

УДК 544.72

РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСІЙ МОДИФІКОВАНИХ ТРИМЕТИЛСИЛІЛЬНИМИ ГРУПАМИ КРЕМНЕЗЕМІВ У ВАЗЕЛІНОВІЙ ОЛІЇ

Ю.В. Драніс^{1*}, О.В. Гончарук², Є.П. Воронін², Є.М. Пахлов²,
В.М. Міщенко², М.Л. Малишева¹

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
вул. Володимирська, 64, Київ, 01033, Україна

² Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна

Методами газо- та рідкофазного хімічного модифікування пірогенного кремнезему гексаметилдисалазаном одержано кремнезему з різним ступенем заміщення поверхневих гідроксильних груп на триметилсилільні. З'ясовано, що ступінь модифікування поверхні кремнезему неістотно впливає на величину ефективної в'язкості суспензій в вазеліновій олії, але змінює реологічну поведінку систем. Для вихідного кремнезему спостерігається тиксотропна поведінка, але зі збільшенням ступеня модифікування поверхні триметилсилільними групами поверхні проявляються реопексні властивості систем. Ефективна в'язкість значною мірою залежить від методу модифікування: для зразків, одержаних рідкофазним методом у вазеліновій олії вона істотно менша, ніж для зразків, одержаних газофазним методом.

ВСТУП

Синтез та дослідження фізико-хімічних властивостей гідрофобізованих кремнеземів обумовлені їхнім широким використанням в різних галузях промисловості та в медицині [1, 2]. За допомогою гідрофобізованих кремнеземів регулюють стабільність системи газ-рідина, вони є носіями каталізаторів трифазних реакцій окиснення та гідрування, їх застосовують для покращання сенсорних характеристик аерозольних продуктів тощо [1–3]. Вони також використовуються для очищення водойм від нафтопродуктів [4]. Перспективним є застосування модифікованих кремнеземів для створення лікарських засобів [5]. Гідрофільний кремнезем, маючи високу осмотичну активність, сприяє заживленню ран на початковому етапі, проте в подальшому висока осмотична активність кремнезему може негативно впливати на цей процес. Тому регулювання гідрофобно-гідрофільного балансу поверхні кремнезему і, в залежності від вимог, створення засобів на гідрофільній або на гідрофобній мазевій основі дозволяють одержати спектр лікарських засобів з оптимальними властивостями. Для

вуглеводневих гідрофобних мазевих основ характерна хімічна індиферентність, стабільність та сумісність з більшістю лікувальних препаратів [6, 7]. З вуглеводневих гідрофобних мазевих основ найбільш широко використовується вазелінова олія: у фармакології, косметології та в інших галузях як дисперсійне середовище і основа косметичних і лікувальних препаратів, як окремий лікувальний засіб, як пластифікатор, основа консистентних мастил тощо. [6]. Вазелінова олія – це суміш рідких вуглеводнів нафтового дистилляту, яку одержують в результаті сірчанокислотної очистки нафтових фракцій [7]. При використанні гідрофільних та частково або повністю гідрофобізованих кремнеземів в таких системах як загущувачів необхідно враховувати, що реологічні властивості значною мірою залежать від взаємодії поверхні дисперсної фази з дисперсійним середовищем, а вона в свою чергу обумовлюється природою і концентрацією поверхневих груп [8, 9].

Пірогенний кремнезем має унікальні морфологічні характеристики, які обумовлюють його застосування як загущувача.

*контактний автор dranis.julia@mail.ru

Це невеликий розмір первинних частинок (для А-300 від 10 нм), які формують стабільні агрегати (50–500 нм), уявна густина яких складає близько 30 % істинної (ρ_0). З агрегатів в свою чергу складаються пухкі агломерати розміром більше 1 мкм з насипною густиною $(0.04\text{--}0.07)\rho_0$ [10]. Навіть при руйнуванні таких агрегатів ультразвуком у водному середовищі частинки кремнезему завдяки утворенню коагуляційних зв'язків формують об'ємну структуру, здатну іммобілізувати значні об'єми рідини, що сприяє переходу водної дисперсії в гелеподібний стан вже при концентрації пірогенного кремнезему А-300 7.5 мас. % [11, 12]. В процесі гідрофобізації поверхні може змінюватись не лише її природа, але й морфологія (структурна ієрархія) пірогенного кремнезему.

