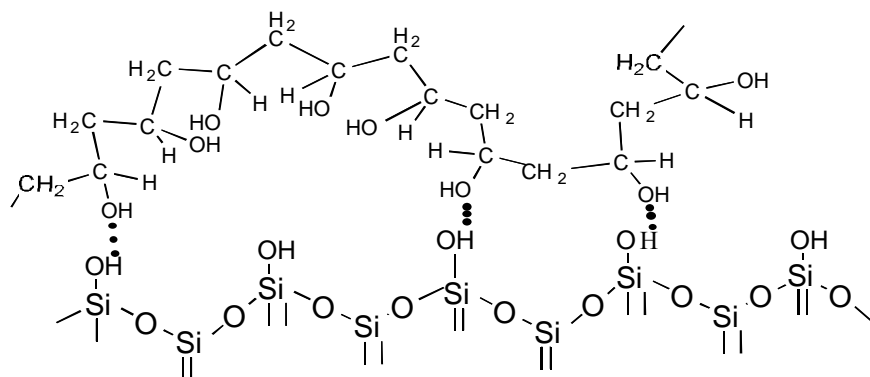


Схема 1

2.2. Модифицирование поверхности наноксидов полиэтиленгликолем. Исследование адсорбции полиэтиленгликоля было выполнено на тех же образцах, что и в случае ПВС, методом вискозиметрии. Полученные изотермы имеют вид изотерм Ленгмюра (рис. 8-10), из которых была рассчитана емкость монослоя полимера для каждого образца (см. табл. 2).

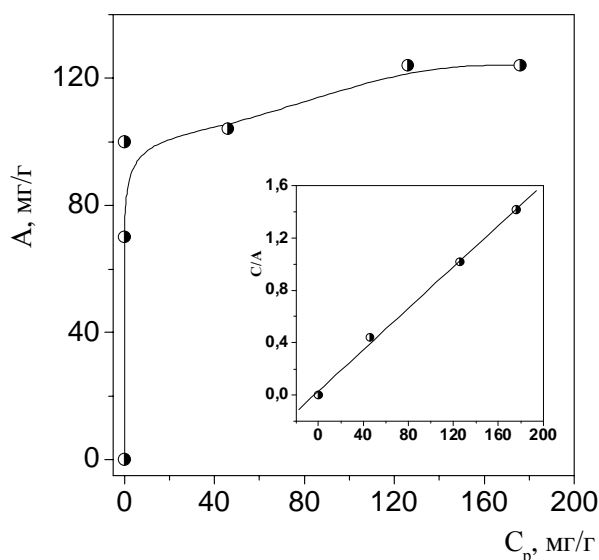


Рис. 8. Изотерма адсорбции ПЭГ на А-300.

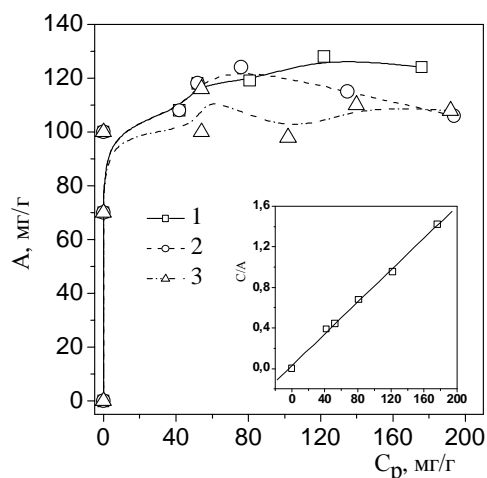


Рис. 9. Изотермы адсорбции ПЭГ на поверхности АК1(1), АК3(2) и АК8(3).

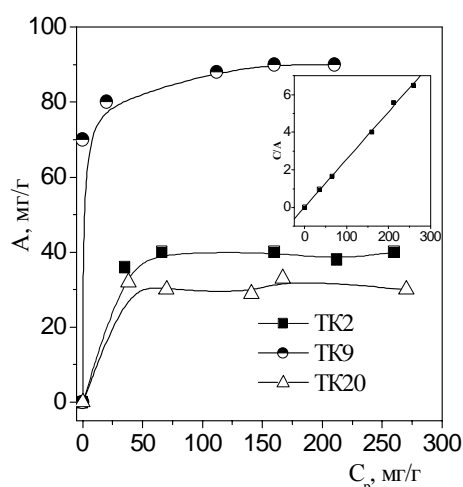
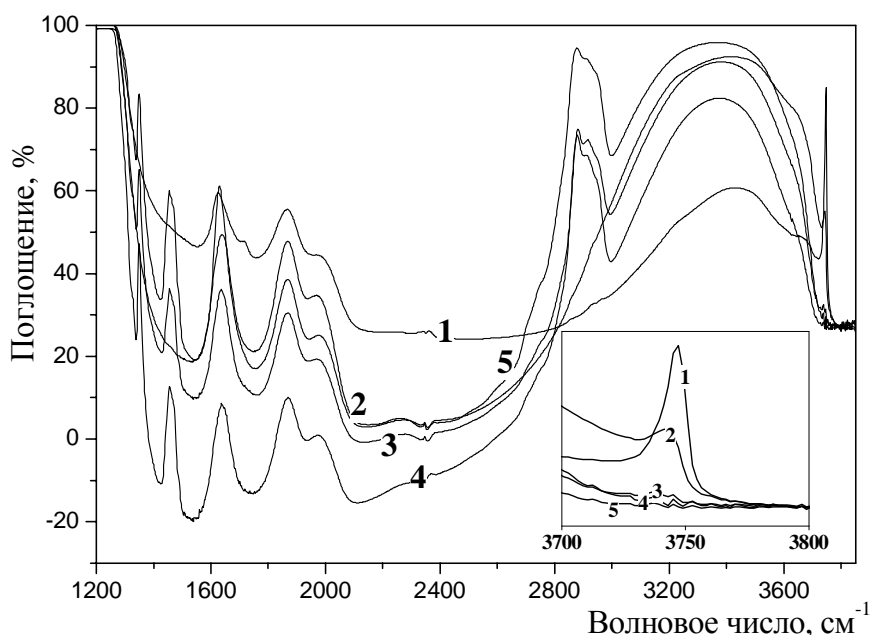
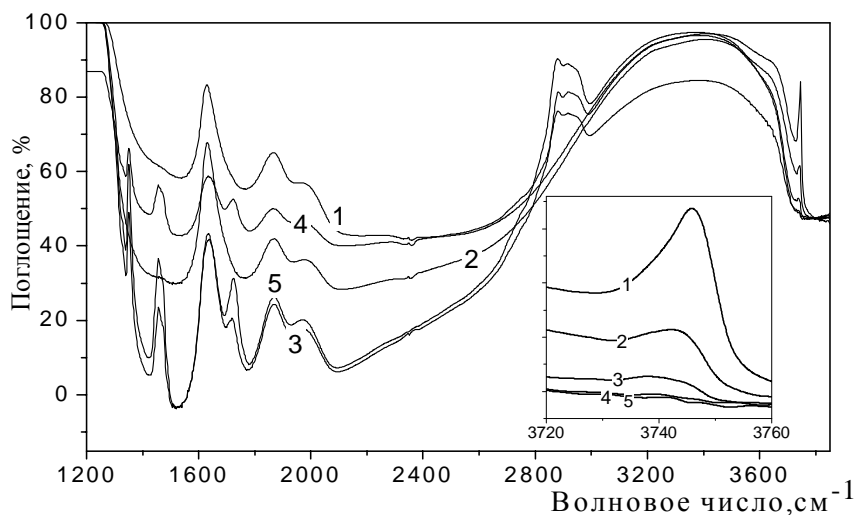


Рис. 10. Изотермы адсорбции ПЭГ на ТК2, ТК9 и ТК20.

