

УДК.541,64:546.26-162

А. П. Возняковский, докт. хим. наук;
В. В. Солодкий, А. Ю. Качальников, инженеры

ФГУП НИИСК им. С. В. Лебедева. Санкт-Петербург, Россия

РАСЧЕТ ПОВЕРХНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОРАЗМЕРНЫХ ВЕЩЕСТВ (МЕТОД ОБРАЩЕННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ)

The method of inversed gas chromatography on detonation nanodiamonds as an example was used for calculation of surface tension of nanodispersed substances.

В полимерном материаловедении в качестве физического модификатора эластомеров все шире применяют нанougлероды (наноалмазы детонационного синтеза, фуллерены, нанотрубки) [1]. Композиционные материалы, получаемые по этой технологии, в настоящее время принято относить к нанокомпозитам (*НК*). Эффект усиления, достигаемый при использовании нанougлеродов, связывают с формированием физической сетки супрамолекулярных структур, формирующихся под воздействием полевого влияния наночастиц [2]. В рамках этой модели значительный практический интерес представляет информация о значениях поверхностной энергии частиц наноразмерных наполнителей. Наибольшие затруднения при этом обусловлены сложностями сохранения вещества в ультрадисперсном состоянии. Это практически осуществимо только при их распределении в некоей среде. В случае детонационных наноалмазов в качестве дисперсионной среды, как правило, используют воду, для фуллеренов – толуол. Однако флуктуационные процессы, происходящие в низкомолекулярных жидкостях, затрудняют количественные расчеты параметров поверхностных явлений. С практической точки зрения оптимальным является распределение наноразмерных частиц в высоковязких полимерных средах. В этом случае возможно применять сорбционные методы исследования. Рассмотрим возможности, предоставляемые динамическим сорбционным методом – методом обращенной газовой хроматографии (*ОГХ*).

Теория

Расчет термодинамических параметров в методе *ОГХ* базируется на экспериментально определяемых при его использовании значениях удельных удерживаемых объемов – V_g^0 [3]. В случае (*НК*) при расчете V_g^0 необходимо возникновение границы раздела фаз в объеме полимера. В подобных случаях удерживание сорбата определяется двумя парциальными механизмами: растворением в дисперсионной среде и адсорбцией на границе раздела фаз

$$V_g^0 = L_1 + K_A S_A, \quad (1)$$

где L_1 – парциальный вклад растворения; $K_A S_A$ – парциальный вклад, обусловленный адсорбцией молекул сорбата на поверхности нанофазы; K_A – константа адсорбционного взаимодействия; S_A – площадь поверхности нанофазы в 1 г полимера.

Для расчета термодинамических параметров системы необходимо предварительно рассчитать значения, соответствующие парциальным вкладам механизмов растворения и адсорбции. В случае *НК* более сложная морфология обуславливает и, соответственно, более сложный характер механизма сорбции. Необходимо учитывать, что реальный процесс адсорбции молекул сорбата активными центрами поверхности раздела фаз осложнен конкурентным процессом адсорбции сегментов гибкого блока. Такого рода процесс может быть записан в виде уравнения



где M – сегмент гибкого блока, D – адсорбционный центр частицы нанофазы, A – низкомолекулярный сорбат.

Константа равновесия этого процесса K_p ,

$$K_p = \frac{c_n \cdot [AD]}{[A][MD]} = \frac{(c_n^0 + x)x}{[A][N_0 - x]}, \quad (3)$$

где c_n^0 – концентрация сегментов гибкого блока в переходном слое (моль/см³); x – концентрация сорбированных молекул A (моль/см³); N_0 – поверхностная концентрация адсорбированных сегментов гибкого блока (моль/см²); $[A]$ – концентрация сорбата в дисперсионной среде.

Преобразуем (1) в следующий вид:

$$V_g^0 = K_L v_L + \frac{dq}{dc} S, \quad (4)$$

где $K_L v_L$ – вклад процесса растворения сорбата в дисперсионной среде; v_L – удельный объем дисперсионной среды; K_L – коэффициент распределения сорбата, характеризующий процесс растворения; $(dq/dc)S$ – вклад адсорбционного взаимодействия; S – площадь поверхности частиц нанофазы в 1 см³ среды, q – поверхностная концентрация молекул сорбата A , c – концентрация A в газовой фазе.