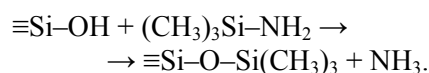
Метою роботи було визначити вплив на реологічні властивості дисперсій у вазеліновій олії ступеня і методу модифікування поверхні кремнезему триметилсилільними групами. Нами було обрано два різних способи модифікування: газофазний, який дозволяє максимально зберегти вихідну структуру пірогенного кремнезему, та рідкофазний, в якому доставку реагента до всієї поверхні забезпечує розчинник.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для досліджень нами було обрано пірогенний кремнезем марки А-300 (Калуський експериментальний завод ІХП ім. О.О.Чуйка НАН України) з питомою поверхнею 302 м²/г. Модифікування проводили газофазним та рідкофазним методами з використанням гексаметилдисилазану (ГМДС) як модифікуючого агента. Синтез газофазним методом проводили шляхом інтенсивного перемішування реакційної суміші в тригорловому реакторі при 150 °С, більш детально цей метод описано у роботі [13]. При рідкофазному методі синтезу як розчинник використовували гексан (х.ч.). Змінюючи концентрацію ГМДС у гексані, регулювали ступінь модифікування поверхні. Проводили адсорбцію ГМДС на поверхні кремнезему з розчину в гексані при кімнатній температурі, а потім, після висушування і видалення гексану,

зразки нагрівали до 130–150 °С протягом 6 год.

Реакція поверхневих силанольних груп кремнезему з гексаметилдисилазаном відбувається у дві стадії вже при 110 °С [14]. Виходячи з наведеної в літературі [13, 15] концентрації силанольних груп на поверхні і визначеної нами питомої поверхні пірогенного кремнезему, була розрахована кількість гексаметилдисилазану для проведення повного і часткового модифікування поверхні кремнезему за стехіометрією реакції:



Ступінь модифікування поверхні кремнезему триметилсилільними групами (далі – ступінь модифікування) визначали за допомогою інфрачервоної ІЧ-спектроскопії. Для реєстрації ІЧ-спектрів використовували спектрофотометр Спекорд М-80 з діапазоном хвильових чисел 4000–200 см⁻¹. Для реєстрації ІЧ-спектрів зразки пресували в пластинки розміром 28×8 мм і масою приблизно 25 мг. Ступінь модифікування визначали за формулою

$$\Theta = D_x/D_{\text{max}},$$

де D_x і D_{max} – інтегральна густина аналітичного піку в області 2980–2990 см⁻¹ досліджуваного зразка і зразка з максимальним прищепленням СН₃ груп відповідно.

Реологічні властивості дисперсій пірогенного кремнезему досліджували за допомогою ротаційного віскозиметра Rheotest 2.1 з використанням циліндричної системи S/N в діапазоні швидкостей зсуву від 9 до 1312.2 с⁻¹. Реограми реєстрували за допомогою блока аналогово-цифрового перетворювача, приєднаного до комп'ютера. Реологічні дослідження проводили при 22 °С для дисперсій у вазеліновій олії з концентрацією кремнезему 5 мас. %, яка не перевищує критичну концентрацію структуроутворення [12] і водночас є достатньою для виявлення впливу твердої фази на властивості дисперсій.

Для приготування дисперсій використовували фармацевтичну вазелінову олію Addinol WX 15 (Addinol Lube Oil, Німеччина). Дисперсії готували механічним перемішуванням визначеної наважки кремнезему у визначеному об'ємі вазелінової олії. При дослідженні реологічних властивостей кремнеземів, модифікованих рідкофазним методом, ви-хідний кремнезем занурювали в гексан так само, як і той, що реагував з ГМДС, з подальшим висушуванням і прогріванням при 130 °С (А-300-МГ).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХНЄ ОБГОВОРЕННЯ

При збільшенні кількості доданого ГМДС в реакційну суміш в ІЧ-спектрах спостерігається зниження інтенсивності смуги поглинання при 3750 см^{-1} , яка відповідає коливанням О–Н-зв'язків поверхневих гідроксильних груп кремнезему, і відповідно збільшується інтенсивність смуги поглинання при 2980 см^{-1} , яка відповідає коливанням С–Н-зв'язків прищеплених до поверхні триметилсилільних груп (рис. 1, 2), що свідчить про перебіг реакції триметилсилілювання. В таблицях 1, 2 наведено дані про ступіні покриття поверхні, розраховані за інтегральною інтенсивністю смуги 2970 см^{-1} .