Однако ИК–спектральные исследования показывают, что, в отличие от ПВС, многослойное покрытие поверхности наноксидов полиэтиленгликолем вызывает полное возмущение свободных силанольных групп для всех исследованных наноксидов (см. рис. 11-13).



**Рис. 11.** ИК-спектры: 1 - исходный А-300, 2 - А-300 после контакта с водой, 3 - А-300+70 мг/г, 4 - А-300+100 мг/г, 5 - А-300+125 мг/г ПЭГ, нанесенного на поверхность при равновесной адсорбции.

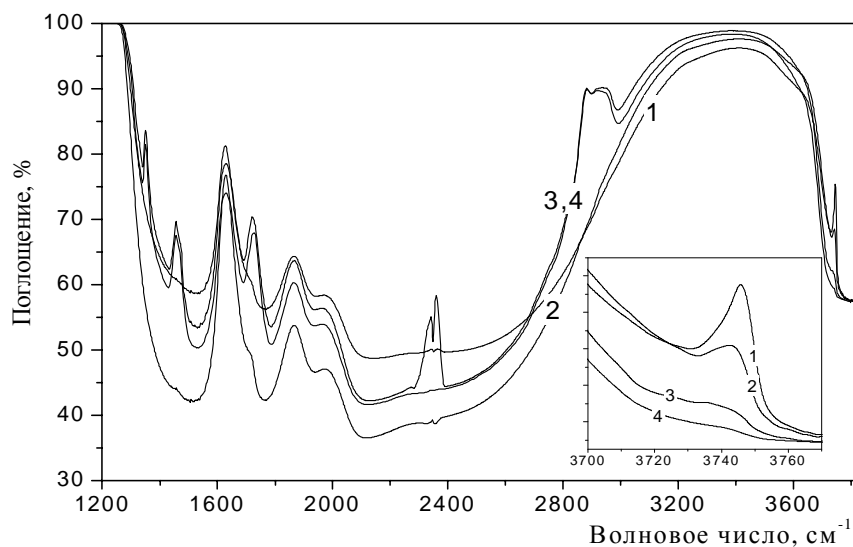


**Рис. 12.** ИК-спектры: 1 - исходный АК1, 2 - АК1 после контакта с водой, 3 - АК1+70 мг/г, 4 - АК1+100 мг/г, 5) АК1+110 мг/г ПЭГ, нанесенного на поверхность при равновесной адсорбции.

На рис. 14 приведена зависимость степени возмущения ОН–групп поверхности для А-300, АК1 и ТК9.

Учитывая степень возмущения ОН-групп и молекулярную массу одного звена молекулы ПЭГ (44), было также рассчитано число элементарных звеньев ПЭГ, приходящихся на одну гидроксильную группу поверхности ВДК, которое оказалось равно пяти.

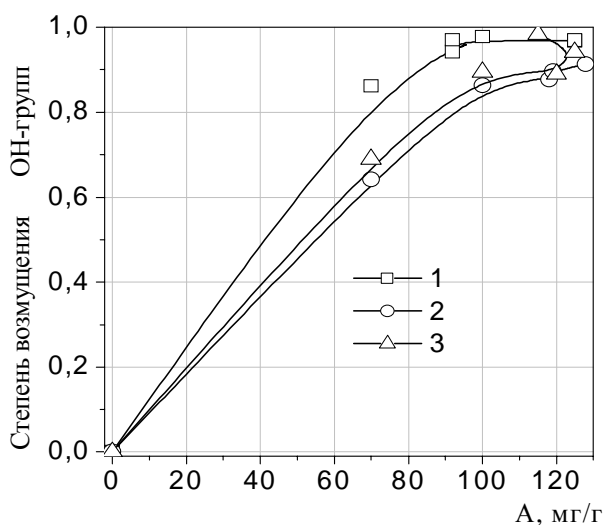
Взаимодействие полимера с поверхностью кремнезема можно представить следующим образом (схема 2).



**Рис. 13.** ИК-спектры: 1 - исходный ТК9, 2 - ТК9 после контакта с водой, 3 - ТК9+70 мг/г, 4 - ТК9+80 мг/г ПЕГ, нанесенного на поверхность при равновесной адсорбции.

**Таблица 2.** Характеристики исследуемых образцов при адсорбции полиэтиленгликоля

Образец	Содержание		$S_{\text{пит.}}$ $\text{м}^2/\text{г}$	$A_{\text{макс}}$ (ПЭГ)		Степень возмущения $\Phi$ , %
	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , % вес.	$\text{TiO}_2$ , % вес.		мг/г	мг/м <sup>2</sup>	
SiO <sub>2</sub>	-	-	230	125	0,50	100
AK1	1	-	207	125	0,60	90
AK3	3	-	188	110	0,59	100
AK8	8	-	308	113	0,37	90
TK2	-	2	77	40	0,52	100
TK9	-	9	188	82	0,44	100
TK20	-	20	86	30	0,35	90



**Рис. 14.** Зависимость степени возмущения ОН-групп поверхности А-300(1), АК1(2) и ТК9(3) от количества адсорбированного ПЕГ.



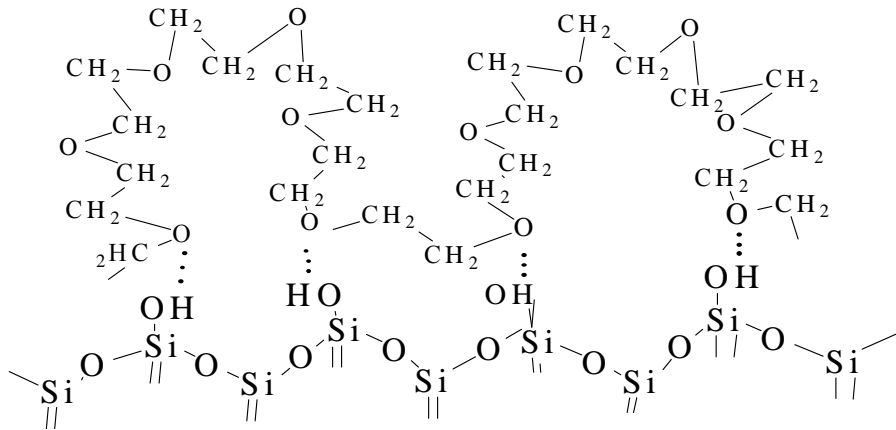


Схема 2

### Ш. Влияние природы активных центров поверхности нанооксидных систем на состояние воды на межфазной границе вода–оксид

Метод термостимулированной деполяризации (ТСД) широко используют для исследований электрофизических явлений в полимерах, полупроводниках и диэлектриках. Он имеет высокую информативность вместе с простой технической реализацией, а также обработкой экспериментальных данных; метод детально описан в работах [7, 8].

