Влияние наночастиц SiO_2 на фазовую устойчивость функциональных полиэлектролитов

С.З. Мирзаев, К.Б. Эгамбердиев, Б.А. Аллаев*, О.В. Трунилина, С.К. Теляев

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий имени У.А. Арифова АН РУз, Дурмон йули 33, 100125, Ташкент, Узбекистан

Получена 17.09.2021

* Corresponding author: e-mail: bahtiyor.74.74@mail.ru, Phone: +998 90 911-00-64

Повышена стабильность полиэлектролитного антиадгезионного состава добавлением наночастиц SiO_2 концентрации от 0.1 до 1.0 мас.%. Использовались наночастицы SiO_2 марки Aerosil размером 100–200 нм, распределение по размерам и трекинг анализ которых производили на анализаторе NanoSight LM10. Дисперсная среда состояла из бидистиллированной воды. В качестве дисперсной фазы использовано индустриальное масло. Исследуемые образцы готовили с использованием воды с наночастицами SiO_2, образцы сравнения готовили аналогично, но с бидистилированной водой без наночастиц. Фазовую устойчивость образцов определяли через определенные промежутки времени по выделению дисперсионной фазы и/или появлению границы расслаивания образца. Увеличение стабильности на 20% достигнуто образованием монослоя наночастиц на межфазных границах дисперсной фазы и несущей среды.

Ключевые слова: наночастицы, полиэлектролит, диоксид кремния, стабильность, модификация.

The stability of the polyelectrolyte of anti-adhesive compound was increased by adding SiO_2 nanoparticles with a concentration of 0.1 to 1.0 wt%. We used Aerosil SiO_2 nanoparticles with a size of 100–200 nm, the size distribution and tracking analysis of which was performed on a NanoSight LM10. An increase in stability by 20% was achieved by the formation of a monolayer of nanoparticles at the interphase boundaries of the dispersed phase and the carrier medium. The bidistilled water was used as the dispersed medium, and industrial oil was used as the dispersed phase. The test samples were prepared using water with SiO_2 nanoparticles, the comparison samples were prepared similarly, but with bidistillated water without nanoparticles. The phase stability of the samples was determined at certain intervals by the release of the dispersion phase and/or the appearance of the phase boundary of the sample. An increase in stability by 20% was achieved by the formation of a monolayer of nanoparticles at the interphase boundaries of the dispersed phase and the carrier medium.

Keywords: nanoparticles, polyelectrolyte, silicon dioxide, stability, modification

https//doi.org/10.52304/.v23i2.245

I. Введение

Полиэлектролиты со сложным термодинамическим поведением, позволяющим осуществлять гетерогенное равновесие многокомпонентных систем без химических реакций, широко применяются на практике, имеют большое значение в таких отраслях как строительство, где они пред-

ставлены, в частности, в качестве разделительных агентов. Для успешного регулирования динамики межфазных границ и достижения прогнозируемого эффекта в полном объеме, в таких системах необходимо использование исходных компонентов с небольшим разбросом концентраций функционального вещества, а также применение модифицирующих добавок, придающих необходимые эксплуатационные параметры. В качестве таких добавок достаточно успешно используется нанокремнезем, т.е. наночастицы SiO_2 с диаметром в диапазоне от 10 до 150 нм и концентрацией от 0.1 (добавляемых в качестве водной суспензии) до 10 массовых долей (добавляемых в смесь). Если угол смачивания составляет 30°, энергия отрыва наночастиц SiO_2 диаметром 15 нм от межфазной границы вода/масло достигает ~40 kT, а в условиях 90° увеличивается уже до ~2000 kT, т.е. происходит практически необратимая адсорбция наночастиц на межфазной поверхности [1-3], в отличие от аналогичного случая для молекул ПАВ, которые находятся в динамическом адсорбционном равновесии. Поэтому эмульсии, стабилизированные наночастицами, как правило, характеризуются высокой фазовой устойчивостью, зависящей, однако, от динамики межфазных границ, связанной с комплексным взаимодействием всех компонентов полиэлектролита.