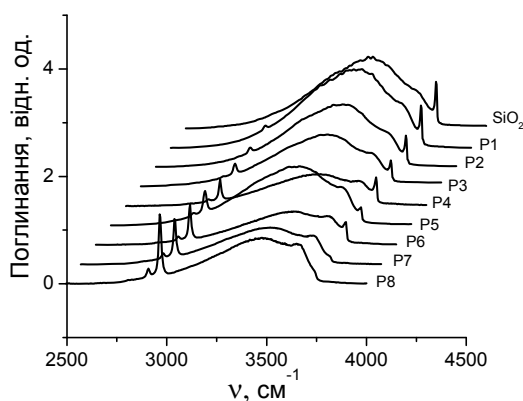


Рис. 1. ІЧ-спектри кремнеземів, модифікованих ГМДС рідкофазним методом

Реологічні властивості дисперсної системи визначаються в загальному випадку в'язкістю дисперсійного середовища, концентрацією твердої фази, міжчастинковою взаємодією та взаємодією дисперсної фази з дисперсійним середовищем. Відомо, що водним дисперсіям пірогенного кремнезему притаманні виражені тиксотропні властивості за рахунок утворення сітки коагуляційних контактів між частинками кремнезему через

прошарки води [8, 11]. Проте реологічна поведінка дисперсій кремнезему в неполярному середовищі може відрізнятися, що було відмічено в роботі [9] для такого дисперсійного середовища як декан. При використанні вазелінової олії як дисперсійного середовища слід врахувати те, що її в'язкість вища за в'язкість води або декану.

Таблиця 1. Ступінь модифікування поверхні SiO_2 -групами (θ), розрахована за інтегральною густиною аналітичного піку в області 2980–2990 см^{-1} для зразків, одержаних рідкофазним методом

Зразок	Кількість ГМДС на 1 г А-300, ммоль	θ
P1	0.0315	0.08
P2	0.063	0.13
P3	0.126	0.3
P4	0.173	0.39
P5	0.221	0.53
P6	0.268	0.59
P7	0.315	0.84
P8	0.689	1.0

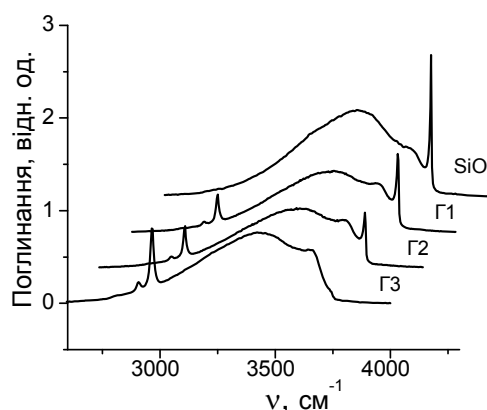


Рис. 2. ІЧ-спектри кремнеземів, модифікованих газофазним методом

Визначена нами в'язкість вазелінової олії склала 36 мПа·с при швидкості зсуву 1312 с^{-1} . При додаванні 5 мас. % вихідного пірогенного кремнезему А-300 в'язкість системи підвищується до 151 мПа·с на початку вимірювання (η_1) і 95 мПа·с для найзруйнованішої структури (η_2) при максимальній швидкості зсуву 1312 с^{-1} , а система набуває тиксотропних властивостей (рис. 3). З наведеної на рис. 3, а залежності динамічної в'язкості 5 мас. % дисперсії вихідного пірогенного кремнезему у вазеліновій