Таблетки (диаметр 30 мм, толщина около 1 мм) замороженных суспензий ( $C = 1\%$  мас.) исходных оксидов и модифицированных полимерами в количестве моно слоя ( $C = 1\%$  мас. и  $C_{\text{ПВС(ПЭГ)}} = 5\%$  масс. для индивидуального раствора полимера) поляризовали в электростатическом поле при  $F \sim 2 \times 10^5$  В/м и 260 К. Затем их охлаждали до 100 К в приложенном электростатическом поле. По достижению 100 К поле снималось и проводился линейный нагрев образца без поля до 265 К со скоростью нагрева  $\beta = 0,05$  град/с. Ток, который возникает за счет деполяризации, регистрировали в диапазоне  $10^{-15}$ – $10^{-7}$  А. Средние погрешности составляли для тока  $\delta_I = \pm 5\%$ , температуры  $\delta_T = \pm 2$  К и скорости нагрева  $\delta_\beta = \pm 5\%$ . Энергию активации деполяризации  $E_a$  (которая обусловлена переориентацией диполей) можно рассчитать из уравнения для суммарного тока ( $I_\Sigma$ )

$$I_\Sigma(T) = S_{el} P_0 \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} \sum_{i=1}^N w_0^i \exp \left\{ -\frac{E_a}{k_B T} - \frac{w_0^i k_B T^3}{E_a \beta} \exp \left( -\frac{E_a}{k_B T} \right) + \frac{w_0^i k_B T_0^3}{E_a \beta} \exp \left( -\frac{E_a}{k_B T_0} \right) \right\} f(E_a) dE_a, \quad (4)$$

где  $w_0^i = \frac{\beta}{k_B T_i^3} (E_a + k_B T_i) \exp \left( \frac{E_a}{k_B T_i} \right)$ ,  $S_{el}$  – поверхность электродов,  $P_0$  – поляризация при замораживании,  $k_B$  – константа Больцмана,  $T_0$  – начальная температура и  $T_i$  – температура  $i$ -го ТСД максимума. Это уравнение решали с помощью метода регуляризации.

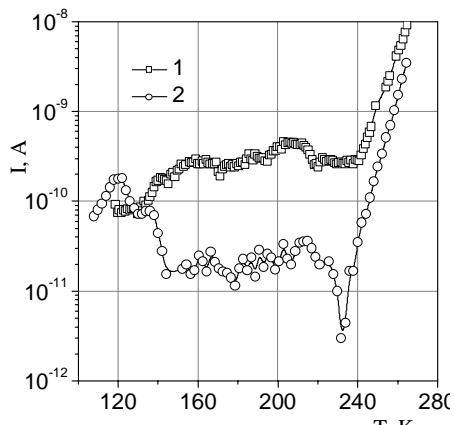
**3.1. Влияние второй фазы.** Интерпретация данных, полученных методом ТСД, основывается на том, что энергия релаксации диполей воды зависит от ее структуры – количества и силы водородных связей, которые приходятся на одну молекулу в кластере воды и от строения кластера, поскольку релаксация затрагивает коллективные вращательные моды. В ТСД-спектрах наблюдаются характерные пики, соответствующие определенным структурам кластеров воды.

Каждая молекула воды в идеальном льду находится в окружении 4 других молекул, с которыми она образует водородные связи. В случае граничной или обычной аморфной воды, окружение молекулы воды может существенно отличаться от того, которое характерно для льда, и координационное число ближайших соседей изменяется от 1 (в димерах) до 5 (плотная вода). Это влияет на релаксационные характеристики, наблю-

даемые методом ТСД. В зависимости от того, как два протона молекулы воды размещены по отношению к четырем соседним молекулам, центральная молекула может занимать шесть различных положений. При накладывании электростатического поля соседние диполи не могут ориентироваться независимо друг от друга. Для того, чтобы водородные связи сохранились, повороты диполей должны иметь коллективный характер. Пики ТСД-спектра можно отнести к кластерам воды, которые характеризуются средним количеством и энергией водородных связей, что в целом зависит от строения этих кластеров.

На рис. 15 представлен ТСД-спектр дистиллированной воды и 1% суспензии пирогенного кремнезема. Объемная вода имеет на одну молекулу четыре водородных связи. Но при температурах 95–265 К она находится в твердом состоянии, в котором вследствие особенностей замерзания существует значительное количество центров кристаллизации, и на границе кристаллов льда структура воды нарушается и может иметь меньше 4 водородных связей на одну молекулу. Энергии активации релаксации диполей воды изменяется пропорционально количеству водородных связей молекулы ( $n$ ) и в среднем составляет  $E_a = 40, 30, 20$  и  $10$  кДж/моль при  $n = 4, 3, 2$  и  $1$ , соответственно.

Для исходной дистиллированной воды характерно наличие кластеров воды с  $n = 4, 3$  и  $2$ . В присутствии пирогенного кремнезема ТСД – спектр существенно изменяется (рис. 15, кривая 2). Твердая фаза создает некоторую структуру в суспензии, которая пространственно ограничивает кластеры воды с малым числом Н-связей. Их энергия активации равна 12 кДж/моль (ТСД максимум при  $T=120$  К). Кроме того, частицы ВДК полностью деструктурируют большие кластеры (супердомены, по классификации Чап-лина) воды с  $E_a > 40$  кДж/моль.

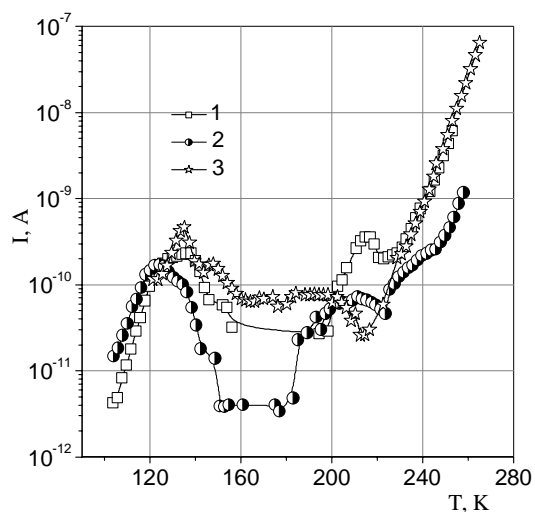


**Рис. 15.** ТСД-спектр дистиллированной воды(1) и 1% суспензии А-300(2).

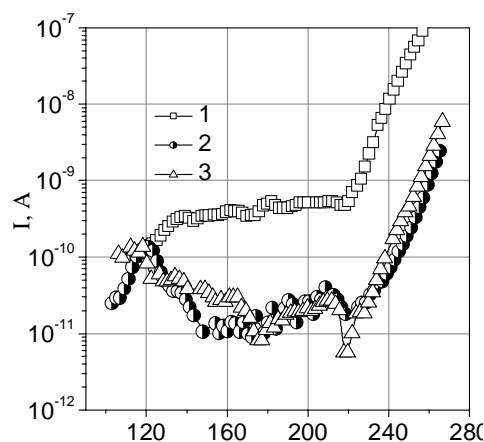
Изменение природы активных центров поверхности, например, при использовании смешанных пирогенных оксидов  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (АК) или  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  (ТК), существенно влияет на межфазные процессы благодаря тому, что их активные центры могут формировать водородные связи, более сильные, чем  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$  группы, а также диссоциировать, что приведет к изменению структуры двойного электрического слоя (ДЭС) и смещению точки нулевого заряда.

