

ВЫСОКОДИСПЕРСНЫЙ КРЕМНЕЗЕМ В ЖИДКОЙ СРЕДЕ**В.М. Гунько, В.И. Зарко**

*Институт химии поверхности Национальной академии наук Украины
ул. Ген. Наумова 17, 03164 Киев-164*

Проведен анализ влияния морфологии и природы поверхности пирогенных оксидов на основе кремнезема на свойства водных дисперсий: распределение частиц по размерам, электрофоретическая подвижность с учетом пористости агрегатов первичных частиц, плотность поверхностного заряда и адсорбция ионов тяжелых металлов из раствора.

An analysis has been carried out of the effects of morphology and surface nature of silica-based fumed oxides on the properties of aqueous dispersions with respect to: particle size distribution, electrophoretic mobility taking into account porosity of aggregates of primary particles, the surface charge density, and adsorption of heavy metal ions from the solution.

Введение

Пирогенный кремнезем характеризуется многоступенчатой структурной иерархией частиц, начиная от первичных (5-20 нм), образующих агрегаты (100-500 нм) и агломераты агрегатов (~1-50 мкм), и заканчивая частицами видимых размеров. Каналы и зазоры между первичными частицами в агрегатах и межчастичные пространства в агломератах, хорошо видимые на микрофотографиях, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии [1, 2], обуславливают эффективную пористость высокодисперсного кремнезема (ВДК). Об этом свидетельствует и изотермы адсорбции азота (рис. 1, а), соответствующие наличию достаточно широких пор (рис. 1, б), рассчитанных по методу, описанному в работах [3, 4]. Однако объем пор (табл. 1, V_p), заполняемый азотом при $p/p_0 \rightarrow 1$, оказывается значительно меньше, чем пустой объем (V_{em}) в порошке ВДК, определяемый из насыпной плотности $V_{em} = (1000/\rho_{ap} - 1/\rho_0) \approx 20-27 \text{ см}^3/\text{г}$ (где насыпная плотность ρ_{ap} в г/л и истинная плотность кремнезема ρ_0 в г/см³). Следует отметить, что размеры агрегатов (рис. 2) зависят от размеров первичных частиц, но изолированные первичные частицы наблюдаются только в случае наименее дисперсных пирогенных кремнеземов, например, ОХ-50 со средним размером первичных частиц около 40 нм [1].

При уменьшении размеров агрегатов уменьшается среднее число контактов между соседними первичными частицами, образующими эти агрегаты. Исходя из теории объемного заполнения микропор и капиллярной конденсации в мезопорах [5], можно предположить, что вода, адсорбированная на поверхности ВДК, локализуется в местах контактов первичных частиц, о чем свидетельствует и наличие полосы свободных гидроксильных групп в ИК спектры непрогретых образцов ВДК. Поэтому при уменьшении числа таких контактов должна увеличиваться доля свободных гидроксильных групп (S_{OH}), проявляющихся в ИК спектрах в виде узкой полосы в области $\nu_{OH} = 3750 \text{ см}^{-1}$. Наблюдаемая корреляция между S_{OH} и размером первичных частиц (средний размер частиц кремнезема связан с удельной поверхностью простой формулой $d \text{ (нм)} \approx 2727.27/S_{БЭТ}$) или удельной поверхностью $S_{БЭТ}$ (рис. 3) может быть

обусловлена как отмеченным эффектом, так и изменениями условий синтеза при формировании больших по размеру первичных частиц и особенностями строения поверхности частиц разного размера. В целом варьирование условий пирогенного синтеза позволяет управлять структурой контактов первичных частиц в агрегатах и топологией поверхности самих первичных частиц ВДК [6].

Таблица 1. Характеристики ВДК с низкой гидрофильностью поверхности

№	ρ_{ap} , г/л	$S_{БЭТ}$, м ² /г	V_p , см ³ /г	R_p , нм	D , Нм	$C_{w,105}$, мас%	$C_{w,900}$, мас%
1	37	144	0,261	3,7	18,9	1,0	1,1
2	37	160	0,290	3,9	17,0	0,8	0,8
3	49	206	0,411	4,0	13,2	1,0	0,9
4	43	226	0,437	3,9	11,4	1,0	0,9
5	46	337	0,608	3,6	8,3	1,2	1,0
6	42	381	0,667	3,5	7,2	1,4	1,0

Примечание. $S_{БЭТ}$ – удельная поверхность, V_p – объем пор, ρ_{ap} – насыпная плотность, R_p – средний радиус пор, d – средний диаметр первичных частиц, $C_w = C_{w,105} + C_{w,900}$; $C_{w,105}$ – количество воды, десорбирующейся при $T < 105^\circ\text{C}$ и $C_{w,900}$ – количество воды, десорбирующейся при $105 < T < 900^\circ\text{C}$.

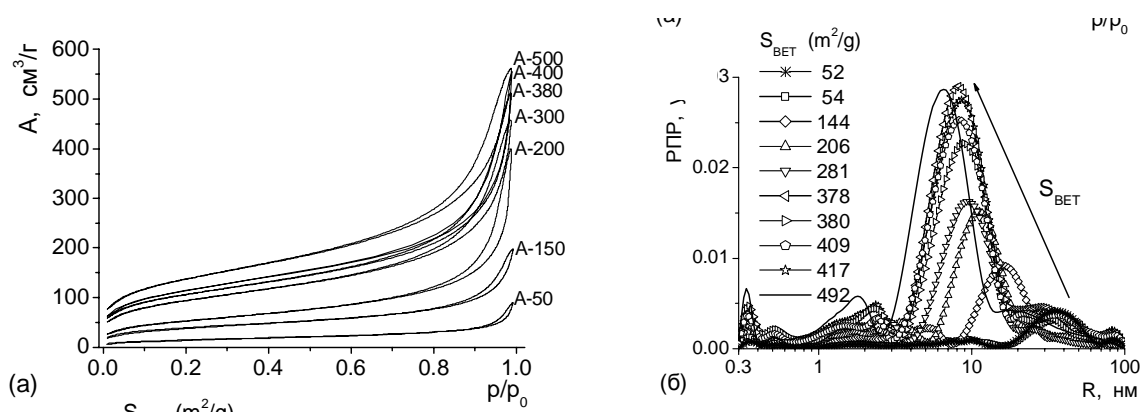


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции азота ($T = 77,4 \text{ K}$) на поверхности ВДК с различной удельной поверхностью (а) и распределение пор в агрегатах и агломератах ВДК с различной удельной поверхностью (б).

Вода, адсорбированная на поверхности дисперсных оксидов, играет очень важную роль в их физико-химических свойствах, а также в их биологической активности. Содержание различных форм воды (C_w), адсорбированной на поверхности дисперсных непористых оксидов, зависит от природы поверхности и температуры подготовки, и может изменяться в широких пределах: почти от нуля (образцы, прокаленные в вакууме и сохраняющие в основном одиночные группы $\equiv\text{МОН}$) до десяти и более процентов (смешанные оксиды, на поверхности которых большая часть адсорбированной воды находится в молекулярной форме) [1, 6-9].



Рис. 2. Агрегаты первичных частиц пирогенного кремнезема с удельной поверхностью около $50 \text{ м}^2/\text{г}$.