олії від швидкості зсуву в часі видно, що зі збільшенням швидкості зсуву спостерігається зменшення динамічної в'язкості, пов'язане з руйнуванням міжчастинкових зв'язків. При витримці системи при найбільшій швидкості зсуву (1312 c^{-1}) динамічна в'язкість продовжує зменшуватись, поки не встановлюється рівновага між процесами руйнування і відновлення міжчастинкових зв'язків при даній швидкості зсуву. При подальшому зниженні швидкості зсуву спостерігається зростання динамічної в'язкості системи за рахунок часткового відновлення зруйнованих міжчастинкових зв'язків. Така реологічна поведінка, яка характеризується зменшенням в'язкості внаслідок руйнування з подальшим збільшенням в'язкості за рахунок відновлення міжчастинкових зв'язків, є тиксотропною. Оскільки швидкість відновлення міжчастинкових зв'язків менша за швидкість їхнього руйнування, на реограмі утворюється петля гістерезису, за формою якої можна судити як про руйнування структури в залежності від швидкості зсуву, так і про її відновлення в заданих умовах (рис. 3, б).

Таблиця 2. Ступінь модифікування поверхні Si_3N_4 групами (Θ), розрахований за інтегральною густиною аналітичного піку в області $2980\text{--}2990 \text{ cm}^{-1}$ для зразків, одержаних газозфазним методом

Зразок	Кількість ГМДС на 1 г А-300, ммоль	Θ
Г1	0.13	0.3
Г2	0.26	0.43
Г3	0.8	1.0

Подібна тиксотропна поведінка спостерігається для суспензій у вазеліновій олії зразків кремнезему з частково триметилсилільованою поверхнею, одержаних газозфазним методом (рис. 4, а, б). Проте при максимальному ступені триметилсилільовання поверхні кремнезему (ступінь модифікування 1) в системі гідрофобізований кремнезем/вазелінова олія при дослідженні реологічних властивостей спостерігається реопексія (рис. 5). В загальному випадку реопексія визначається як збільшення в'язкості дисперсної системи при механічному перемішуванні завдяки утворенню нових міжчастинкових зв'язків [16].

На відміну від тиксотропної системи, механічний вплив приводить до зміщення

рівноваги між руйнуванням і утворенням міжчастинкових зв'язків у бік утворення. Як можна побачити з рис. 5, б, хоча на початку вимірювання при збільшенні швидкості зсуву спостерігається зменшення в'язкості, при постійній швидкості зсуву 1312 c^{-1} спостерігається деяке зростання рівноважної в'язкості порівняно з початковою, яке продовжується при подальшому зменшенні швидкості зсуву: в'язкість в зворотному режимі вимірювання значно вища за таку в прямому режимі, тобто петля гістерезису має зворотний напрямок порівняно з тиксотропними системами (рис. 5, б). Подібні закономірності спостерігались і для дисперсій гідрофобізованих кремнеземів в декані [9]. Це дозволяє припустити, що вплив гідрофобізації на міжчастинкову взаємодію в різних неполярних середовищах може бути схожими.

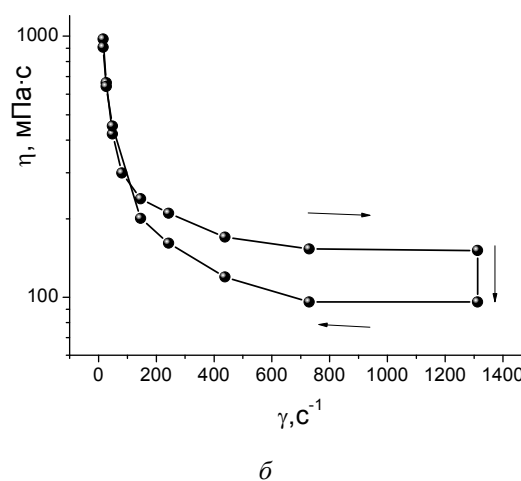
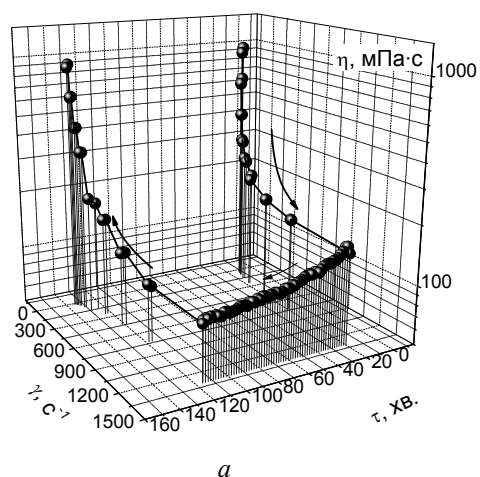