Проявление дипольной релаксации молекул воды при низких температурах ( $T < 160$  К) имеет более сложный характер для АК (рис. 16), чем для А-300, вследствие более сложной структуры поверхности  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  по сравнению с кремнеземом [9-11]. Более сильная агрегация первичных частиц АК по сравнению с А-300, а также уменьшение удельной поверхности приводят к снижению интенсивности ТСД-спектров АК относительно А-300. Кроме того, протонная проводимость в суспензиях АК начинается

при более высоких температурах ( $T \approx 240$  К), чем в суспензиях кремнезема ( $T \approx 220$  К), что обусловлено структурными особенностями оксидов (основные центры АК могут быть ловушками для протонов).



**Рис. 16.** ТСД-спектры 1% суспензий исходных алюмокремнезёмов АК1(1), АК3(2) и АК8(3).

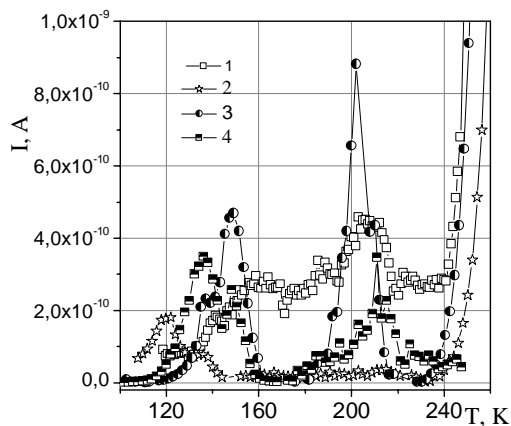


**Рис. 17.** ТСД-спектры 1% суспензий исходных титанокремнезёмов: ТК2 (1), ТК9 (2) и ТК20 (3).

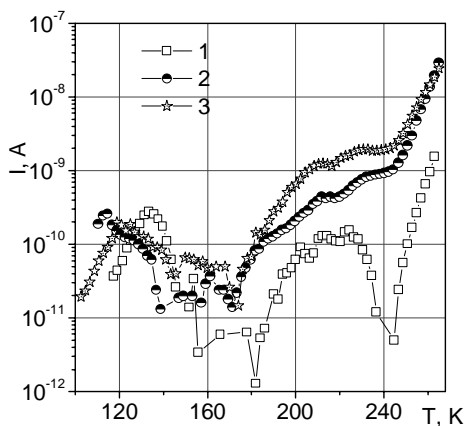
Появление на поверхности алюмокремнезёмов кислых брэнстедовских  $\equiv\text{Si-O(H)-Al}\equiv$  мостиков способствует образованию кластеров воды с числом водородных связей, близким к 4. Проявление таких кластеров воды наблюдается на границе раздела фаз АК1 – вода (АК1, рис. 16). На рис. 17 приведены ТСД-спектры 1% водных суспензий пирогенных ТК2, ТК9 и ТК20. Из полученных данных видно, что появление на поверхности ТК2, ТК9 и ТК20 кислых титансилоксановых мостиков ( $\equiv\text{Si-O(H)-Ti}\equiv$ ) не вызывает существенных изменений кластерообразования молекул воды на межфазной границе ТК–вода, по сравнению с межфазной границей кремнезём – вода (рис. 17).

*3.2. Влияние ПВС на кластерообразование молекул воды.* Адсорбционное модифицирование поверхности пирогенных оксидов приводит к изменениям условий кластерообразования молекул воды на межфазной границе поверхность оксида – вода, причем, как видно из ТСД-спектров, определяющим фактором являются функциональные группы модификатора (рис. 18-22). Наиболее интересным является различное влияние на кластерообразование воды на границе раздела фаз ПВС и ПЭГ, которые по-разному структурируют граничную воду, что отражается в низкотемпературной области ТСД-спектров (рис. 18-22;  $100 < T < 160$  К).

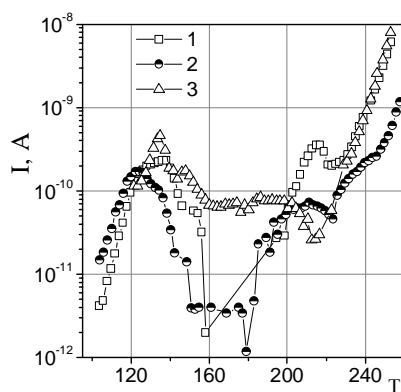
Модифицирование поверхности смешанных оксидов АК и ТК поливиниловым спиртом в количестве монослоя по-разному влияет на величину  $E_a$  исходных и модифицированных АК и ТК (рис. 19, 20). Так, модифицирование поверхности ТК с помощью ПВС приводит к увеличению  $E_a$  при концентрациях  $\text{TiO}_2$  в ТК меньше 20% мас. (рис. 21, а). Наоборот, модифицирование поверхности АК ПВС приводит к уменьшению  $E_a$  (рис. 21, б). Это может быть обусловлено коагуляцией частиц ТК, модифицированных ПВС, что приводит к уменьшению подвижности протонов. Адсорбированный полимер блокирует ловушки протонов на АК ( $E_a$  уменьшается) и блокирует брэнстедовские центры на ТК ( $E_a$  растёт).



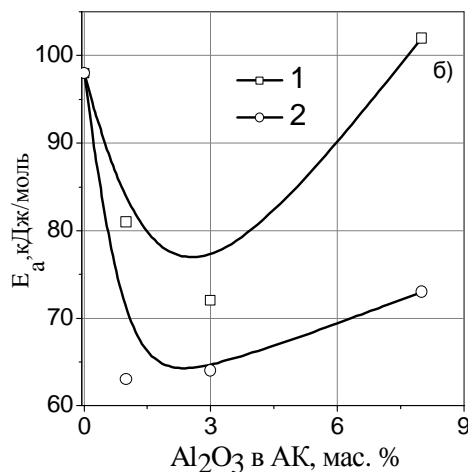
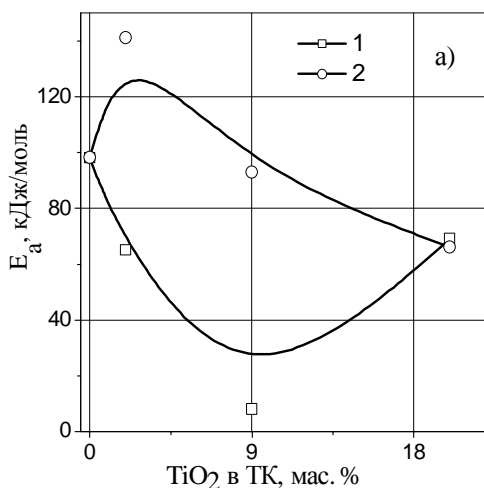
**Рис. 18.** ТСД-спектры дистиллированной воды(1), 1%-суспензии пирогенного кремнезема(2), 5-% раствора ПВС(3) и суспензии А-300, модифицированного ПВС в количестве монослоя(4).