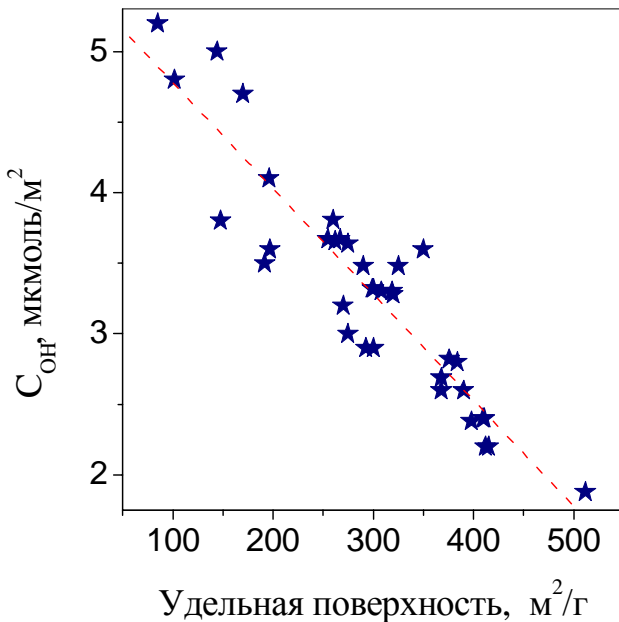


Рис. 3. Зависимость концентрации свободных силанольных групп ($\nu_{\text{OH}} = 3750 \text{ см}^{-1}$) от удельной поверхности кремнезёмов, синтезированных при различных условиях.

Распределение молекулярно адсорбированной воды по поверхности адсорбента зависит от природы последней. На поверхности ВДК молекулы воды образуют кластеры вблизи силанольных групп (примерно каждый второй атом Si на поверхности имеет OH-группу) в области контактов первичных частиц в агрегатах, не формируя сплошного покрытия даже при $C_w > 10 \text{ мас.}\%$, так как их взаимодействие с силоксановыми связями энергетически невыгодно (нормальная составляющая дипольного момента связи Si-O в мостике $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ мала, так как угол SiOSi превышает 140°), что позволяет говорить о некоторой гидрофобности $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ мостиков. Однако, например, на пирогенном диоксиде титана образуется сплошной слой воды уже в обычных условиях, так как концентрация OH-групп на нем значительно выше, чем на ВДК, - на поверхности отсутствуют гидрофобные участки [9-13]. Эти особенности распределения адсорбированной воды отражаются в десорбционных термограммах (рис. 4), полученных методом однопролетной-времяпролетной масс-спектрометрии [9]. Ассоциативная десорбция воды с поверхности диоксида титана происходит при более

низкой температуре и с меньшей энергией активации, чем в случае ВДК. После получасовой регидратации тех же образцов десорбционные пики смещаются в область низких температур, что обусловлено меньшей энергией активации десорбции молекул из больших кластеров воды (молекулярная десорбция) или с участием близко расположенных групп $\equiv\text{MOH}$ и $\equiv\text{MO(H)M}\equiv$ (ассоциативная десорбция), так как на начальной стадии адсорбции образуются островковые структуры [9, 14, 15].

Вакуумирование до 10^{-9} Торр при комнатной температуре приводит к удалению значительного количества адсорбированной воды: более 60% с кремнезема, более 80% с диоксида титана и более 90% с титанокремнезема [9]. Эти различия обусловлены величинами C_w и соотношениями молекулярно и диссоциативно адсорбированной воды на разных оксидах (природа поверхности которых и определяет указанные параметры) и тем обстоятельством, что при вакуумировании без нагревания удаляется в основном молекулярно адсорбированная вода.

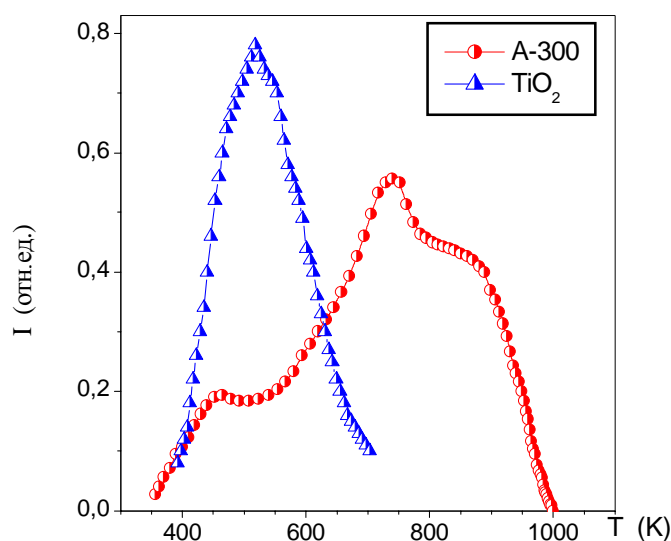


Рис. 4. Термограммы десорбции воды с поверхности пирогенного кремнезема и диоксида титана по данным однопролетной-времяпролетной масс-спектрометрии.

Вакуумирование до 10^{-9} Торр при комнатной температуре приводит к удалению значительного количества адсорбированной воды: более 60% с кремнезема, более 80% с диоксида титана и более 90% с титанокремнезема [9]. Эти различия обусловлены величинами C_w и соотношениями молекулярно и диссоциативно адсорбированной воды на разных оксидах (природа поверхности которых и определяет указанные параметры) и тем обстоятельством, что при вакуумировании без нагревания удаляется в основном молекулярно адсорбированная вода.

Теоретические исследования адсорбции/десорбции воды (см. работы [9, 15] и ссылки в них) показывают, что энергия активации десорбции минимальна для плотных островков ОН-групп на смешанных оксидах, когда в реакции принимают участие рядом расположенные концевые (основные, электроно-донорные) и мостиковые (бренстедовские кислотные) ОН-группы и адсорбированные молекулы воды, участвующие в эстафетном переносе протонов от мостиковых групп к концевым, что существенно снижает энергию активации протонных переносов. Энергия активации диссоциативной адсорбции H_2O (E^\ddagger) на связи $\equiv\text{M}_{(1)}\text{-O-M}_{(2)}\equiv$ меньше, когда реакция протекает с участием $\equiv\text{M}_{(1)}(\text{OH})\text{-O-M}_{(2)}(\text{OH})\equiv$, т. е. уже при наличии концевых ОН-групп, и $\text{M}_{(1)} \neq \text{M}_{(2)}$. Например, при $\text{M}_{(1)} = \text{Al}$ и $\text{M}_{(2)} = \text{Si}$ $E^\ddagger \approx 100$ кДж/моль, что примерно в два с половиной

раза меньше, чем в аналогичной реакции с участием связи $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$, что в основном обусловлено отличиями в энергиях H^+ -переносов и характере донорно-акцепторных связей $\text{Al}\leftarrow\text{OH}_2$, $\text{Si}(\text{OH})\leftarrow\text{OH}_2$ и $\text{Si}\leftarrow\text{OH}_2$ для указанных центров на поверхности оксидов [9].

Степень гидратации поверхности и ее природа (бренstedовская (В) и льюисовская (L) кислотность при переходе от кремнезема к смешанным оксидам) влияют и на механизм ассоциативной десорбции молекул воды. При относительно низких температурах и наличии адсорбированных молекул воды на поверхности смешанных оксидов, обладающих высокой В- (и L-) кислотностью, механизм реакции определяется протонными переносами между мостиковыми и концевыми ОН-группами с участием молекул воды. При значительном повышении температуры на поверхности остаются только одиночные изолированные ОН-группы и энергия активации десорбции возрастает в два-три раза (рис. 4, последний пик в области 800-900 К).

Бренstedовские и льюисовские кислотные свойства оксидов могут быть оценены по оптическим спектрам адсорбированных индикаторов. Так, спектры адсорбированного диметиламиноазобензола (ДМААБ) (рис. 5) свидетельствуют о наличии В- ($\lambda = 490\text{-}545$ нм) и L- ($\lambda = 550\text{-}560$ нм) кислотных центров на TiO_2 , Al_2O_3 и смешанных оксидах и о слабой кислотности ВДК, на поверхности которого ДМААБ адсорбируется в результате образования дисперсионных или водородных связей.

