

Процессы агрегации наночастиц при формировании и эксплуатации наноструктурированных органосиликатных покрытий

© Жабрев* Валентин Александрович и Чуппина⁺ Светлана Викторовна

Санкт-Петербургский государственный технологический институт. Московский пр., 26.
г. Санкт-Петербург, 190013. Россия. E-mail: vazabrev2009@rambler.ru, tchoup@rambler.ru

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: агрегация, седиментация, диффузия частиц, диффузионные потоки, поверхностная энергия, энергия смешения, кинетика межфазных взаимодействий.

Аннотация

В работе обсуждаются особенности агрегации наночастиц в органосиликатных покрытиях в системах полиорганосилоксанолы – слоистые гидросиликаты – пигменты. В данной статье критерии ассоциации и агрегации введены для систем одинакового или родственного качественного состава и на основании их физико-химических свойств. Характеристики процессов ассоциации и агрегации определяются видом и составом наночастиц и кремнийорганических полимеров и могут изменяться в достаточно широком интервале, напрямую практически связаны с количественными соотношениями в рецептуре композиций, собственно, поэтому эти сведения и могут быть полезны при разработке композиционных материалов и покрытий.

Введение

Вопрос о роли процессов ассоциации и агрегации частиц, составляющих многокомпонентную систему, и влиянии этих процессов на свойства функциональных композиционных материалов актуален для большинства исследователей наших дней. В год двухсотлетнего юбилея Н.Н. Зинина, выдающегося российского химика, первого президента Российского химического общества, уместно вспомнить, что еще в своей магистерской диссертации, защищенной в 1836 году, он исследовал тему: «О явлениях химического сродства и о превосходстве теории Берцелиуса о постоянных химических пропорциях перед химическою статикою Бертоллета» и показал главенствующий вклад роль межмолекулярного химического взаимодействия в многокомпонентных системах.

Результаты и их обсуждение

Влияние добавок наночастиц на свойства органосиликатных покрытий. Особенность наноструктурированных композиционных покрытий – материалов с наноразмерными характеристическими элементами структуры – заключается в высокой объемной доле реакционных границ раздела фаз и их (границ) повышенной прочности, а также в возможности изменения не только соотношения объемных долей различных структурных группировок, но и ориентации групп в пространстве. Наличие огромной площади поверхности раздела фаз в наноструктурированных покрытиях приводит к существенному изменению поверхностных и объемных свойств покрытий. Прочность границ раздела обуславливает увеличение стойкости наноструктурированных покрытий к физическим, химическим и механическим воздействиям. В данной статье речь идет об ассоциатах – флуктуационно устойчивых межмолекулярных образованиях – и их укрупнении в процессе агрегации при формировании и старении покрытий в системах полиорганосилоксанолы – слоистые гидросиликаты – пигменты.

Наночастицы представляют собой системы, обладающие избыточной энергией и высокой химической активностью. Частицы размером порядка 1 нм могут практически без энергии

активации вступать в процессы агрегации, ведущие к образованию наночастиц, и в реакции с другими химическими соединениями, в результате которых получаются вещества с новыми свойствами.

Второй отличительной чертой наночастиц является их лабильная структура, то есть возможность атомов менять свое местоположение под влиянием изменения природы химической связи (ионной, ковалентной, водородной, резонансной и так далее).

Запасенная энергия наночастиц определяется в первую очередь нескомпенсированностью связей поверхностных и приповерхностных атомов. Большинство методов синтеза наночастиц приводит к их получению в неравновесном метастабильном состоянии. Это обстоятельство осложняет их изучение и использование в нанотехнологии, но, с другой стороны, неравновесность системы позволяет осуществлять необычные, непрогнозируемые и невозможные в равновесных условиях химические превращения.

Добавки наночастиц к традиционным материалам зачастую приводят к резкому изменению физико-механических или физико-химических свойств. Рассмотрим в качестве примера влияние наночастиц на свойства органосиликатных композиций, используемых для создания органосиликатных материалов: температуростойчивых покрытий различного назначения, высокотемпературных клеев, вакуумноплотных герметиков [1, 2].

Органосиликатные композиции представляют собой суспензии тонкодисперсных слоистых силикатов, неорганических или органических пигментов в растворах кремнийорганических или органических олигомеров, содержат различные целевые модификаторы (отверждающие агенты, пластификаторы, реологические добавки и так далее).