**Рис. 19.** ТСД-спектры титанокремнеземов ТК2 (1), ТК9 (2), ТК20 (3), модифицированных ПВС в количестве монослоя.



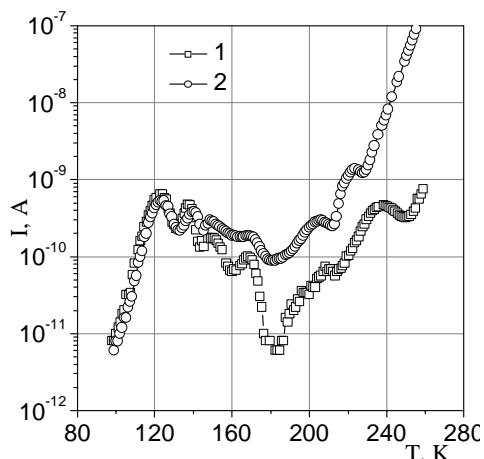
**Рис. 20.** ТСД-спектры алюмо-кремнеземов АК1 (1), АК3 (2), АК8 (3), модифицированных ПВС в количестве монослоя.



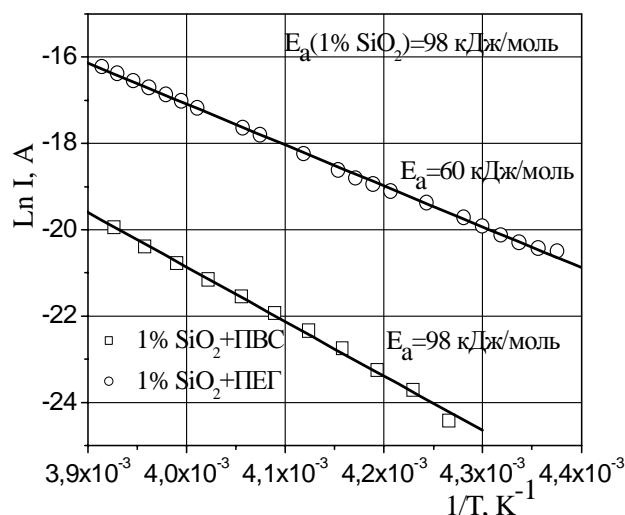
**Рис. 21.** Энергия активации протонной проводимости для исходных и модифицированных ПВС двухфазных оксидных систем: (а) 1 – исходные пирогенные ТК с различным содержанием диоксида титана; 2 – пирогенные ТК, модифицированные ПВС в количестве монослоя. (б) 1 – исходные пирогенные АК с различным содержанием оксида алюминия; 2 – пирогенные АК, модифицированные ПВС в количестве монослоя.

3.3. Влияние ПЭГ на кластерообразование молекул воды. Модифицирование кремнезема ПЭГ в количестве, что соответствует монослою, приводит к существенным изменениям в ТСД-спектрах: количество пиков в низкотемпературной области увеличивается, причем наиболее интенсивным является пик, который соответствует пику в спектре индивидуального ПЭГ [19]. Влияние ПЭГ на кластерообразование воды на границе раздела фаз четко видно на ТСД-спектре концентрированного раствора ПЭГ (рис. 22).

Модифицирование кремнезема ПЭГ приводит к уменьшению энергии активации протонной проводимости ( $E_a$ ), рассчитанной из линеализированных ТСД-спектров в координатах  $\ln(I)$  от  $1/T$  (предполагая аррениусовский тип для последнего пика), по сравнению с исходным кремнеземом и кремнеземом, модифицированным ПВС (рис. 23). Эти изменения обусловлены изменением экранирования поверхности кремнезема мостиками С-О-С молекул ПЭГ, что влияет на подвижность протонов, по сравнению с исходной гидрофильной поверхностью кремнезема, а также поверхностью кремнезема, модифицированного ПВС, поскольку молекулы ПВС содержат значительное количество С-ОН групп (которые могут принимать такое же участие в образовании водородных связей с молекулами воды, как и Si-ОН группы поверхности ВДК).



**Рис. 22.** ТСД-спектры 1% суспензии кремнезема модифицированного ПЭГ (1) и 5-% раствора ПЭГ (2).

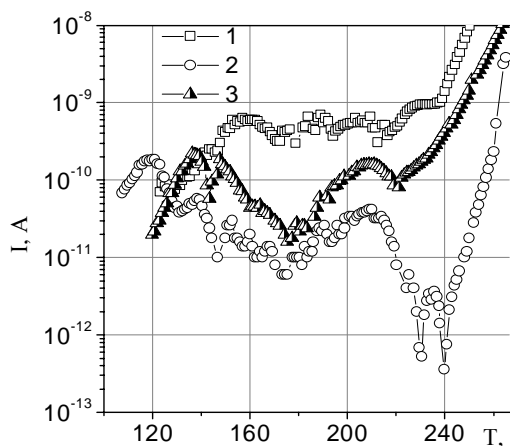


**Рис. 23.** Ток ТСД как функция от  $1/T$  для водных суспензий пирогенного кремнезема, модифицированного ПЭГ и ПВС.

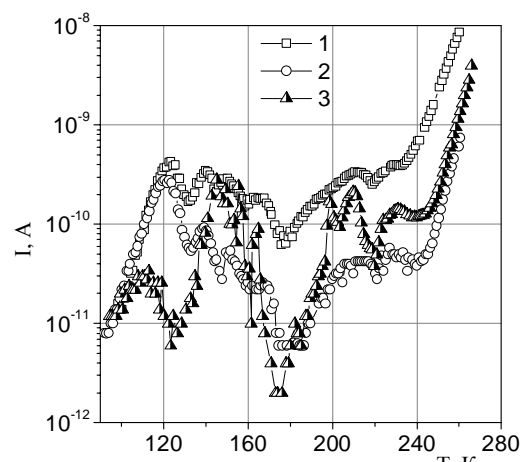
Модифицирование поверхности титанокремнезема полиэтиленгликолем изменяет характер кластерообразования молекул воды на межфазной границе ТК–ПЭГ–вода (рис. 24). Во–первых, количество кластеров граничной воды с числом водородных связей  $n(H) = 4$  ( $190 < T < 220$  К) существенно увеличилось, что может свидетельствовать о коагуляции первичных частиц ТК20, модифицированных ПЭГ (рис. 24), по сравнению с исходным ТК20 (рис. 17), во–вторых, количество кластеров воды с числом водородных связей  $n(H) \leq 2$  также существенно увеличилось, причем в ТСД-спектре появляется новый максимум, которых характеризует появление кластеров воды с большим числом водородных связей, который не наблюдается для исходных 1% суспензий кремнезема, ТК2, ТК9 и ТК20 как исходных, так и модифицированных ПЭГ.

Основное отличие между активными центрами на поверхности ТК2, ТК9 и ТК20 заключается в количестве кислых  $\equiv Si-O(H)-Ti \equiv$  мостиков. Их влияние на кластерообразование воды на границе раздела фаз нанооксид–вода проявляется только у моди-

фицированных ПЭГ образцах ТК, что свидетельствует об образовании другой структуры модифицированного слоя полимера на поверхности ТК20, по сравнению с ТК2 и ТК9.