Рис. 3. Залежність динамічної в'язкості 5 мас. % дисперсії пірогенного кремнезему А-300 у вазеліновій олії: а – від швидкості зсуву в часі, б – від швидкості зсуву

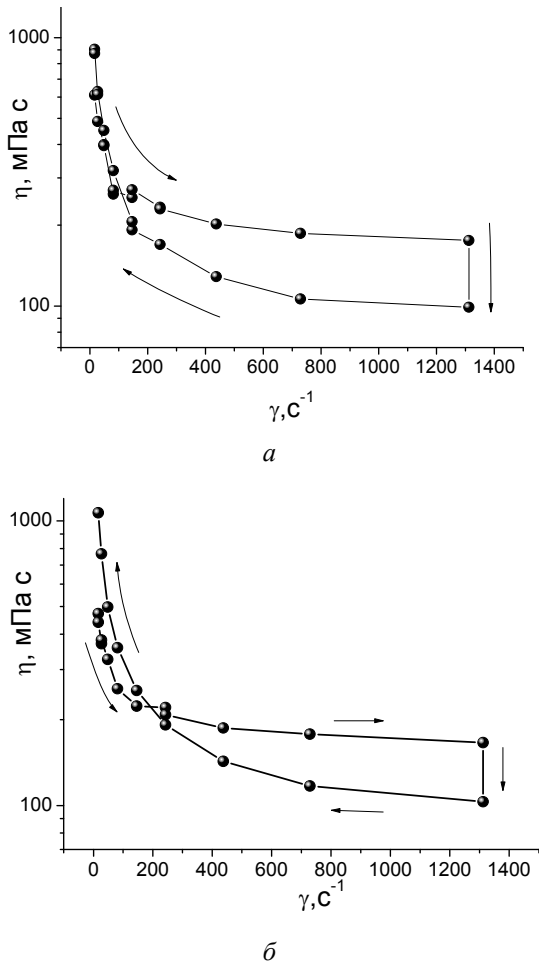


Рис. 4. Залежність динамічної в'язкості від швидкості зсуву для 5% дисперсій кремнезему в вазеліновій олії з різним ступенем модифікування поверхні метильними групами: *a* – ступінь модифікування 0.3 (Г1); *б* – ступінь модифікування 0.42 (Г2)

Обробка вихідного кремнезему гексаном, як зазначено в експериментальній частині, привела до значної зміни його реологічних властивостей у вазеліновій олії порівняно з кремнеземом, який не контактував з гексаном. З реограм, наведених на рис. 6, видно, що для систем з кремнеземом після контакту з гексаном характерна не лише помітно менша динамічна в'язкість, але й істотно знижуються тиксотропні властивості. Помітне падіння в'язкості в прямому режимі вимірювання (при збільшенні швидкості зсуву) спостерігається лише при невисоких швидкостях зсуву, тобто для руйнування структури потрібні менші механічні впливи, ніж у випадку вихідного кремнезему. Проте при тих же невисоких швидкостях зсуву практично не спостерігається збільшення

в'язкості в зворотному режимі вимірювання, тобто в даних умовах не відбувається відновлення вихідної структури.