В рассматриваемом случае $q = AD = x$. Поэтому для расчета величины V_g^0 необходимо решить уравнение (3) относительно x , а затем определить производную

$$\frac{dq}{dc} = \frac{dx}{dc} = \frac{dx}{d[A]} \cdot \frac{d[A]}{dc} = K_L \frac{dx}{d[A]}. \quad (5)$$

Решая (3) и подставляя значения x в (5) и (4), получаем уравнение типа (1), учитывающее особенности сорбции низкомолекулярных веществ в рамках предложенной модели супрамолекулярной организации **НК**:

$$V_g^0 = K_L v_L + K_L \left[-(K_p/2) + (K_p/2) * \frac{1 + N_0 / (c_n^0 + K_p K' h)}{\left(1 + \frac{4K_p K' h N_0}{(c_n^0 + K_p K' h)^2} \right)^{1/2}} \right] * S_A \quad (6)$$

где h – высота пика в мм.; K' – чувствительность детектора, моль/см³мм; S_A – площадь поверхности частиц нанофазы в 1 см³ дисперсионной среды.

Анализ уравнения (6) показывает, что в предельных случаях $h \rightarrow \infty$ и $h \rightarrow 0$ значения V_g^0 не зависят от величины пробы. Так, при $h \rightarrow \infty$

$$(V_g^0)_{h \rightarrow \infty} = K_L v_L = L \quad (7)$$

а при бесконечно малых пробах ($h \rightarrow 0$)

$$(V_g^0)_{h \rightarrow 0} = K_L v_L + K_L K_p (N_0 / c_n^0) S \quad (8)$$

Из (8) следует, что $K_A = K_L K_p N_0 / c_n^0$ – константа адсорбционного взаимодействия зависит от соотношения концентраций адсорбированных сегментов гибкого блока на поверхности частиц (N_0) и в межфазном слое (c_n^0). Следовательно, строго говоря, величины K_A для частиц нанофазы в объеме полимера и в атмосфере воздуха не совпадают.

Комбинируя уравнения (1) и (7), можно рассчитать значение вклада адсорбции как

$$A = V_g^0 - (V_g^0)_{h \rightarrow \infty} \quad (9)$$

Таким образом, если экспериментально оказывается возможным выйти на уровень концентраций сорбата (величины пробы), при которых значения V_g^0 не зависят от величины пробы, то данные **ОГХ** могут быть использованы для расчета значений парциальных вкладов растворения и адсорбции.

Комбинация уравнений (8) и (9) позволяет рассчитать значения N_0 и c_n^0 . В рамках поставленной задачи выполняется расчет поверхностной энергии частиц нанофазы. Опираясь на предположение о тождестве Лондоновской составляющей работе адгезии (W_A) и изменения свободной энергии Гиббса при десорбции с единицы поверхности метиленовой группы молекулярной пробы, имеем

$$W = \Delta G_{A(CH_2)} / N_{AV} \times a_{CH_2} \quad (10)$$

где N_{AV} – число Авогадро, a_{CH_2} – площадь, занимаемая метиленовой группой на поверхности адсорбента. Значение свободной энергии Гиббса на 1 моль метиленовых групп может быть рассчитано по уравнению

$$\Delta \bar{G}_{A(CH_2)} = -RT \ln \frac{V_R^{n+1}}{V^n}, \quad (11)$$

где R – газовая постоянная; T – температура, V_R^{n+1} ; V^n – удерживаемые объемы для n -алканов с числом атомов углерода $(n+1)$ и n . При использовании в качестве сорбатов n -алканов только неполярные силы вносят вклад в $\Delta G_{A(CH_2)}$ и, следовательно, эта величина соответствует работе адгезии между неполярной жидкостью и твердой поверхностью.

Работу адгезии можно выразить известным выражением Фаукса :

$$W_A = 2(\gamma_1 * \gamma_2^L)^{1/2} \quad (12)$$

где γ_1 – поверхностное натяжение неполярной жидкости, γ_2^L – лондоновская компонента поверхностного натяжения второго компонента. Комбинация уравнений (10) и (12) дает выражение для расчета γ_2^L

$$\Delta \bar{G}_{A(CH_2)} / N a_{CH_2} = 2(\gamma_{CH_2} * \gamma^L)^{1/2}. \quad (13)$$

Эксперимент

Наномодификаторы. Использовали детонационные наноалмазы, синтезированные ФГУП «Технолог», г. Санкт-Петербург. Содержание целевого компонента в порошке не менее 98,5 % (по массе).

С целью сопоставления был изучен также высокодисперсный порошок двуокиси кремния марки А-300 фирмы ДеГуссо.