**Рис. 24.** ТСД–спектры титанокремнеземов ТК2 (1), ТК9 (2), ТК20 (3), модифицированных ПЭГ в количестве монослоя.



**Рис. 25.** ТСД–спектры алюмокремнеземов АК1 (1), АК3 (2), АК8 (3), модифицированных ПЭГ в количестве монослоя.

#### IV. Адсорбция ионов тяжелых металлов на поверхности исходных и модифицированных полимерами наноксидных системах

Исследование адсорбции ионов Cd(II) на поверхности исходных и модифицированных оксидах проводили в водном растворе  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$  концентрации  $10^{-3} - 10^{-6}$  М с использованием радиоактивного  $^{115}\text{Cd}$ , ( $C_{115\text{Cd}} = 10^{-6}$  М) при добавлении нейтрального электролита ( $10^{-3}$  М  $\text{NaClO}_4$ ), используя термостатированную тефлоновую ячейку ( $50 \text{ см}^3$ ) при  $T = 25 \pm 0,2^\circ\text{C}$  [12]. Значение pH изменялось добавлением 0,1 М растворов HCl или NaOH. Величину гамма-радиоактивности образца определяли радиоспектрометром Beckman Gamma 5500В.

Различные поверхностные центры, такие как бренstedовские и льюисовские кислотные центры, характерны для смешанных оксидов АК и ТК в отличие от кремнезема, имеющего только амфотерные силанольные группы [13-15]. Изменения поверхностного содержания титана в ТК или алюминия в АК влияют на концентрацию кислых мостиков  $\text{SiO}(\text{H})\text{Ti}$  [14] или  $\text{SiO}(\text{H})\text{Al}$  [15]. Эти изменения являются нелинейными функциями от полного содержания этих оксидов в ТК или АК и их кислотность максимальна при минимальном содержании  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Диоксид титана в ТК при большой  $C_{\text{TiO}_2}$  формирует собственную фазу. Распределение оксида алюминия в АК и титана в ТК на поверхности отличается от общего содержания оксида алюминия или диоксида титана в смешанных системах (более гладкая кривая для ТК, чем для АК) и максимальная адсорбция иона Pb(II) имеет форму, хорошо соответствующую этим поверхностным концентрациям алюминия или титана [16]. Эти результаты свидетельствуют о прямом влиянии поверхностного состава смешанных оксидов на их адсорбционную способность относительно ионов металлов.

Пирогенный кремнезем, обладающий относительно большой площадью удельной поверхности может адсорбировать различные ионы металлов до 100 % при  $\text{pH} > 7$  (рис. 26, а), когда вклад различных видов гидроксидов этих ионов увеличивается. Из рисунка видно, что модифицированный ПВС кремнезем начинает сорбировать ионы Cd(II) раньше, чем исходный, начиная с низких значений pH.

Оксид алюминия в АК влияет на адсорбцию Cd(II), которая выше как на исходных, так и на модифицированных алюмокремнеземах, по сравнению с соответствующими образцами А-300 (рис. 26). Этот результат обусловлен механизмом ионного обмена при адсорбции Cd(II), которая более эффективна на центрах типа  $\equiv\text{SiO}(\text{H})\text{-Al}\equiv$ . При  $\text{pH} > 7$  увеличивается отрицательный заряд поверхности и изменяется вклад гидроксидов кадмия, что приводит к быстрому увеличению адсорбции.

Модифицирование поверхности оксидов полимерами вызывает увеличение адсорбции катионов металлов при низких значениях pH (рис. 26-30). Существуют различия во влиянии ПВС (с СОН функциональными группами) и ПЭГ (С-О-С), так как адсорбция последнего уменьшает максимальную адсорбцию Cd(II) (рис. 29) в отличие от ПВС (рис. 26). Это может быть вызвано отсутствием протонодонорных групп в ПЭГ, который, блокируя ОН-группы, уменьшает вероятность ионообменных реакций, т. е. молекулы ПЭГ, блокируя силанольные группы, не создают соответствующие условия для адсорбции катионов металлов, ионообменных реакций и комплексообразования с С-О-С функциональными группами. Подобные явления наблюдаются при адсорбции ионов Cd(II) на образцах АК, исходных и модифицированных ПВС или ПЭГ (в количестве монослоя) (рис. 26, 29). Поэтому максимальная адсорбция Cd(II) на А-300, модифицированном ПЭГ, (рис. 29) ниже, чем на А-300, модифицированном ПВС (рис. 26).

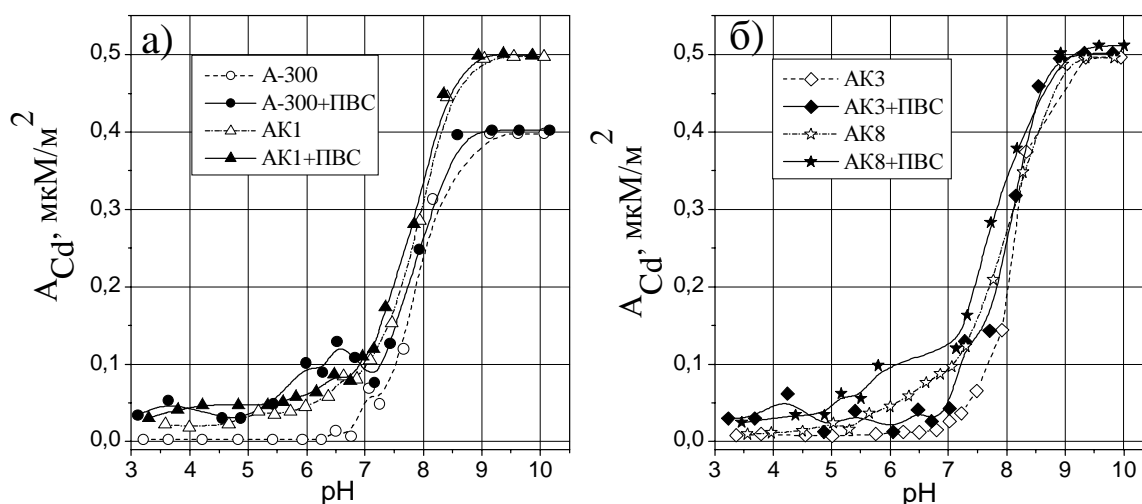
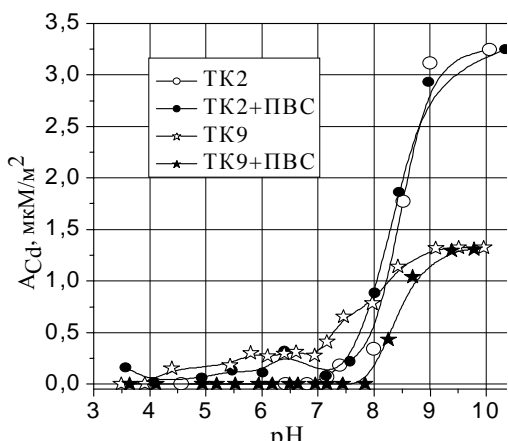


Рис. 26. Зависимость величины адсорбции Cd(II) на поверхности исходных и модифицированных ПВС А-300, АК1, АК3 и АК8.