В работе рассмотрены эксперименты по использованию наночастиц SiO_2 для повышения стабильности, связанной с фазовой устойчивостью полиэлектролитов на примере разработанного и запатентованного антиадгезионного разделительного смазочного состава, который существенно улучшает качество формуемой поверхности [4], упрощая ее финишную отделку и облегчая уход за контактной поверхностью формы за счет улучшения антиадгезионных свойств состава, что позволяет существенно снизить энергозатраты. Процессы, протекающие при этом в таких полиэлектролитах существенно зависят от природы стабилизирующих наночастиц.

II. Объекты и методы исследования

Стабилизирующее действие наночастиц SiO_2 изучали в образцах полиэлектролита антиадгезионного состава объемом 100 мл, приготовленного по рецептуре [4] с основными физико-химическими параметрами согласно табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические показатели антиадгезионного состава согласно [4].

Наименование показателя	Единица измерения	Значение
Плотность при 20°C	г/см^3	1.25
Водородный показатель pH	–	8–9
Массовая доля масла	мас.%	15
Массовая доля воды	мас.%	15
Массовая доля свободной щелочи в пересчете на NaOH	мас.%	2

Дисперсионная среда состояла из бидистиллированной воды. В качестве дисперсионной фазы использовано индустриальное масло. Исследуемые образцы готовили согласно процедуре, описанной в [4], с использованием воды с наночастицами SiO_2. Образцы сравнения готовили аналогично, но с бидистилированной водой без наночастиц. Фазовую устойчивость образцов определяли через определенные промежутки времени (1 сут., 10, 30, 60, 90, 100, 110, 120 сут.) по выделению дисперсионной фазы и/или появлению границы расслаивания образца.

Для эксперимента использовали гидрофобные наночастицы SiO_2 марки Aerosil диаметром от 100 до 200 нм. Суммарная концентрация наночастиц SiO_2 в непрерывной фазе составляла от 0.1 до 1.0 мас.%, что соответствует 10^7–10^8 частиц/мл. Распределение наночастиц по размерам в водной среде определяли с помощью анализатора наночастиц Nanosight LM10 фирмы Malvern согласно методике NTA (nanoparticles tracking ayalysis), используемая длина волны лазера 642 нм.

III. Результаты эксперимента и их анализ

В результате стабилизации эмульсий на границах раздела фаз образуется слой наночастиц модификатора-стабилизатора, который может иметь различную структуру. Капли дисперсной фазы окружены сформированными возможными структурами, такими как монослой частиц, бислой частиц и разветвленная сетка, состоящая из агрегатов частиц (рис. 1).

©Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2021 г.

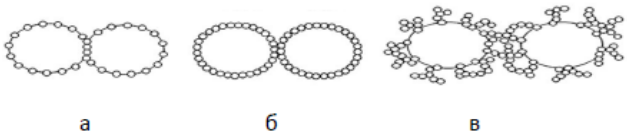


Рисунок 1. Структуры стабилизирующего слоя наночастиц, образующиеся между дисперсионными фазами в эмульсии: (а) монослой, (б) бислой и (в) разветвлённая сетка агрегатов [2].

Монослой твёрдых частиц (рис. 1а) стабилизирует дисперсионную фазу в том случае, если краевой угол смачивания частиц водной фазой <90° (обычно от 30° до 70°) [2, 3]. При увеличении концентрации наночастиц в системе до определенного уровня происходит формирование на поверхности капель более плотно упакованного слоя наночастиц и появление бислоя в области контакта таких капель (рис. 1б). Разветвлённая сетка агрегатов стабилизирует дисперсионную фазу в случае агрегации частиц в дисперсионной среде (рис. 1в), образуя трёхмерную сетку наночастиц, препятствующую движению и агрегации капель [2 и ссылки в ней]. NTA анализ наночастиц SiO_2, полученный с помощью Nanosight LM10 представлен на рис. 2 и рис. 3.

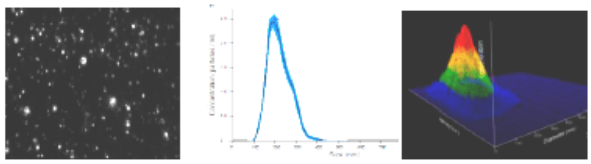


Рисунок 2. NTA анализ 10^7/мл наночастиц SiO_2 в водном растворе: в центре – распределение по размерам, слева – соответствующий видеокадр, справа – 3D-график зависимости размер частиц-интенсивность-концентрация.