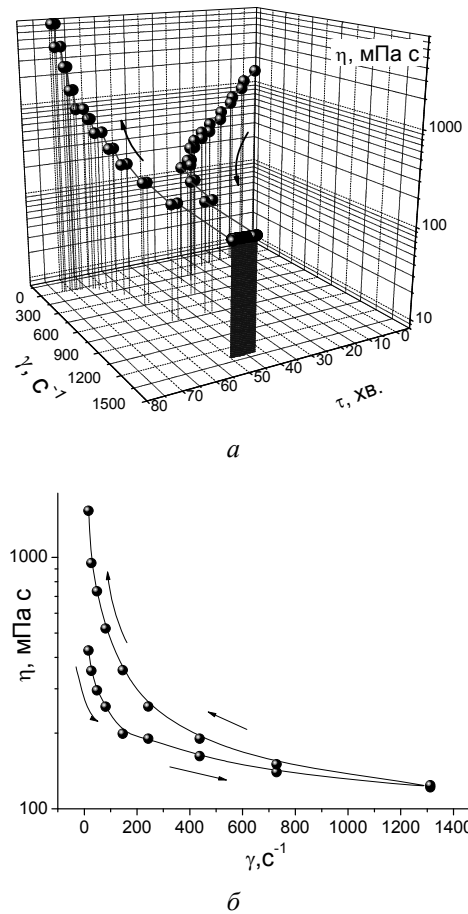


Рис. 5. Залежність динамічної в'язкості від швидкості зсуву для 5% дисперсій максимально триметилсилільованого кремнезему газофазним методом ГЗ (ступінь модифікування 1.0) у вазеліновій олії: *a* – від швидкості зсуву в часі, *б* – від швидкості зсуву

В'язкість 5 мас. % суспензій обробленого гексаном кремнезему у вазеліновій олії складає від 65 мПа·с при 1312 с⁻¹ до 200 мПа·с при 27 с⁻¹, що свідчить про помітне зниження загущуючих властивостей пірогенного кремнезему після занурення його в гексан.

Той самий ефект є характерним і для модифікованих рідкофазним методом кремнеземів: їхня динамічна в'язкість майже вдвічі менша, ніж для систем з кремнеземом, модифікованим газофазним методом (рис. 7). При низькому ступені покриття поверхні для систем характерна тиксотропна поведінка, а при ступені покриття поверхні > 0,4

з'являються прояви реопексії на високих швидкостях зсуву (рис. 7).

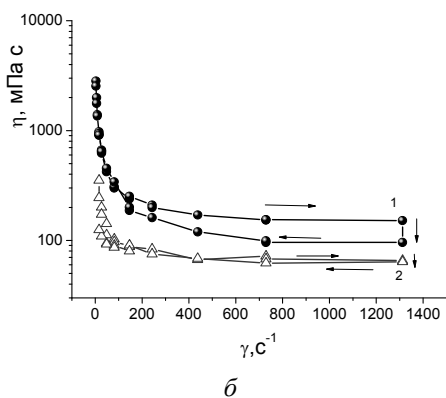
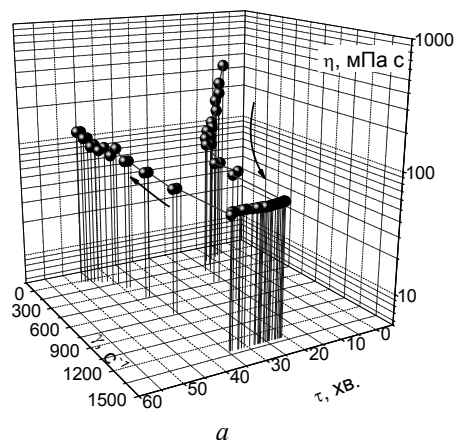


Рис. 6. Залежність динамічної в'язкості 5% дисперсій у вазеліновій олії від швидкості зсуву в часі для пірогенного кремнезему після диспергування його в гексані і висушування (а) та від швидкості зсуву для вихідного пірогенного кремнезему А-300 (1) та для цього ж кремнезему після занурення його в гексан і висушування А-300-МГ (2) (б)

Для дисперсій кремнезему, модифікованого рідкофазним методом, спостерігається тенденція до незначного зниження загущуючих властивостей зі збільшенням ступеня покриття (рис. 8).