Введение фуллеренов и астраленов отражается на тех свойствах органосиликатных покрытий, которые особенно заметно проявляются на границе раздела фаз (адгезия, твердость, гидрофобность, антиобледенительный эффект, поверхностная энергия). Модифицированные ими покрытия обладают высокой теплостойкостью, влажностойкостью [3].

Введение наночастиц SiO_2 и Sb_2O_3 приводит к заметному проявлению тиксотропии органосиликатной суспензии, увеличению твердости покрытия; для систем с Sb_2O_3 отмечено также изменение кинетики межфазных взаимодействий при нагревании и повышение теплостойкости [4].

Использование синтезированных тонкодисперсных натрий-хромовых пирофосфатов в качестве пигментов в рецептурах дезактивируемых покрытий повышает их теплостойкость, термопластичность, физико-механические и защитные свойства [5-8].

В общем случае, в композициях при формировании покрытий, а также в процессе их эксплуатации наночастицы испытывают многовекторный эффект многокомпонентной системы, которая в свою очередь находится в многопараметрическом поле внешних воздействий. Наночастицы обладают повышенной поверхностной энергией, находятся в метастабильном состоянии, их стремление к равновесности связано с уменьшением химической активности и упорядочиванием структурных положений. Это проявляется в процессах их ассоциации и агрегации: поверхностные атомы образуют силовое поле, которое способствует образованию организованных структур с низкой вероятностью их распада.

Степень агрегации в среде наночастиц можно определить потенциалом взаимодействия и представить в виде диффузии частиц в поле сил их взаимодействия [9, 10]:

$$J = 8\pi DR^2 [\text{grad } n(R) + n(R) \text{ grad } U(R) / kT], \quad (1)$$

где J – поток одних частиц к другой частице, рассматриваемой как центр приближающихся к ней остальных частиц; D – коэффициент диффузии этих частиц, R – расстояние от поглощающего центра; $\text{grad } n(R)$ – градиент концентрации частиц в зависимости от расстояния; $\text{grad } U(R)$ – градиент потенциала взаимодействия.

Очевидно, что для решения приведенного выше уравнения требуется большое количество экспериментальных данных.

Если агрегация наночастиц обусловлена исключительно возникновением диффузионных потоков одних частиц с высокой поверхностной энергией к другим частицам с меньшей поверхностной энергией (последняя уменьшается при агрегации частиц), то процесс агрега-

ции можно регулировать путем изменения вязкости раствора. И в целом этот прием широко распространен для предотвращения неконтролируемой агрегации частиц в суспензиях, в том числе и в органосиликатных композициях.

Взаимосвязь коэффициентов диффузии (D) и вязкости жидкости (η) может быть оценена (хотя и приблизительно) уравнением Стокса–Эйнштейна:

$$D = kT / a\pi\eta r, \quad (2)$$

где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, r – радиус мигрирующей частицы, a – коэффициент, зависящий от начальных и граничных условий диффузии

или уравнением Френкеля:

$$D = kT / \delta\eta, \quad (3)$$

где δ – длина перемещения частицы из одного равновесного положения в новое или уравнением Литтлтона–Евстропьева:

$$D \eta^n = \text{const}. \quad (4)$$

Известно, что для многокомпонентных систем, одним из критериев устойчивости фаз к дифференциации (агрегации и другим формам микрофазового разделения) является следующее: производная химического потенциала по концентрации должна быть больше или равна нулю. Применяя модель регулярных растворов к процессам агрегации наночастиц, например, в толуольных растворах кремнийорганических олигомеров (представляющих собой бинарный раствор с концентрациями компонентов c_i и c_j), получим критерий устойчивости наночастиц к агрегации:

$$\Delta W_{cm} \leq kT / 2c_i c_j. \quad (5)$$

Итак, по характеру величины энергии смешения (W_{cm}) можно судить об агрегативной устойчивости. Приготовим некоторую взвесь наночастиц с концентрацией c_i в толуольном растворе с меньшей вязкостью. Скорость дифференциации такой системы будет определяться различием скоростей седиментации частиц и их агрегации. Оба эти процесса будут лимитироваться диффузией наночастиц под влиянием, с одной стороны, градиента силы тяжести (седиментация), с другой стороны, под влиянием градиента неполярного кулоновского потенциала (агрегация). Энергия смешения в такой системе (толуол – наночастицы) будет балансом этих двух движущих сил:

$$\Delta \ln D = 2\beta \Delta W_{cm} / kT, \quad (6)$$

где: $\Delta \ln D$ – разница в логарифмах диффузии, то есть эта величина показывает как скорость диффузии частиц изменяется при изменении состава,
 β – некоторая константа, близкая к единице.