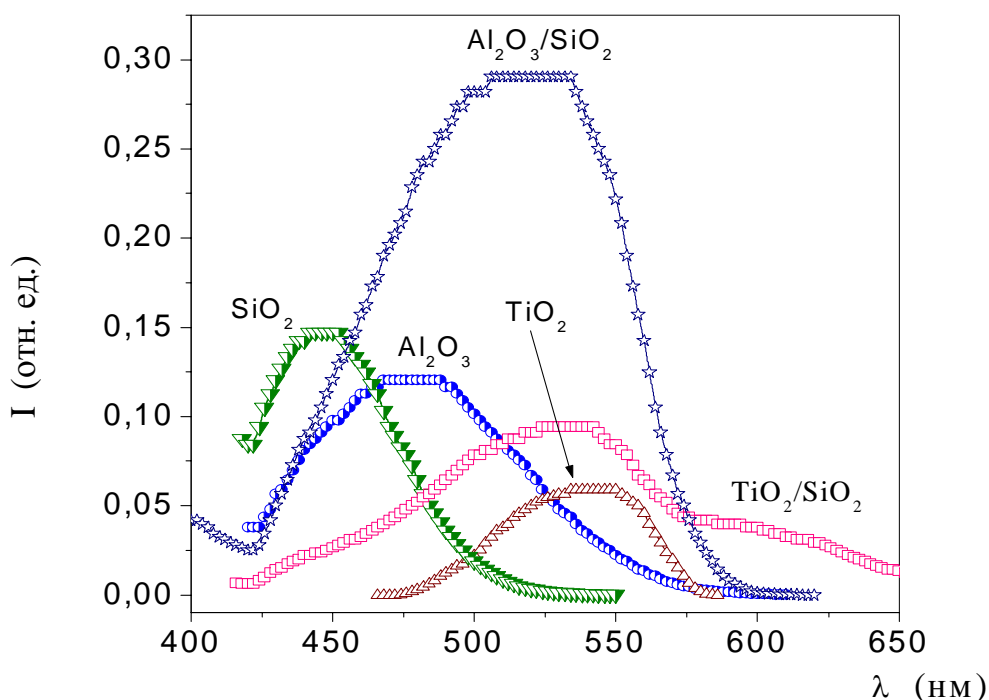


Рис. 5. Оптические спектры диметиламиноазобензола, адсорбированного на поверхности различных пирогенных оксидов.

В-кислотность мостиковых ОН-групп $\equiv\text{M}_{(1)}\text{O}(\text{H})\text{M}_{(2)}\equiv$ может быть также оценена по зарядам на атомах Н и О или по энергиям реакций депротонирования [11, 16]. L-кислотность характеризуется положением нижней вакантной молекулярной орбитали ($E_{\text{HВМО}}$), локализованной на электроноакцепторном атоме (неполно-координированном атоме металла), и зарядом этого атома (q_M) и чем ниже лежит $E_{\text{HВМО}}$, и чем больше q_M , тем выше L-кислотность центра [9-19]. Характеристики В- и L-центров в значительной степени определяют активационные параметры реакций адсорбата (А) с участием поверхностных ОН-групп. Так, энергия активации реакций, протекающих по $S_{\text{Ni}}(\text{M})$, S_{Ei}

и другим механизмам с участием ОН-групп, на 70-85% определяется затратами на перенос H^+ , H^\bullet или H^- (предреакционный комплекс \rightarrow переходное состояние (ПС) при достаточно близкой геометрии этих циклических структур), время которого обычно 1.5-3 раза превышает время колебания Н в ОН-группе, согласно динамическим квантово-химическим расчетам [20, 21]. Формирование циклического ПС существенно снижает энергию активации реакций E^\ddagger , так как отрыв ионов или радикалов в чистом виде требует значительно большей энергии. Кроме того, E^\ddagger снижается при повышении В-кислотности ОН-групп и L-кислотности центров, на которых образуются предреакционные комплексы с донорно-акцепторной связью $M \leftarrow A$. Очевидно, что природа поверхности оксидов и наличие структурной иерархии частиц обуславливают весьма необычные свойства суспензий ВДК и других пирогенных оксидов.

$$D_{ef} = 0,225 + 0.648 \exp(-t_{us}(h)/0,48) \text{ (мкм)} \quad (1)$$

Численные константы в ур. (1) зависят от типа кремнезема и состава суспензии.

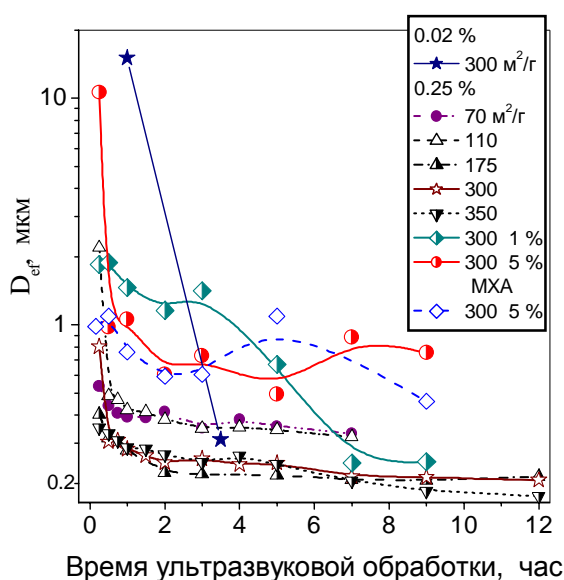


Рис. 6. Зависимость эффективного диаметра частиц в водных суспензиях ВДК с различной удельной поверхностью.

В водных суспензиях возможны изменения на всех уровнях структурной иерархии ВДК вследствие нескольких процессов: незначительного растворения поверхностного слоя, диссоциации силанольных групп с образованием SiO^- при pH выше точки нулевого заряда (что обуславливает электростатическое отталкивание частиц), образования двойного электрического слоя, структурирования граничного слоя воды (более 1 нм), формирования сетки водородных связей между частицами с участием молекул воды, броуновского движения частиц, седиментации, кинетической и седиментационной агрегации [22]. Внешнее механическое воздействие также может изменять структуру вторичных частиц. Например, в результате ультразвуковой обработки водных суспензий ВДК с различной удельной поверхностью эффективный диаметр D_{ef} (средний гидродинамический диаметр = средний геометрический диаметр + толщина слоя скольжения) зависит от времени обработки t_{us} (рис. 6). Поскольку

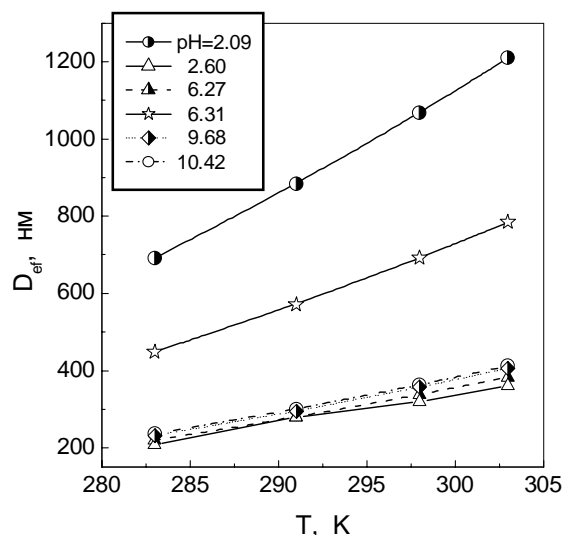


Рис. 7. Зависимость D_{ef} от температуры для дисперсий ВДК при $S_{БЭТ} = 175 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$ (закрашенные символы) и $270 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$ (незакрашенные символы) при разных pH; $C_{SiO_2} = 0,02 \text{ мас.}\%$, $t_{us} = 3,5 \text{ час}$.