Таким чином, з результатів проведених досліджень випливає, що для дисперсій кремнеземів, одержаних газозфазним методом, при мінімальному руйнуванні вихідної структури кремнезему ця структура визначає тиксотропні властивості дисперсій як вихідного, так і частково гідрофобизованих кремнеземів. При максимальному модифікуванні поверхні CH_3 -групами для дисперсій кремнезему у вазеліновій олії спостерігається реопексія.

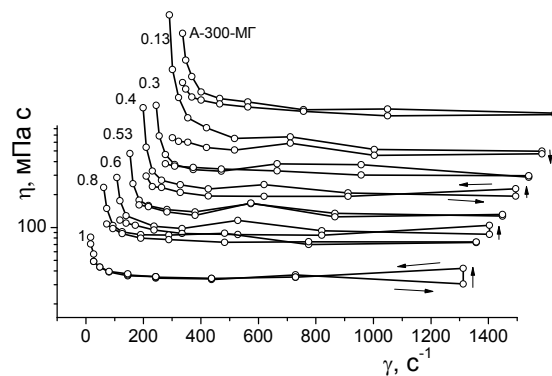


Рис. 7. Залежність динамічної в'язкості від швидкості зсуву для 5% дисперсій у вазеліновій олії кремнезему, модифікованого рідкофазним методом, з різним ступенем покриття поверхні: P1 (а), P2 (б), P3 (в), P4 (г), P5 (д), P6 (е), P7 (ж), P8 (з) (всі верхні криві довільно з наростанням зміщено відносно кривої 1 і осей координат)

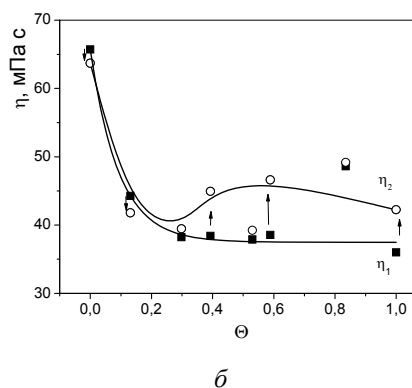
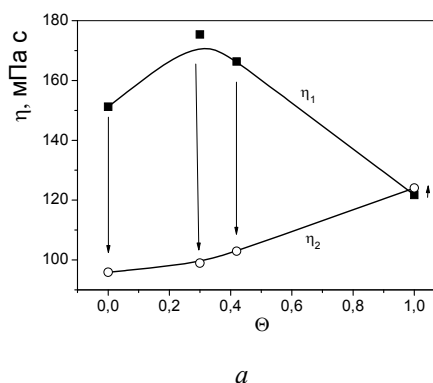


Рис. 8. Залежність ефективною в'язкості 5 мас. % дисперсій модифікованого кремнезему від ступеня покриття поверхні CH_3 -групами при швидкості зсуву 1312 s^{-1} : η_1 – на початку вимірювання (для практично незруйнованої структури), η_2 – наприкінці вимірювання (рівноважна, для максимально зруйнованої структури): а – зразки, одержані газозфазним методом, б – зразки, одержані рідкофазним методом