Метод динамического светорассеяния [4]. Метод динамического светорассеяния позволяет измерять коэффициенты диффузии, а также гидродинамические размеры полимерных молекул и их ассоциатов в растворах. Измерения гидродинамических размеров проводились с помощью анализатора размеров субмикронных частиц «Coulter N4» (фирма Coultronics, Франция), работающего по принципу коррелометра. В приборах этого типа изме-

ряется автокорреляционная функция тока фотоумножителя, возбуждаемого светом, рассеянным макромолекулами, находящимися в растворе. С целью получения распределения частиц ДНА по гидродинамическим размерам использовали метод обработки измеряемых автокорреляционных функций, описанный [5].

Метод ОГХ. Расчет термодинамических параметров в методе ОГХ базируется на экспериментально определяемых значениях удельных удерживаемых объемов V_g^0 . При расчете значений V_g^0 учитывали особенности хроматографического поведения исследуемых композиционных материалов. В работе применяли хроматографическую установку, конструктивные особенности которой позволяли проводить физико-химические измерения [6]. Детектор по теплопроводности, газ-носитель: гелий. Сорбатами служили нормальные алканы $C_5 \dots C_{10}$ из стандартных наборов для хроматографии. По степени очистки все сорбаты относились к «хроматографически чистым».

Приготовление суспензий. Для получения суспензий наномодификаторов их помещали в среду полярной низкомолекулярной жидкости (являющейся растворителем ПДМС) и обрабатывали в поле УЗ. Рассчитанное оптимальное время озвучивания 10 мин (рис. 1) позволяло получать суспензии наноразмерных частиц ДНА. Стабильность суспензии составила не менее 4 ч, что вполне достаточно для получения нанокompозита согласно растворной методике.

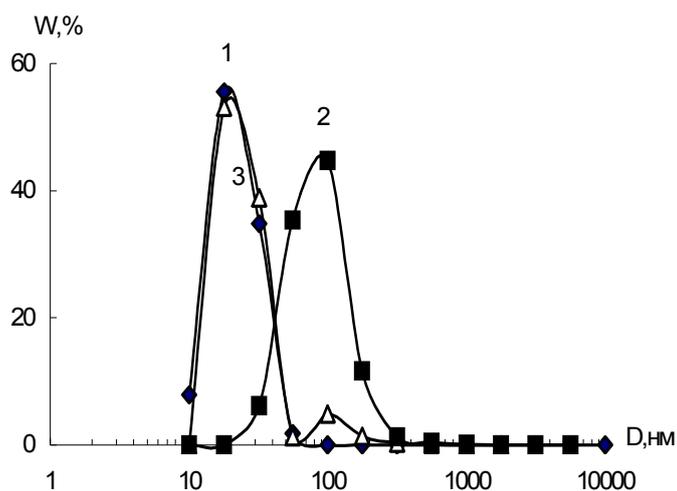


Рис. 1. Относительное распределение частиц исходных ДНА в воде без обработки УЗ (1), обработанных УЗ в течение 5 (2) и 10 мин. (3). Интервале 5 – 15 мин.

Приготовление колонок. Готовую суспензию ДНА при интенсивном перемешивании добавляли в толуольный раствор полидиметилсилоксана. Суспензию наносили на твердый носитель методом выпаривания.

Для каждой системы нанокompозит – низкомолекулярное вещество имеет такую температуру, ниже которой хроматографические пики всех использованных сорбатов оказываются асимметричными.

Асимметричность хроматографических пиков, как известно, может быть обусловлена неравновесностью хроматографического процесса. Основным признаком неравновесности – наличие зависимости значений V_g^0 , рассчитанных по времени удерживания максимумов пиков, от скорости потока газа-носителя и толщины пленки исследуемого полимера, нанесенной на твердый носитель. С целью доказательства выполнения условий равновесной хроматографии приготовили колонки, содержащие 5 и 10 % полимера массы твердого носителя (Inerton N-

Super; фракция 0.200 – 0.215 мм), для которых определены значения V_g^0 сорбатов в зависимости от скорости потока газа-носителя и высоты пика. Следует также учитывать, что изменение количества нанокompозита, нанесенного на 1 г твердого носителя единой природы, эквивалентно соответствующему изменению толщины его пленки. На рис. 2 в качестве примера приведен массив значений V_g^0 , полученный для приготовленных колонок, в зависимости от варьируемых параметров эксперимента.