некоторые виды агрегации частиц чисто кинетические, то наблюдается зависимость эффективного диаметра и от температуры (рис. 7). Стабильность (агрегативная устойчивость) суспензий зависит от ряда характеристик твердых частиц и дисперсионной среды. Эффективный диаметр D_{ef} и полидисперсность PD нелинейно зависят от концентрации кремнезема (рис. 8, h) и значительная полимодальность дисперсии $PD > 0,1$ (характеризующая наличие агрегатов и агломератов) сохраняется при разных величинах C_{SiO_2} (рис. 8, $a-g$). Величины D_{ef} и PD рассчитывают на основании данных лазерной корреляционной спектроскопии (автокорреляционных функций), и полидисперсность можно оценить по следующей формуле (для сферических частиц)

$$PD = \mu_2/\Gamma^2 \quad (2)$$

где $\Gamma = D_{ef} q^2$, $\mu_2 = (D^{2*} - D^{*2})q^4$, $q = (4\pi n/\lambda)\sin(\Theta/2)$ – вектор рассеяния света, D^* – усредненный размер частиц, λ – длина волны, Θ – угол рассеяния (обычно 90-152°) и n – коэффициент преломления жидкости. $PD < 0,02$ соответствует монодисперсным частицам, а PD между 0,02 и 0,08 свидетельствует о наличии узкого распределения частиц по размерам, а большие величины PD указывают на полимодальность распределения частиц по размерам.

Как видно из рис. 8, эффективный диаметр и полидисперсность нелинейно изменяются при разбавлении суспензии от 5 до 0,08 мас.%, причем максимальные величины D_{ef} и PD наблюдаются при максимальном разбавлении в результате уменьшения многочастичного электростатического взаимодействия, стабилизирующего дисперсию. В целом суспензия при разбавлении сохраняет бимодальное распределение, соответствующее наличию агрегатов (100-200 нм) и агломератов (0,5-3 мкм), но их вклады изменяются, как D_{ef} и PD , в зависимости от C_{SiO_2} (рис. 8). Подобные эффекты могут играть важную роль при использовании водных суспензий ВДК при различных концентрациях и особенно при разбавлении.

Эффективный диаметр частиц растет со временем выдержки суспензий в результате агрегации частиц, структурирования дисперсии и седиментации [22]. Даже при незначительных интервалах наблюдений (около 90 с) происходят изменения в распределении частиц (рис. 9), однако в результате не только агрегации и распада вторичных частиц, но и различия полного объема суспензии в кювете и корреляционного объема в луче лазера. Следует отметить, что наиболее широкое распределение частиц по размерам среди образцов ВДК с пониженными гидрофильными свойствами ($C_w < 2,5$ мас.%, табл. 1) [6] наблюдается для кремнезема с максимальной удельной поверхностью $S_{БЭТ} = 409$ м²/г, хотя среди остальных образцов с ростом $S_{БЭТ}$ распределения смещены в сторону меньших величин D_{ef} . Сложным образом изменяется функция $D_{ef}(t_{us})$ для гидрофильных ВДК (синтезированных при стандартных условиях и характеризуемых $C_w = 3,5-4,5$ мас.% [6]) в зависимости от C_{SiO_2} и $S_{БЭТ}$ (рис. 6 и 8). При $C_{SiO_2} = 0,25$ мас.% наблюдается две группы кривых: одна для ВДК с $S_{БЭТ} = 70$ и 110 м²/г и вторая – при $S_{БЭТ} = 175, 300$ и 350 м²/г, а при более высоких или более низких концентрациях ВДК, кривые $D_{ef}(t_{us})$ лежат выше (рис. 6). При сопоставлении зависимостей $D_{ef}(C_{SiO_2})$ (рис. 6, 8 и 9) для ВДК, характеризуемых различной удельной поверхностью и степенью гидрофильности поверхности, можно отметить существование некоторых критических областей концентрации C_{SiO_2} , соответствующих минимальным величинам D_{ef} и зависящим от предыстории образцов (их гидрофильности, способа и времени подготовки суспензий, pH и C_{SiO_2}). При прочих равных условиях максимальные величины D_{ef} наблюдаются при pH вблизи изоэлектрической точки (ИЭТ) ВДК (pH ≈ 2,2), когда отсутствует электростатическое отталкивание частиц [22]. Кроме того, распределение частиц по размерам зависит от ионной силы раствора, поскольку изменяется толщина двойного электрического слоя и слоя скольжения, что влияет на

дальнодействующие электростатические взаимодействия частиц при их кинетической агрегации.

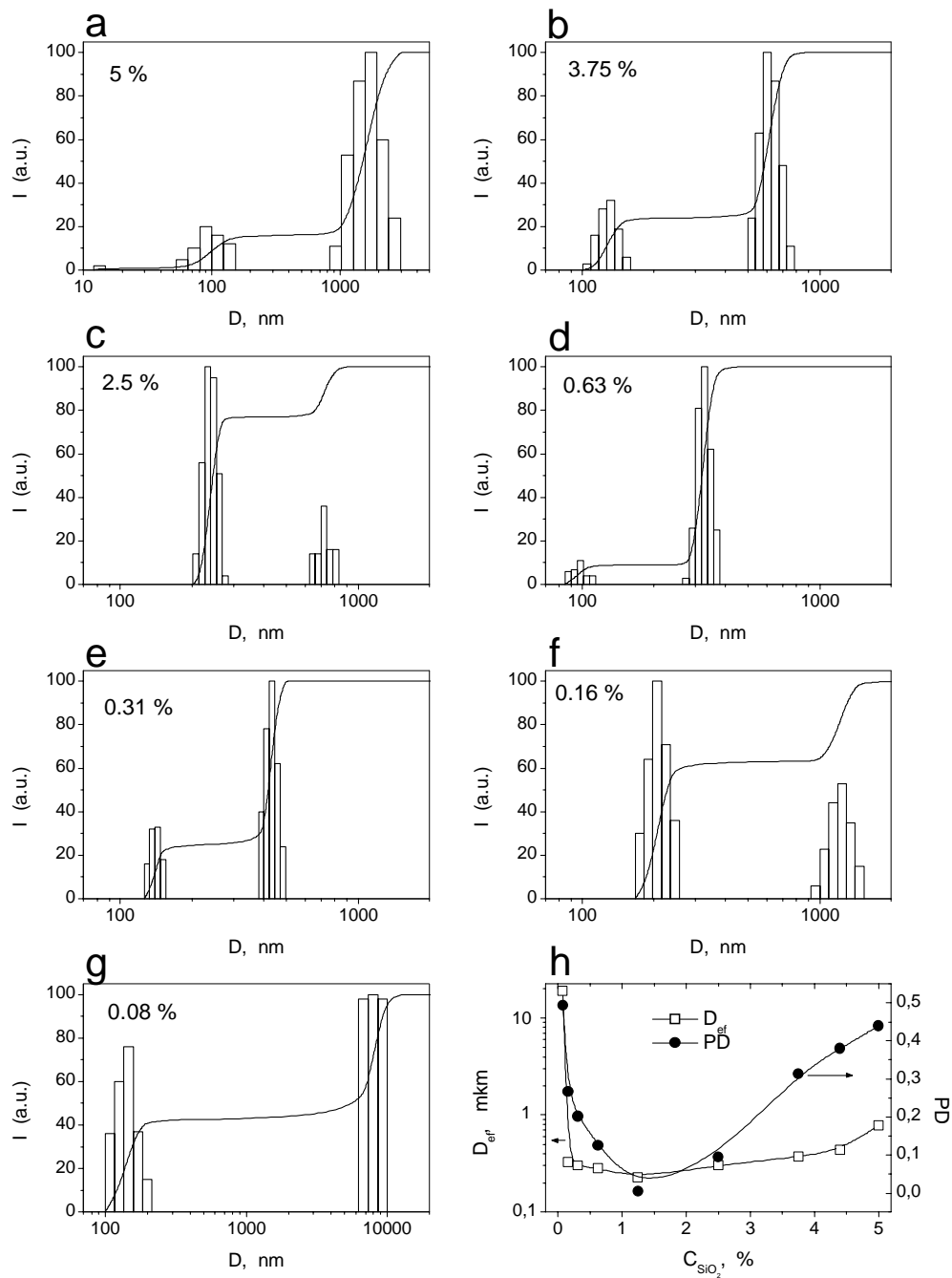


Рис. 8. Распределение частиц по размерам в водной суспензии ВДК А-300 (время механохимической активации суспензии $t_{MХА} = 5$ час) при различной концентрации: (a) начальная $C_{SiO_2} = 5$ мас.%, затем разбавленная до 3,75 (b), 2,5 (c), 0,63 (d), 0,31 (e), 0,16 (f), 0,08 (g) мас.% и соответствующие величины D_{ef} и PD (h).