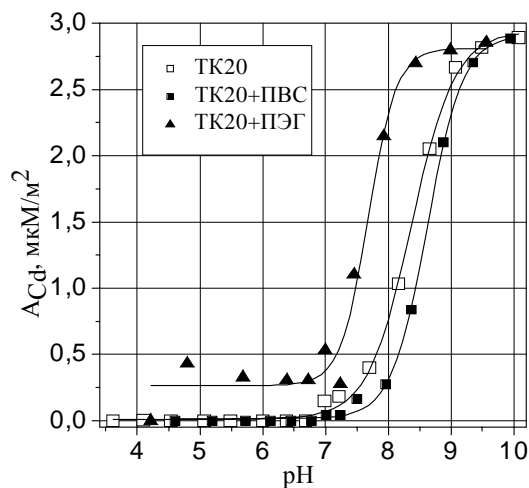
При низких значениях pH ( $\text{pH} < 6$ ) адсорбция всех гидросоединений металлов мала не только для кремнезема и АК (рис. 26), но также и для ТК, взаимодействующих с Cd(II) (рис. 27).

Данные по адсорбции ионов тяжелых металлов показывают, что модифицирование поверхности кремнезема полиэтиленгликолем дает возможность извлекать ионы кадмия(II) из раствора на всем диапазоне pH, в отличие от исходного ВДК (рис. 29). Вместе с тем, для кремнезема, модифицированного ПЭГ, наблюдается снижение величины максимальной адсорбции ионов металла (рис. 29), что может быть связано с блокированием полимером активных центров поверхности ВДК ( $\equiv\text{SiOH}$ ).

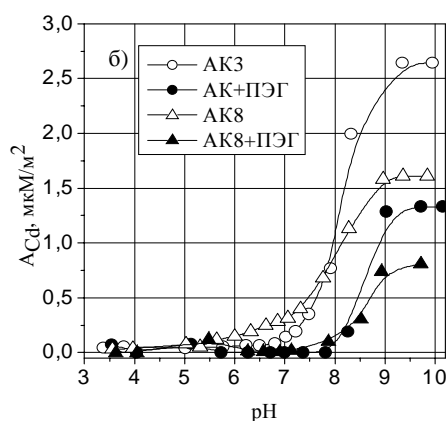
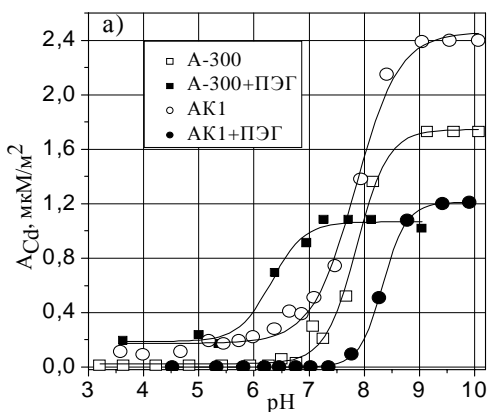
При низких значениях  $\text{C}_{\text{TiO}_2}$  в титанокремнеземах число активных центров поверхности достаточно для того, чтобы сорбировать большинство ионов кадмия при более низких значениях pH по ионообменному механизму. При модифицировании поверхности титанокремнезема ПЭГ, их способность сорбировать Cd(II) в кислой среде увеличивается, но при этом величина максимальной адсорбции не изменяется.



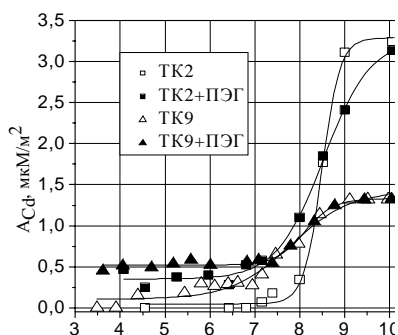
**Рис. 27.** Зависимость величины адсорбции Cd(II) на поверхности исходных и модифицированных ТК2 и ТК9 от pH.



**Рис. 28.** Зависимость величины адсорбции Cd(II) на поверхности исходного и модифицированного ПВС и ПЭГ ТК20 от pH.



**Рис. 29.** Зависимость величины адсорбции Cd(II) на поверхности исходных и модифицированных ПВС А-300, АК1, АК3 И АК8,  $C_{Cd}=0,001$  М.



**Рис. 30.** Зависимость адсорбции ионов Cd(II) на поверхности исходных и модифицированных ПЭГ ТК2, ТК9 от величины pH.

## V. Влияние полимеров на гемолитические свойства нанооксидных систем

Для проведения гемолиз-теста к  $3 \text{ см}^3$  0,01% суспензии модифицированного кремнезема в изотоническом фосфатном буфере (pH 7,4) добавляли  $0,1 \text{ см}^3$  взвеси отмы-

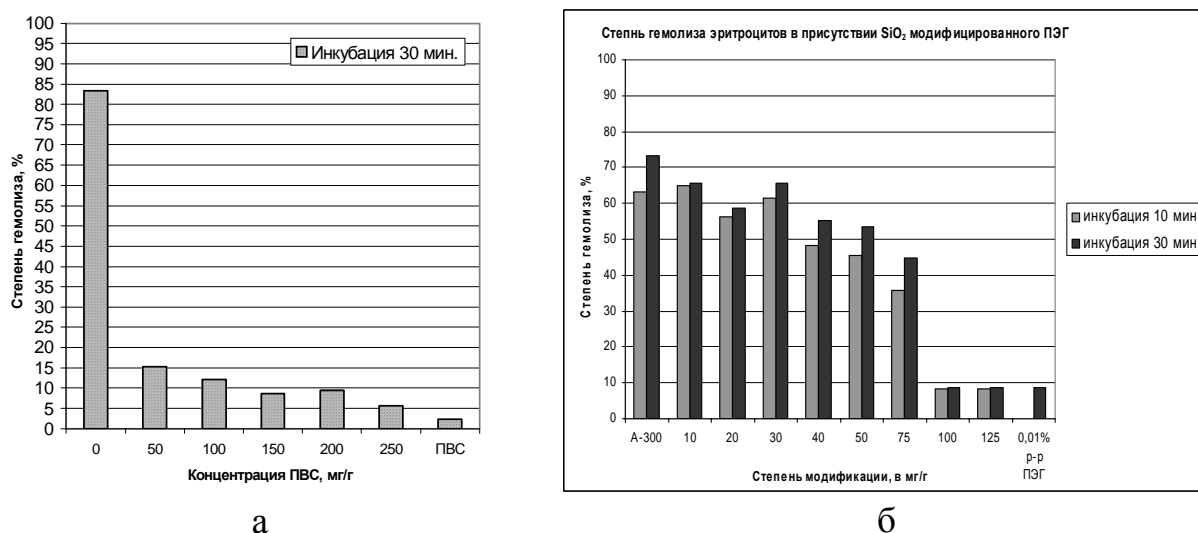


тых эритроцитов человека, разбавленных фосфатным буфером 1:100. После инкубации на протяжении 30 мин. при комнатной температуре образцы центрифугировали и определяли оптическую плотность надосадочной жидкости при  $\lambda=405$  нм, которая линейно зависит от концентрации гемоглобина. Степень гемолиза (в %) рассчитывали как отношение оптической плотности в опыте с ВДК к оптической плотности в опыте, где происходит полный гемолиз, вызванный смешиванием эритроцитов с  $3 \text{ см}^3$  воды. Приведенные значения являются средними [17].