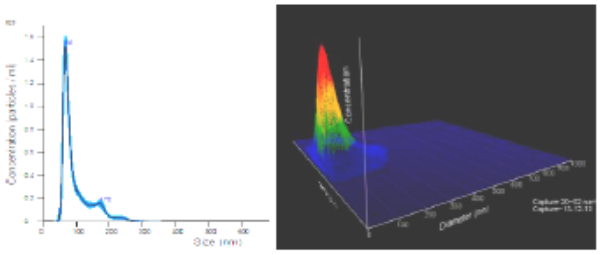


Рисунок 3. NTA анализ 10^8/мл наночастиц SiO_2 в водном растворе: слева – распределение по размерам, справа – 3D-график зависимости интенсивность-размер-концентрация.

Результаты определения фазовой устойчивости исследованных образцов представлены в табл. 2.

Таблица 2. Сравнительная динамика устойчивости исследуемых образцов антиадгезионного состава с добавлением наночастиц SiO_2 и аналогичного образца без наночастиц.

Динамика фазовой устойчивости, сут.	1	10	30	60	90	100	110	120
Выделение дисперсной фазы в образце сравнения, мас. %	2	2	2	2	2	2	10	Полное расслоение
Выделение дисперсной фазы в исследуемом образце, мас.%	2	2	2	2	2	2	2	2

Из таблицы видно, что исследуемый образец антиадгезионного состава с добавлением наночастиц SiO_2 сохраняет стабильность в течение 120 суток, в то время как образец сравнения без наночастиц на 110 сутки проявляет признаки появляющегося расслоения и завершает полное расслоение к 120 суткам.

IV. Обсуждение результатов и заключение

Использование наночастиц в качестве модифицирующих агентов обусловлено высокой химической активностью, связанной с высокими значениями их удельной поверхности, достигающими до 1000 $м^2$/г, при этом они могут быть как природного, так и искусственного происхождения. Как правило, при малых концентрациях от 0.01% до 1–5% применяется предварительное добавление в дисперсионную среду коллоидных растворов наночастиц – золей. При добавлении наночастиц в малых дозах важно достичь равномерного распределения нанодобавки в несущей среде. Для этого служит жидкая непрерывная фаза. Наночастицы SiO_2 при размерах от 10 до 200 нм имеют удельную поверхность от 180 $м^2$/г и более и так же проявляют высокую активность при малых концентрациях. Зависимости скорости адсорбции наночастиц на межфазной поверхности в эмульсии сходны с кинетическими кривыми адсорбции молекул ПАВ на границе раздела фаз [5]. Для описания скорости адсорбции наночастиц в

©Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2021 г.

[5] было использовано уравнение, аналогичное уравнению, используемому для описания кинетики мономолекулярной адсорбции молекул ПАВ в соответствии с теорией Ленгмюра:

$$dA/dt = k(A_p - A),$$

где A – адсорбция; k – константа скорости адсорбции; A_p – равновесная адсорбция; t – время. Решение уравнения адсорбции имеет вид:

$$A = A_p\,[1 - \exp(-kt)].$$

Зависимость степени заполнения поверхности дисперсионной фазы адсорбированными наночастицами SiO_2 от времени хорошо описывается этим уравнением только при малых значениях ионной силы раствора, составляющего дисперсионную среду эмульсий, при I=50 моль/м^3 [5]. При более высоких значениях ионной силы стандартное отклонение расчётных данных возрастает. Так, при ионной силе 2000 моль/м^3 капли масла стабилизировались одинарным слоем наночастиц SiO_2. При более высоких и более низких значениях ионной силы система оказывалась неустойчивой, капли масла сближались друг с другом до нулевого расстояния, что вызывает явление коалесценции в эмульсии. В [5] использовался метод динамики Ланжевена для описания кинетики движения наночастиц и дисперсной фазы. При этом рассматривалась обратимая агрегация наночастиц SiO_2, в то время как их адсорбция на поверхность капель масла считалась необратимой в связи с тем, что энергия отрыва наночастиц от поверхности дисперсионной фазы превышает 1000 kT [6]. Расчеты в [5] проводили с использованием физико-химических параметров, полученных в независимых физико-химических экспериментах. Диаметр капель внутренней фазы составлял 1000 мкм. Минимальное расстояние между каплями масла при генерации было равно 200 нм. Диаметр частиц SiO_2 был равным 50 нм, частицы генерировались на расстоянии 10 нм друг от друга. Эффективность стабилизации зависела от скорости адсорбции наночастиц на поверхности капель, которая, в свою очередь, зависела от размера и концентрации наночастиц и физико-химических параметров дисперсионной фазы и дисперсионной среды. В результате было показано, что при ионной силе 2000 моль/м^3 дисперсионная фаза стабилизировалась одинарным слоем наночастиц SiO_2, без возникновения ее флокуляции. Учитывая структурные особенности водных растворов электролитов [7-10], а также то обстоятельство, что исследованная система по физико-химическим свойствам [11-15] близка к параметрам, рассмотренным в [5], можно утверждать, что и в данном случае стабилизирующее действие наночастиц SiO_2 обусловлено формированием одинарного их слоя на межфазных границах, что оказалось достаточным для повышения фазовой устойчивости системы.

Метаданные

Influence of SiO_2 nanoparticles on the polyelectrolyte anti-adhesive compound phase stability

S.Z. Mirzaev, K.B. Egamberdiev, B.A. Allaev, O.V. Trunilina, S.K. Telaev

Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies named after U. A. Arifov of the Academy of Sciences of the RUz, Durmon Yuli str., 33, 100125, Tashkent, Uzbekistan

The stability of the polyelectrolyte of anti-adhesive compound was increased by adding SiO_2 nanoparticles with a concentration of 0.1 to 1.0 wt%. We used Aerosil SiO_2 nanoparticles with a size of 100–200 nm, the size distribution and tracking analysis of which was performed on a NanoSight LM10. An increase in stability by 20% was achieved by the formation of a monolayer of nanoparticles at the interphase boundaries of the dispersed phase and the carrier medium. The bidistilled water was used as the dispersed medium, and industrial oil was used as the dispersed phase. The test samples were prepared using water with SiO_2 nanoparticles, the comparison samples were prepared similarly, but with bidistillated water without nanoparticles. The phase stability of the samples was determined at certain intervals by the release of the dispersion phase and/or the appearance of the phase boundary of the sample. An increase in stability by 20% was achieved by the formation of a monolayer of nanoparticles at the interphase boundaries of the dispersed phase and the carrier medium.

Keywords: nanoparticles, polyelectrolyte, silicon dioxide, stability, modification

Литература (References)

[1] D.J. French, P. Taylor, J. Fowler, P.S. Clegg. Making and breaking bridges in a Pickering emulsion. J. Colloid Interface Sci. **441**, 30-38 (2015).

[2] D.A. Bydanov, M.Yu. Korolyova, E.V. Yurtov. Vliyanie struktury gelya, obrazovannogo protivopolozhno zaryazhennymi nanochastictami SiO_2 na sedimentacionnuyu ustojchivost' stabiliziruemyh imi emul'sij. Uspekhi v Himii i Himicheskoj Tekhnologii **XXXI**. No.13, 16-18 (2017).

©Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2021 г.