Вследствие броуновского движения частиц возможна перикинетическая агрегация (константа скорости β_{pij}^s)

$$\beta_{pij}^s = (2kT/3\eta)(d_i + d_j)^2/d_i d_j \quad (3)$$

где η - вязкость среды, d_i и d_j диаметры агрегирующихся частиц. Наличие потоков с градиентом скорости приводит к ортокинетической агрегации (β_{oij}^s) в суспензии

$$\beta_{oij}^S = (4\nu/3)(d_i + d_j)^3 \quad (4)$$

где ν – скорость сдвига. Гравитация ведет к агрегации в результате дифференциальной седиментации (β_{dij}^S)

$$\beta_{pij}^S = (2\pi g/9\eta)(d_i + d_j)^3/d_i - d_j |(\rho_p - \rho_l) \quad (5)$$

где g – ускорение свободного падения, ρ_p и ρ_l – плотности частиц и жидкости. Как видно из уравнений (3)-(5), различные виды агрегации зависят от диаметра частиц по-разному, но в целом скорость агрегации растет с ростом диаметра частиц, однако константы перикинетической и седиментационной агрегации растут с увеличением разницы в диаметрах агрегирующих частиц, поскольку большая разница в их скоростях приводит к более частым их столкновениям в результате соответствующих движений.

Таким образом, существует несколько критических параметров, варьированием которых в процессе синтеза или последующей подготовки материала можно управлять распределением частиц по размерам в суспензиях ВДК.

Важными характеристиками водных суспензий ВДК являются также электрофоретический потенциал (ζ) и электрокинетическая подвижность (U_e) частиц и плотность заряда (σ) на их поверхности. По теории Смолуховского существует линейная зависимость между ζ и U_e : $\zeta = AU_e$, где A – константа. Однако для пористых агрегатов первичных частиц, которые движутся как одно целое, это соотношение не выполняется. Существует много работ, например, Ошимы и других авторов [22-25], посвященных выяснению зависимости между электрофоретическими параметрами ζ и U_e для пористых агрегатов. Согласно работам [24, 25]

$$U_e = \frac{\varepsilon}{3\eta} \left(1 + \frac{\phi}{2}\right) (2\zeta + \Psi_a F) \quad (6)$$

где F – параметр электроосмотического потока;

$$\Psi_a = \frac{\zeta(1 + \kappa a)}{S} \quad (7)$$

$$S = \frac{(1 - \kappa^2 ab) \sinh(\kappa b - \kappa a) - (\kappa b - \kappa a) \cosh(\kappa b - \kappa a)}{\sinh(\kappa b - \kappa a) - \kappa b \cosh(\kappa b - \kappa a)}; \quad (8)$$

b – внешний радиус ячейки в агрегате, a – радиус первичной частицы и κ^{-1} – дебаевский радиус экранирования. Как видно из рис. 10 и 11, учет пористости агрегатов приводит к существенным поправкам рН зависимостей электрофоретических параметров, особенно вдалеке от рН(ИЭТ). Этот эффект связан с наличием потоков жидкости внутри агрегатов при их движении и не только при приложенном внешнем поле, но и при броуновском движении или седиментации. Эти потоки могут играть очень важную роль в процессах адсорбции-десорбции лекарственных веществ и биомолекул при использовании ВДК, как медицинского препарата.

Следует отметить еще одну особенность ВДК, наблюдаемую независимо от размеров первичных частиц, - это наличие минимума функций $\zeta(pH)$ и $U_e(pH)$ вблизи изоэлектрической точки (рис. 10-12). Этот минимум можно объяснить различиями в характере зависимости толщины двойного электрического слоя (или слоя скольжения) и плотности поверхностного заряда $\sigma_0(pH)$ (рис. 13), что приводит к нелинейности в экранировании поверхности, отражающейся в $\zeta(pH)$ и $U_e(pH)$. Величина σ_0 , как и ζ или U_e [22], очень чувствительна к модифицированию поверхности, в результате которого можно изменить и знак заряда поверхности, и характер его рН зависимости (рис. 13). Это открывает широкий путь по управлению не только агрегативной устойчивостью дисперсий, но и взаимодействием поверхности с различными биологически активными

соединениями или биообъектами, например, биополимерами, мембранами клеток и микроорганизмов.

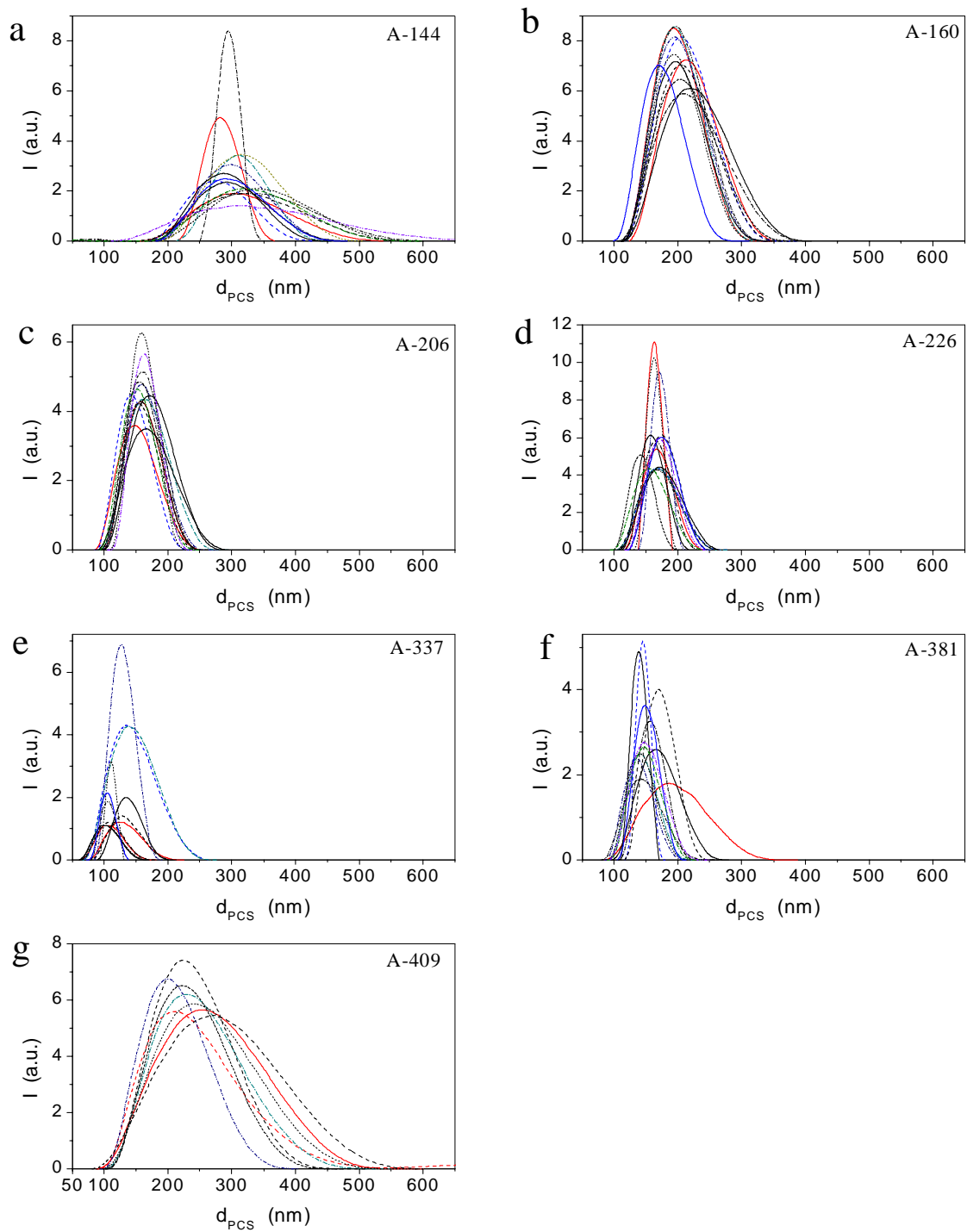


Рис. 9. Распределения частиц по размерам в водных суспензиях ВДК ($C_{SiO_2} = 0,1$ мас.%), наборы линий для одного образца соответствуют последовательным измерениям с интервалом в 90 с.