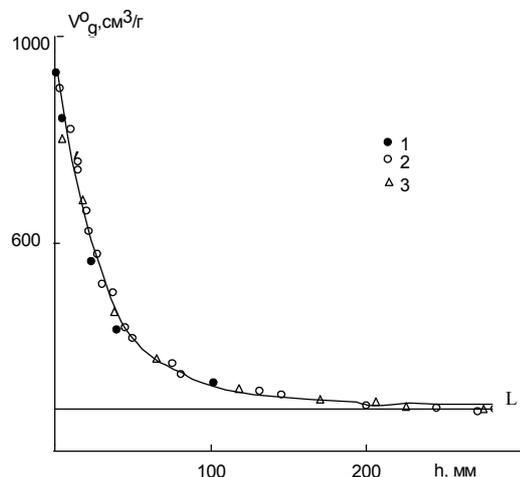


Рис. 2. Общий вид зависимости величин V_g^0 сорбата от высоты хроматографического пика h для образца НК -3 % (по массе). ДНА. ($T=30$ °C) Скорость потока газа-носителя $F=10$ (1,2) и 93 $cm^3/мин$ (3). Количество нанесенного на носитель нанокompозита 5 (1) и 10 % (по массе) носителя (2,3). L – вклад, соответствующий растворению сорбата в дисперсионной среде. Пояснения в тексте.

Данные рис. 2 демонстрируют, что значения V_g^0 , полученные для колонок с различной толщиной пленок полимера в широком интервале величин проб и скоростей газа – носителя, укладываются на единую огибающую кривую, отражающую функциональную связь значений V_g^0 и концентрации сорбата. Наличие единой огибающей кривой для значений V_g^0 , полученных при различных скоростях потока и толщины полимерной пленки, указывает на соблюдение условий равновесной хроматографии. В этом случае асимметричность хроматографических пиков определяется нелинейностью изотермы адсорбции на поверхности частиц нанофазы.

Значения γ^L (мН/м) для высокодисперсной двуокиси кремния А-300 и детонационных наноалмазов

Т, °C	А-300	ДАН
	γ^L	γ^L
49.4	41.8	10.1
54.7	41.5	10.1
60.2	44.1	10.9

Микроскопия. Весьма важно для целей работы было убедиться, что частицы наномодификаторов равномерно распределились по объему полимерной матрицы. С этой целью использовали оптическую микроскопию. Полученные для анализа пленки имели равномерную темно-серую окраску. Отдельные частицы ДАН были неразличимы, кроме крайне редких неразрушимых агрегатов. Методом электронной микроскопии установлен средний размер агрегатов ДАН в полимерной дисперсионной среде – 30 нм.

Полученные согласно предложенной методике значения поверхностного натяжения представлены в таблице. Отметим, что значения γ^f для А-300 оказались несколько выше, значений, приводимых в справочной литературе (около 30 мН/м) [7]. Это можно объяснить тем, что за счет распределения и стабилизации в полимерной матрице частиц А-300 нам удалось получить двуокись с более высокой степенью дисперсности. Данные таблицы также показывают, что при сопоставимых среднечисленных размерах частиц А-300 и ДАН значения γ^f для частиц ДАН значительно меньше по сравнению с γ^f частицами А-300. Такое значительное различие можно объяснить, опираясь на теорию наноразмерных веществ. При уменьшении размера частиц ниже определенного значения доля поверхностных атомов значительно увеличивается и может достигать 50 % [8]. В свою очередь, это обуславливает получение более совершенной структуры поверхности и снижение поверхностного натяжения. Данные таблицы подтверждают, высказанное ранее предположение, что не столько размер частиц, сколько их тип организации влияют на поверхностные свойства частиц. В данном случае фрактальная организация частиц ДАН отражается на их поверхностных характеристиках.

Литература

1. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направлений исследований. /Под. ред. М. К. Роко, Р. С. Уильямса, П. Аливисатоса. Пер. с англ. М.: Мир, – 2002. – 292 с.
2. Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. Е. Наночастицы металлов в полимерах. – М.: Химия, 2000. – 672 с.
3. Нестеров А. Е. Обращенная газовая хроматография – Киев: Наук. думка, 1988. – 184 с.
4. Спектроскопия оптического смешения и корреляция фотонов //Под. ред. Камминса Г., Пайка Э. М.: Мир, 1978. – С. 584.
5. *Photon Correlation and Light Bearing Spectroscopy* //Cummins H.Z, Pike E.R., Eds., New York: Plenum, 1974.
6. Брагинская Т. Г., Клюбин В. В. //Высокомолек. соед. А. 1986. **28**, № 6. – С. 1222.
7. Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И.. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986. – С. 272.
8. Wang M.-J., Tu H., Murphy L. J., Mahmud K. //Rubber chemistry and technology. – 2000 – **74**. – P. 666 – 677.

Поступила 06.07.2006 г.