[3] M.Yu. Koroleva, D.A. Bydanov, E.V. Yurtov. Stabilizaciya pryamyh emul'sij Pikeringa nanochasticami SiO_2, modificirovannymi PAV. Kolloidnyj Zhurnal **81**, No.1, 61-69 (2019).
[4] S.Z. Mirzaev, O.V.Trunilina, B.A. Allaev. Patent IAP 05688 «Pasta smazochnaya dlya form». Agentstvo po intellektual'noj sobstvennosti Respubliki Uzbekistan, Rasmij Ahborotnoma № 11, S 41, (2018).
[5] A.M. Tokarev, N.V. Dobrozhickij, M.Yu. Koroleva. Modelirovanie stabilizacii pryamyh emul'sij nanochasticami SiO_2. Uspekhi v Himii i Himicheskoj Tekhnologii **XXVII**. No.6, 125-128 (2013).
[6] B.P. Binks. Particles as surfactants-similarities and differences. Current Opinion in Colloid & Interface Science **7**, No.1-2, 21-41 (2002).
[7] M.F. Chaplin. A proposal for the structuring of water. Biophys. Chem. **83**, No.2, 211-221 (2002). www.lsbu.ac.uk/water/chaplin.
[8] S.J. Grabowski. A new measure of hydrogen bonding strength – *ab initio* and atoms in molecules studies. Chem. Phys. Lett. **338**, 361-366 (2001).
[9] Shui Yin Lo, Xu Gengb, David Gann. Evidence for the existence of stable-water-clusters at room temperature and normal pressure. Physics Letters A **373**(42), 3872-3876 (2009).
[10] R. Ludwig. The effect of hydrogen bonding jn the thermodynamic and spectroscopic properties of molecular clusters and liquids. Phys. Chem. Chem. Phys. **4**, 5481-5387 (2002).
[11] K. Bhattacharjee, U.Kaatze, S.Z.Mirzaev. Sound attenuation near the demixing point of binary liquids. Interplay of critical dynamics and noncritical kinetics. Rep. Prog. Phys. **73**, No.6, p. 36 (2010).
[12] S.Z. Mirzaev,S.Q. Telyaev. Relaxation spectroscopy of SiO_2-water nanofluids. Uzb. J. Phys.**14**, No.5-6, 322-325 (2012).
[13] S.Z. Mirzaev, U.A. Yokubov, S.K. Telyaev. The using silicon dioxide nanoparticles in cement as an additive. In: The 7-th CAS-TWAS Symposium on Green Technology, 22-25 July, Beijing, China, p.102 (2018).
[14] S.Z. Mirzaev, U.A. Yokubov, S.K. Telyaev. Ultrasonic relaxation spectroscopy of suspensions of particles in water. In: 21-st International Symposium on Nonlinear Acoustics (ISNA) and the International Conference on Nonlinear Elasticity in Materials (ICNEM), 9-13 July, 2018, New Mexico, USA, p.21-4 (2018).
[15] S.Z. Mirzaev, U.A. Yokubov, S.K. Telyaev. The technology of introducing active nanoadditives into the cement. 6th International Conference & Exhibition on Advanced & Nano Materials (ICANM 2018), 6-8 August, Quebec, Canada, p.55 (2018).

Функционал полиэлектролитларнинг фазавий барқарорлигига SiO_2 нанозарраларнинг таъсири

С.З. Мирзаев, К.Б. Эгамбердиев, Б.А. Аллаев, О.В. Трунилина, С.К. Теляев

Ўзбекистон Республикаси Фанлар академиясининг У.А. Орифов номидаги Ин-плазма ва лазер технологиялари институти, Дўрмон йўли 33, 100125 Тошкент, Ўзбекистон

SiO_2нанозарраларнинг концентрациясига 0.1 дан 1.0% мас гача қўшилиши полиэлектролитли антиадгезион таркибнинг барқарорлиги ошади. Ўлчамлар бўйича тақсимлаш ва трекинг NanoSight LM10 анализаторида Aerosil маркали 100–200 нм ўлчамдаги SiO_2 нанозарралари қўлланилган холда кузатувлар олиб борилган. Дисперсланган мухит бидистилляцияланган сувдан ташкил топган. Дисперс фаза учун индустриал мой ишлатилган. Тадқиқот қилинаётган намуналар SiO_2 нанозаррачали сув билан тайёрланган, таққослаш намуналари худди шу усулда тайёрланиб нанозаррачали сув ўрнига бидистилланган сув ишлатилган. Тадқиқот қилинаётган намуналарда маълум вақт оралиғида дисперс фазанинг ажралиши ёки ажралиш чегарасининг кўриниши орқали фазавий барқарорлиги аниқланди. Моноқатлам нанозарраларнинг фазавий оралиқ дисперс чегаралари ва дисперс мухитларни пайдо қилиш натижасида барқарорлик 20% га оширилди.

Калит сўзлар: нанозарралар, полиэлектролит, кремний диоксиди, барқарорлик, модификация

©Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2021 г.

3

3