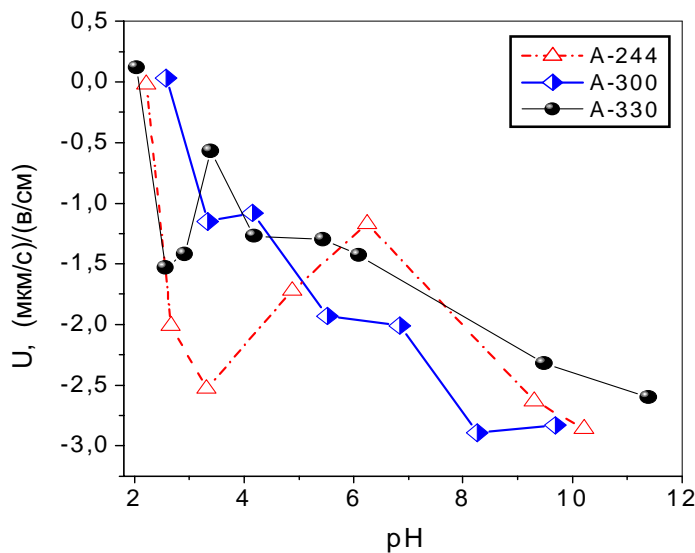
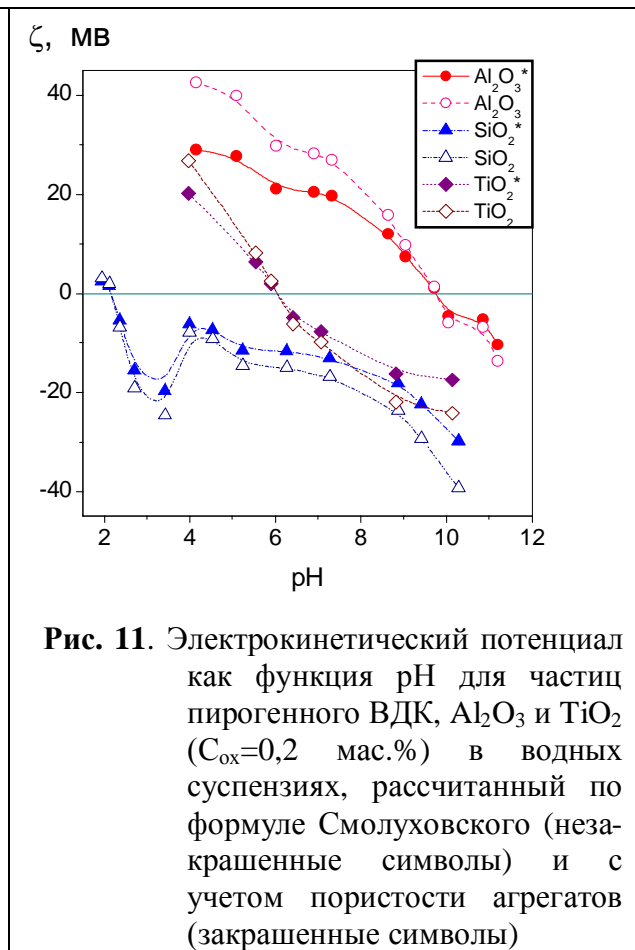
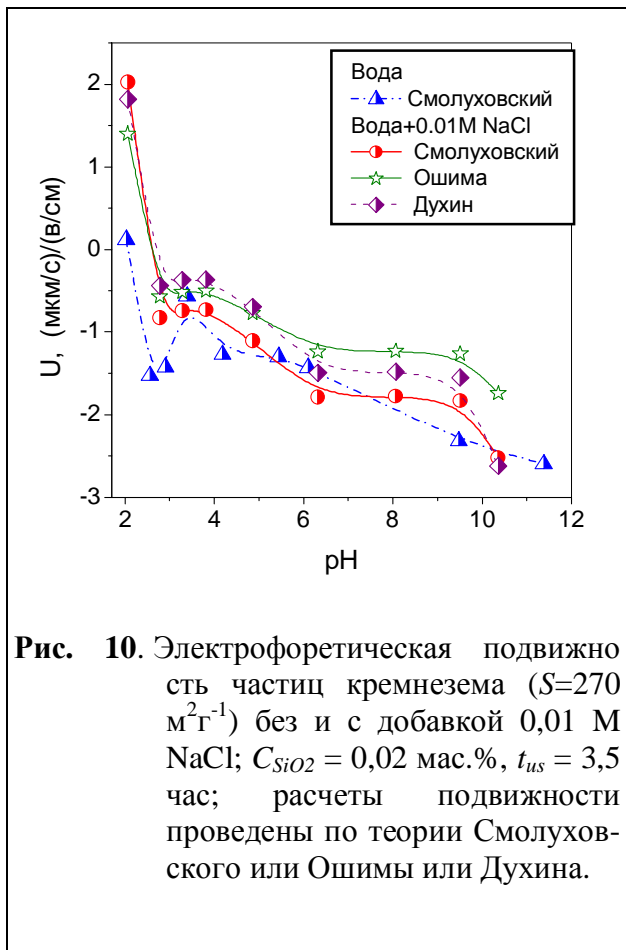


Рис. 12. Электрофоретическая подвижность частиц МХА кремнезема А-300 ($t_{\text{МХА}} = 5 \text{ ч}$, $C_{\text{SiO}_2} = 5 \text{ мас.}\%$, суспензия выдержана 3 недели); для свежеприготовленной суспензии ВДК при $S_{\text{BET}} = 244$ и 330 ($3 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$) после ультразвуковой обработки в течение 1 ч, $C_{\text{SiO}_2} = 0,02 \text{ wt.}\%$.

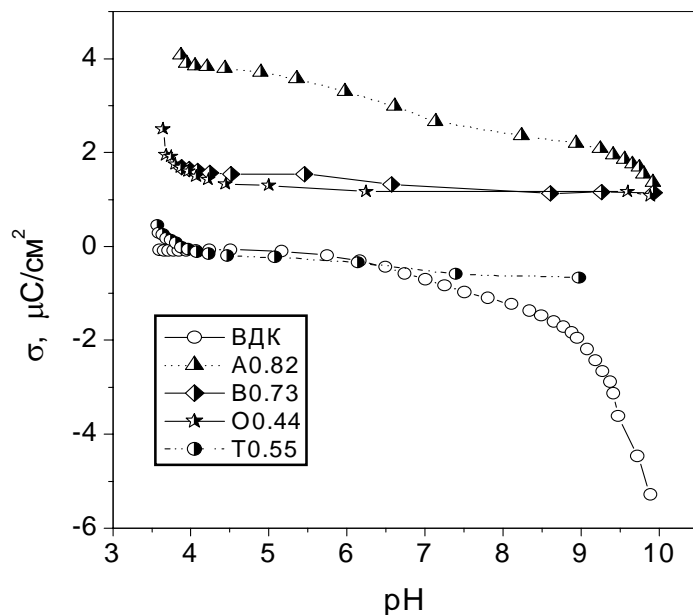


Рис. 13. Зависимость плотности заряда на поверхности исходного ВДК ($S = 330 \text{ м}^2/\text{г}$) и содержащего функциональные группы (концентрация в ммоль/г указана на рисунке): А - γ -аминопропилдиметилсилильные, В – бутилдиметилсилильные, О – октадецилдиметилсилильные и Т – триметилсилильные группы.