Исследование степени гемолиза при взаимодействии эритроцитов с кремнеземом, модифицированным ПВС и ПЭГ, показывает, что разрушение клеток крови уменьшается в зависимости от содержания ПВС или ПЭГ на  $1 \text{ г SiO}_2$  (50 мг/г ПВС уменьшает гемолитическую активность  $\text{SiO}_2$  в несколько раз) (рис. 31).

Уменьшение степени гемолиза после адсорбции полимеров может быть обусловлено блокированием силанольных групп, которые отвечают за гемолитические свойства ВДК. Кроме того, агрегация частиц с участием молекул полимера препятствует появлению в суспензии наиболее активных одиночных первичных частиц. Подобное протекторное действие оказывает биополимер - альбумин: введение в инкубационную среду 0,005 % сывороточного альбумина полностью останавливает гемолиз [17, 18].

Полученные результаты свидетельствуют о том, что модифицирование поверхности кремнезема поливиниловым спиртом позволяет значительно уменьшить его гемолитическую активность и таким образом величить биосовместимость кремнезема.



**Рис. 31.** Зависимость степени гемолиза эритроцитов от концентрации поливинилового спирта(*а*) и полиэтиленгликоля(*б*) на поверхности кремнезема.

## VI. Заключение

Методом вискозиметрии исследована адсорбция полимеров (поливинилового спирта, полиэтиленгликоля) на поверхности пирогенных кремнезема, алюмо- и титано-кремнеземов. С помощью ИК спектроскопии обнаружено, что при монослойном покрытии поверхности пирогенных наноксидов ПВС значительная часть гидроксильных групп не взаимодействует с полимером, в то время как монослой ПЭГ возмущает все свободные ОН – группы поверхности.

Исследования водных суспензий наноксидов методом терморстимулированной деполяризации показывают, что модифицирование поверхности оксидов полимерами изменяет условия кластерообразования молекул воды на границе раздела фаз поверхность

оксида – вода, причем определяющими факторами являются природа активных центров поверхности оксидов и функциональные группы модификатора.

С помощью адсорбционного метода и потенциометрического титрования исследовано влияние модифицирования на адсорбцию ионов тяжелых металлов. Обнаружено, что покрытие поверхности пирогенных оксидов монослоем полимера увеличивает адсорбцию ионов металлов при  $pH < 7$ . В области  $pH > 7$  ПВС, адсорбированный на кремнеземе, незначительно увеличивает адсорбцию ионов  $Cd(II)$ , в то время как ПЭГ приводит к противоположному результату, поскольку имеет только электроно–донорные функциональные группы (С-О-С) в отличие от ПВС, имеющего СОН- группы с электроно-донорными и протоно-донорными свойствами.

## Литература

1. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния. / Под ред. А.А. Чуйко. - Киев: Наук. думка, 2003.
2. (a) Proc. Intern. conf.on Silica Science and Technology “Silica 98”, Sept. 1-4, Mulhouse (France), 1998. (b) Proc. Intern. conf. on Silica Science and Technology “Silica 2001”, Sept. 3-6, Mulhouse (France), 2001.
3. 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 Yu.N., Klyueva A.V. Impact of Some Organics on Structural and Adsorptive Characteristics of Fumed Silica in Different Media // *Langmuir*. – 2002. – V. 18, N 3. - P.581-596.
4. Gun'ko V.M., Voronin E.F., Zarko V.I., Goncharuk E.V., Turov V.V., Pakhovchishin S.V., Pakhlov E.M., Guzenko N.V., Leboda R., Skubiszewska-Zięba J., Janusz W., Chibowski S., Chibowski E., Chuiko A.A. Interaction of poly(vinyl pyrrolidone) with fumed silica in dry and wet powders and aqueous suspensions // *Colloid. Surf. A*. - 2004. – V. 233. – P.63-78.
5. 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 // *J. Colloid Interface Sci.* – 2004. - V. 279. – P.326-340.
6. 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.
7. *Electrets, Topics in Applied Physics*, G.M. Sesler (Ed.), Vol. 33, Springer, Berlin, 1980.
8. Гороховатский Ю.А. Основы термодеполяризационного анализа. – М.: Наука, 1981. – 173 с.
9. Gun'ko V.M., Turov V.V., Bogatyrev V.M., Zarko V.I., Leboda R., Goncharuk E.V., Novza A.A., Turov A.V., Chuiko A.A. Unusual properties of water at hydrophilic/hydrophobic interfaces // *Adv. Colloid Interface Sci.*, in press.
10. Tischenko V.A., Gun'ko V.M. Water Electret Relaxation at Dispersed Silica Surface // *Colloids Surf. A*. – 1995. – V. 101, N 2/3. – P.287-294.
11. Chaplin M. Water Structure and Behavior, <http://www.lsbu.ac.uk/water/>
12. Gun'ko V.M., Zarko V.I., Mironyuk I.F., Goncharuk E.V., Guzenko N.V., Borysenko M.V., Gorbik P.P., Mishchuk O.A., Janusz W., Leboda R., Skubiszewska-Zięba J., Grzegorzczak W., Matysek M., and Chibowski S. Surface Electric and Titration Behaviour of Fumed Oxides // *Colloids Surf. A*. – 2004. – V. 240. – P.9-25.
13. Gun'ko V.M., Zarko V.I., Turov V.V., Leboda R., Chibowski E., Pakhlov E.M., Goncharuk E.V., Marciniak M., Voronin E.F., Chuiko A.A. Characterization of Fumed

- Alumina/Silica/Titania in the Gas Phase and Aqueous Suspension // J. Colloid. Interface Sci. – 1999. – V. 220. - P.302-323.
14. Gun'ko V.M., Zarko V.I., Turov V.V., Leboda R., Chibowski E., Holysz L., Pakhlov E.M., Voronin E.F., Dudnik V.V., and Gornikov Yu.I. CVD-Titania on Fumed Silica Substrate // J. Colloid. Interface Sci. – 1998. – V. 198. P.141-156.
  15. 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. Active Site Nature of Pyrogenic Alumina/Silica and Water Bound to Surfaces // Langmuir. – 1997. – V. 13. - P.1529-1544.
  16. Gun'ko V., Leboda R., Turov V., Zarko V., Chuiko A. Oxide, carbon, and carbon/mineral adsorbents for toxic, explosive, and narcotic compounds – synthesis, properties, and applications // Pure and Applied Surface Chemistry and Nanomaterials for Human Life and Environmental Protection: Proc. NATO ARW (Kiev, Ukraine, September 14-17, 2005). - NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry. – Springer / J.P. Blitz, ed.
  17. Гацький О.О., Геращенко І.І., Луцюк М.Б.. Вивчення гемолітичних властивостей високодисперсного кремнезему та його модифікованих форм *in vitro* // Вісн. морфології. – 2004. - Т. 10, № 2. - С.257-260.
  18. Gerashchenko B.I., Gun'ko V.M., Gerashchenko I.I., Leboda R., Hosoya H., Mironyuk I.F. Probing the Silica Surfaces by Red Blood Cells // Cytometry. – 2002. V. 49, N 2. – P.56-61.
  19. Kriptomou S, Pissis P, Sysel P, Sindelar V, Bershtein VA. Structure-property relationships in novel poly(imide-amide)-poly(ethylene glycol) hybrid networks // Polymer. – 2006. - V. 47, N 1. – P.357-366.