Для кремнеземів, одержаних рідкофазним методом, характерне руйнування вихідної структури кремнезему при змочуванні його гексаном, що приводить до різкого зменшення тиссотропних властивостей навіть для дисперсії кремнезему без CH_3 -груп на поверхні і до появи слабких реоексних властивостей для дисперсій частково гідрофобізованих кремнеземів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии. / Под ред. Г.В. Лисичкина. – Москва: Химия, 1986. – 248 с.
2. Чуйко А.А., Горлов Ю.И. Химия поверхности кремнезема: строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции. – Киев: Наукова думка, 1992. – 248 с.
3. Фобз К.Э., Франклин К.Р., Ширмур Т.Э. Патент № 2391663, 2005. Антиперспирантный аэрозольный продукт с упаковкой, обработанной от коррозии.
4. Кириченко О.В., Мальований М.С., Крип І.М. Очищення природних водойм від нафтопродуктів гідрофобізованими сорбентами // Науковий вісник України. – 2009. – Т. 19, № 11. – С. 92–94.
5. Кремнеземы в медицине и биологии: Сб. научных трудов / Под ред. Чуйко А.А. – Киев-Ставрополь, 1993. – 259 с.
6. Беликов В. Г. Фармацевтическая химия. – Москва: МЕДпресс-информ, 2007. – 624 с.
7. Органическая химия / Под ред Н.А. Тюкавкиной. – Москва: Медицина, 1998. – 496 с.
8. Круглицкий Н.Н., Агабальянц Э.Г. Методы физико-химического анализа промывочных жидкостей. – Харків: Техніка, 1972. – 160 с.
9. Кузема П.О., Лагута І.В. Структурно-механічні властивості гідрофільно-гідрофобних кремнеземів у воді та декані // Мат. 11-й междунар. научно-методич. конф. “Технологии XXI века”(2004, Алушта). – С. 49–54.
10. Gun'ko V.M., Mironyuk I.F., Zarko V.I. et al. Fumed silicas possessing different morphology and hydrophilicity // J. Colloid Interface Sci. – 2001. – V. 242. – P. 90–103.
11. Круглицкий Н.Н. Очерки по физико-химической механике. – Киев: Наукова думка, 1988. – 220 с.
12. Гончарук О.В., Малишева М.Л., Зарко В.І., Гриценко В.Ф. Структуроутворення в дисперсіях пірогенного кремнезему в присутності неіндиферентних електролітів // Наноструктурное материаловедение. – 2010. – № 2. – С. 16–23.
13. Вороніна О.Є., Пахлов Є.М., Малишева М.Л. ІЧ-спектральне дослідження взаємодії гексаметилдисилазану з поверхнею високодисперсного кремнезему // Фізико-хімія конденсованих систем і міжфазних границь: Зб. наук. праць. – Київ: Київський університет, 2003. – С.117–120.
14. Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. – Москва: Химия, 1986. – 270 с.
15. Кисёлев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. – Москва: Высш. школа, 1986. – 105 с.
16. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – Москва: Химия, 1975. – 317 с.

Надійшла 23.01.2012, прийнята 26.03.2012

Реологические свойства дисперсий модифицированных триметилсилільными группами кремнеземов в вазелиновом масле

**Ю.В. Дранис, Е.В. Гончарук, Е.Ф. Воронин, Е.М. Пахлов,
В.Н. Мищенко, М.Л. Малышева**

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко
ул. Владимирская, 64, Киев, 01033, Украина, dranis.julia@mail.ru
Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

Методами газо- и жидкофазного химического модифицирования пирогенного кремнезема гексаметилдисилазаном получены кремнеземы с различной степенью замещения поверхностных гидроксильных групп на триметилсилільные. Выяснено, что степень модифицирования поверхности кремнезема несущественно влияет на величину эффективной вязкости суспензий в вазелиновом масле, но изменяет реологическое поведение систем. Для исходного кремнезема наблюдается тиксотропное поведение, но с увеличением степени модифицирования поверхности триметилсилільными группами проявляются реопексные свойства систем. Эффективная вязкость в вазелиновом масле в значительной мере зависит от метода модифицирования: для образцов, полученных жидкофазной методом, она существенно меньше, чем для образцов, полученных газофазным методом.

Rheological properties of vaseline oil dispersions of silicas modified with trimethylsilyl groups

**J.V. Dranis, E.V. Goncharuk, E.F. Voronin, E.M. Pakhlov,
V.N. Mischenko, M.L. Malysheva**

*Taras Shevchenko National University of Kyiv
64 Volodymyrs'ka Str., Kyiv, 01033, Ukraine, dranis.julia@mail.ru
Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Science of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine*

Silicas with various degree of substitution of trimethylsilyl groups for surface hydroxyls have been obtained by gas and liquid chemical modification of fumed silica with hexamethyldisilazane. It has been found that the degree of silica surface modification insignificantly influences on the effective viscosity of suspensions in vaseline oil but it changes the rheological behavior of the systems. Thixotropic behavior is observed for the initial silica but rheopexy properties of the systems appear with increasing degree of surface modification with trimethylsilyl groups. The effective viscosity in vaseline oil depends largely on the method of modification: for the samples obtained by liquid-phase method it is substantially lower than that for the samples obtained by the gas-phase method.