Следует отметить высокую адсорбционную способность ВДК по отношению к белкам и другим полярным полимерам [26-29], которая обеспечивается в значительной степени полярными взаимодействиями, так как положительно заряженные молекулы белков хорошо адсорбируются на отрицательно заряженной поверхности ВДК при рН между ИЭТ кремнезема и белка. Однако максимальная адсорбция белков наблюдается при рН вблизи их ИЭТ, так как в этом случае посадочная площадка молекул минимальна и отсутствует электростатическое отталкивание между молекулами и от поверхности ВДК. Но последний фактор играет незначительную роль, так как при $\text{pH} > \text{ИЭТ}$ белка адсорбция падает. Поскольку адсорбция полимеров, в том числе и белков, требует отдельного рассмотрения; мы не будем подробно останавливаться на нем.

Особый интерес с точки зрения биологической активности дисперсных кремнезёмов представляет их взаимодействие с растворёнными ионами металлов различной валентности. Как видно из рис. 14 и 15, адсорбция ионов различных металлов на поверхности кремнезема более низкая, чем на сложных оксидах, обладающих значительно большим спектром активных поверхностных центров (рис. 4). Очевидно, что ионный обмен с участием сильных В-центров на поверхности алюмо-, титано- и алюмотитанокремнезёмов характеризуется более высокими значениями констант равновесия, чем на кремнеземе, на котором подобные центры отсутствуют, что, в конечном счете, обеспечивает биологическую безвредность ВДК. Отсутствие сильной адсорбции ионов металлов на поверхности ВДК можно отнести к его положительным свойствам как медицинского препарата, поскольку его применение не будет нарушать баланс ионов металлов в организме человека.

Таким образом, изучение структурных и адсорбционных характеристик порошков высокодисперсных кремнезёмов, а также свойств их водных суспензий в сравнении с другими оксидами, показывает, что морфология первичных и вторичных частиц ВДК мало изменяется при изменении удельной поверхности от 150 до $500 \text{ м}^2/\text{г}$ (соответственно средний размер частиц от 18 до $5,5 \text{ нм}$), однако наиболее грубодисперсные ВДК

с удельной поверхностью менее $100 \text{ м}^2/\text{г}$ обладают более простой структурой вторичных частиц вплоть до существования изолированных первичных частиц размером более 40 нм . Распределение вторичных частиц по размерам в водных суспензиях ВДК зависит как от размеров первичных частиц и характера связей в образуемых ими агрегатах, так и методов подготовки суспензий. Однако практически всегда наблюдается высокая полидисперсность вторичных частиц ВДК и зачастую распределения частиц по размерам являются бимодальными, включающими агрегаты размером $50\text{-}500 \text{ нм}$ и агломераты размером более 1 мкм .

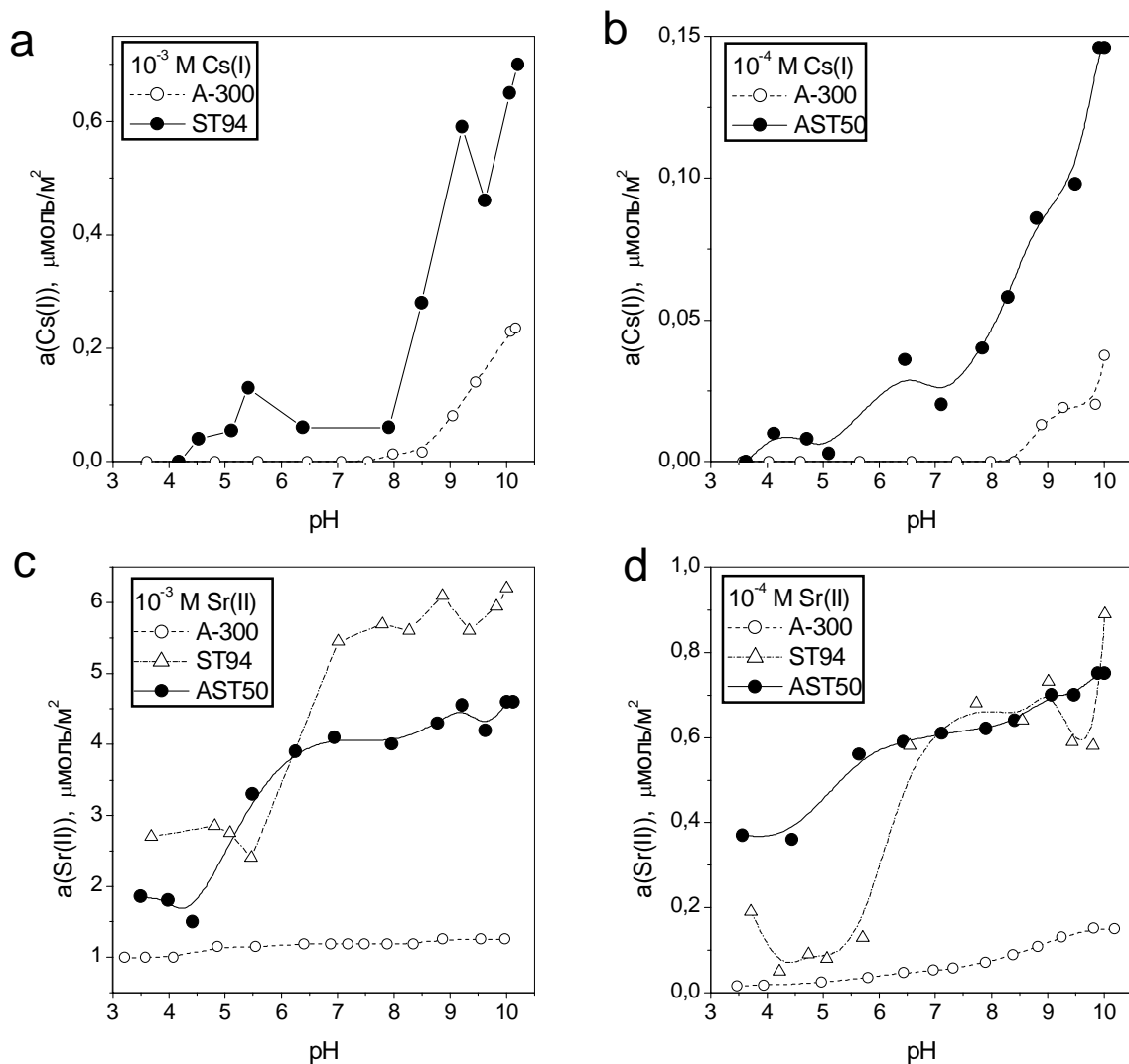


Рис. 14. Адсорбция ионов Cs(I) и Sr(II) из водного раствора на поверхности исходного ВДК А-300, титанокремнезема ($C_{\text{TiO}_2} = 94 \text{ мас.}\%$) и $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ($C_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 22 \text{ мас.}\%$, $C_{\text{SiO}_2} = 28 \text{ мас.}\%$ и $C_{\text{TiO}_2} = 50 \text{ мас.}\%$).

Поверхность ВДК характеризуется наличием достаточно слабых активных центров, наличие которых приводит только к незначительной плотности поверхностного заряда при $\text{pH} < 9$ и слабой адсорбции растворенных ионов металлов. Хотя белки и другие полярные полимеры интенсивно сорбируются на поверхности ВДК ($600 \text{ мг}/\text{г}$ и более). Эти и другие вышеперечисленные свойства ВДК обуславливают его высокую биологическую активность и практическую безвредность.

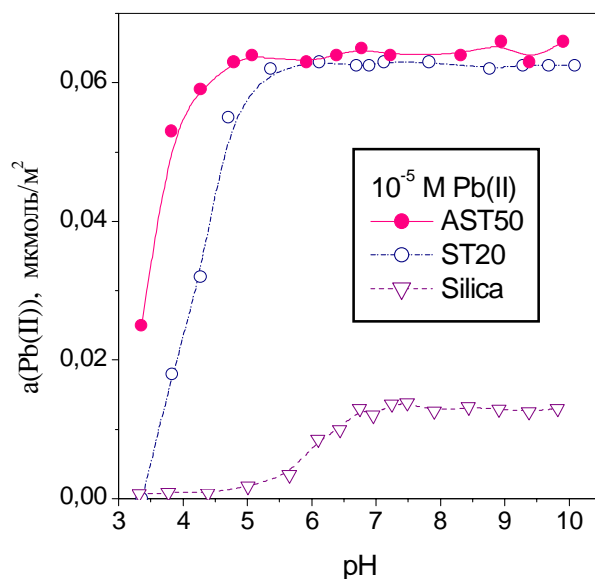


Рис. 15. Адсорбция ионов Pb(II) из водного раствора на поверхности исходного ВДК А-300, титанокремнезема ($C_{TiO_2} = 20$ мас.%) и $Al_2O_3/SiO_2/TiO_2$ ($C_{Al_2O_3} = 22$ мас.%, $C_{SiO_2} = 28$ мас.% и $C_{TiO_2} = 50$ мас.%).

Литература

1. Basic Characteristics of Aerosil // Technical Bulletin Pigments, Frankfurt: Degussa AG. 1997. - N 11. - 81 p.
2. Barthel H., Heinemann M., Stintz M., Wessely B. Particle sizes of fumed silica // Proc. Internation. Conf. Silica Sci. Technol. "Silica 98" (Mulhouse, France, Sept. 1-4, 1998). - P. 323-326.
3. Nguyen C., Do D.D. A new method for the characterization of porous materials // Langmuir. - 1999. - V. 15, N 10. - P. 3608-3615.
4. Gun'ko V.M., Do D.D. Characterization of Pore Structure of Carbon Adsorbents Using Regularization Procedure // Colloids Surf. A. - 2001. - V. 193, N 1-3. - P.71-83.
5. Адамсон А.А. Физическая химия поверхностей. - М.: Мир, 1979. - 558 с.
6. 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.
7. Айлер Р. Химия кремнезема. - М.: Мир, 1982. - 1127 с.
8. Legrand A.P., Ed. The Surface Properties of Silicas. New York: Wiley, 1998.
9. Gun'ko V.M., Zarko V.I., Chuikov B.A. et al. Temperature-Programmed Desorption of Water from Fumed Silica, Titania, Silica/Titania, and Silica/Alumina // Int. J. Mass Spectrom. Ion Proces. - 1998. - V.172. - P.161-179.
10. Gun'ko V.M., Turov V.V., Zarko V.I. et al. Active Site Nature of Pyrogenic Alumina/Silica and Water Bound to Surfaces // Langmuir. - 1997. - V. 13, N 6. - P.1529-1544.
11. Gun'ko V.M., Zarko V.I., Chibowski E., et al. Structure of Pyrogenic TiO_2 and TiO_2/SiO_2 and Influence of the Active Surface Site Nature on Interaction with Water // J. Colloid. Interface Sci. - 1997. - V. 188. - P.39-57.
12. Gun'ko V.M., Zarko V.I., Turov V.V., et al. The Effect of Second Phase Distribution in Disperse X/Silica (X= Al_2O_3 , TiO_2 , and GeO_2) on its Surface Properties // Langmuir. - 1999. - V. 15, N 18. - P.5694-5702.
13. Gun'ko V.M., Zarko V.I., Turov V.V. et al. CVD-Titania on Fumed Silica Substrate // J. Colloid. Interface Sci. - 1998. - V. 198. - P.141-156.

14. Bolis V., Cavenago A., Fubini B. Surface heterogeneity on hydrophilic and hydrophobic silicas: water and alcohols as probes for H-bonding and dispersion forces // *Langmuir*. - 1997. – V. 13, N 5. – P.895-902.
15. Bogillo V.I., Pirnach L.S., Dabrowski A. Monte Carlo simulation of silica surface dehydroxylation under nonisothermal conditions // *Langmuir*. - 1997. – V. 13, N 5. – P.928-935.
16. Казанский В.Б. Современные представления о механизмах гомогенного и гетерогенного кислотного катализа: сходства и различия // *Усп. химии*. - 1988. – Т. 57, N 12. – С.1937-1962.
17. Gun'ko V.M., Voronin E.F., Zarko V.I., Pakhlov E.M. CVD-Germania on Pyrogenic Silica // *Langmuir*. - 1997. – V. 13, N 2. – P.250-258.
18. Gun'ko V.M., Turov V.V. Structure of Hydrogen Bonds and ^1H NMR Spectra of Water at the Interface of Oxides // *Langmuir*. - 1999. – V. 15, N 19. - P.6405-6415.
19. Gun'ko V.M., Zarko V.I., Turov V.V., et al. Aqueous Suspensions of Highly Disperse Silica and Germania/Silica // *J. Colloid. Interface Sci.* - 1998. – V. 205. – P.106-120.
20. Гунько В.М. Каталитические реакции электро- и нуклеофильного замещения в $\equiv\text{SiOH}$ -группах на поверхности кремнезема // *Кинетика и катализ*. - 1993. - Т. 34, № 4. – С.691-698.
21. Gun'ko V.M. Dynamics of Chemical Bonds and Local Density of Electron States at Heterogeneous Surfaces // *Colloids Surf. A*. - 1995. – V. 101, N 2/3. – P.279-286.
22. Gun'ko V.M., Zarko V.I., Leboda R., Chibowski E. Aqueous Suspensions of Fumed Oxides: Particle Size Distribution and Zeta Potential // *Adv. Colloid. Interface Sci.* - 2001. – V. 91, N 1. – P.1-112.
23. Ohshima H. Electrophoretic mobility of spherical colloidal particles in concentrated suspensions // *J. Colloid Interface Sci.* - 1997. – V. 188. – P.481-485.
24. Miller N.P., Berg J.C. Experiments on the electrophoresis of porous aggregates // *J. Colloid Interface Sci.* - 1993. – V. 159. – P.253-254.
25. Miller N.P., Berg J.C., O'Brien R.W. The electrophoretic mobility of a porous aggregate // *J. Colloid Interface Sci.* - 1992. – V. 153. – P.237-243.
26. Gun'ko V.M., Turov V.V., Zarko V.I., et al. Features of Aqueous Suspensions of Fumed Silica and Interaction with Proteins // *J. Colloid. Interface Sci.* - 1997. – V. 192. - P.166-178.
27. Gun'ko V.M., Vlasova N.N., Golovkova L.P. et al. Interaction of Proteins and Substituted Aromatic Drugs with Highly Disperse Oxides in Aqueous Suspensions // *Colloid. Surf. A*. - 2000. – V. 167, N 3. – P.229-243.
28. F. Mironyuk, V.M. Gun'ko, V. V. Turov, et al. Characterization of Fumed Silicas and their Interaction with Water and Dissolved Proteins // *Colloid. Surf. A*. - 2001.– V. 180, N 1-2. – P.87-101.
29. Gun'ko V.M., Zarko, V.I., Voronin E.F. et al. Impact of Some Organics on Structural and Adsorptive Characteristics of Fumed Silica in Different Media // *Langmuir*. - 2002. – V. 18, N 3. – P.581-596.