Поместим теперь толуольную взвесь наночастиц в раствор кремнийорганического олигомера, вязкость которого значительно выше, чем толуола и, следовательно, скорость диффузии наночастиц будет значительно меньше. Отклонение зависимости вязкости смешанного раствора толуол – кремнийорганический олигомер от аддитивности приведет (для тройной системы толуол – кремнийорганический полимер – наночастицы) к уравнению вида:

$$\Delta \ln \eta = 2\beta \Delta W_{cm}^I / RT. \quad (7)$$

В этом случае величина энергии смешения отражает также и взаимодействие толуола и кремнийорганического олигомера. Из экспериментальных данных по отклонению от аддитивности вязкости в системах наночастицы – толуол и толуол – кремнийорганический олигомер можно оценить концентрационную зависимость энергии смешения при любом соотношении концентраций. Заметим, что и седиментационный и агрегативный потоки наночастиц будут значительно меньше выражены при использовании растворов кремнийорганических олигомеров.

Исходные жидкости толуол и кремнийорганический олигомер имеют различные температуры кипения (110.6 °С для толуола и выше 400 °С для кремнийорганических олигомеров);

Полная исследовательская публикация _____ Жабрев В.А. и Чуппина С.В.
получив равномерное распределение наночастиц в толуоле, перенесем его в раствор кремний-органического олигомера и нагреем смесь до температуры кипения толуола.

Данная операция позволяет получить устойчивое распределение наночастиц в вязкой жидкости. Изменяя реологические свойства системы, изменяя химический состав реагирующих веществ, pH и состав среды можно регулировать агрегацию частиц в исходных композициях – суспензиях, применяемых для нанесения и формирования покрытий.

Как правило, при эксплуатации покрытий под влиянием агрессивных сред, разнообразных физических факторов происходят структурные превращения, изменяется распределение структурных частиц по размерам, возникают новые надмолекулярные эффекты.

Особенно это заметно, в случае полимернаполненных защитных покрытий: в таких покрытиях формирование надмолекулярных образований¹ приводит к агрегированию частиц пигмента или наполнителя и четкому их распределению по границам этих образований. При старении структурные превращения в покрытиях приводят к возникновению напряженных участков на границе структурных образований² и способствуют дальнейшему агрегированию пигментных частиц, возникновению внутренних напряжений и вокруг крупных агрегатов [11, 12].

Вследствие этих процессов покрытия могут приобретать совершенно новый комплекс физико-химических свойств или, что нежелательно, может значительным образом изменяться их защитное действие, что на начальных стадиях может проявляться в потере блеска, снижении гидрофобности и мелении покрытий.

Использование нанонаполнителей (нанодобавок) в покрытиях существенным образом сказывается на кинетике межфазных взаимодействий в этих многокомпонентных системах. Активно протекающие агрегационные процессы в начальный период, постепенно становятся менее выраженными, скорость образования надмолекулярных структур замедляется, структурные образования стабилизируются, что приводит к длительному сохранению функциональных свойств покрытий.

Выводы

1. Наночастицы обладают повышенной поверхностной энергией, находятся в метастабильном состоянии, их стремление к равновесности связано с уменьшением химической активности и упорядочиванием структурных положений. Это проявляется в процессах их ассоциации и агрегации.
2. Степень агрегации в среде наночастиц математически можно выразить потенциалом взаимодействия, определяемым диффузией частиц в поле сил их взаимодействия.
3. Скорость дифференциации (микрофазового разделения) системы толуол – наночастицы определяется различием скоростей седиментации частиц и их агрегации. Оба эти процесса лимитируются диффузией наночастиц под влиянием градиента силы тяжести и под влиянием градиента неполярного кулоновского потенциала. Процесс агрегации наночастиц можно регулировать изменением вязкости раствора, в котором они находятся.
4. Использование наноразмерных наполнителей и добавок в покрытиях оказывает значительное влияние на кинетику межфазных взаимодействий в этих многокомпонентных системах. Активно протекающие агрегационные процессы в начальный период, постепенно становятся менее выраженными, скорость образования надмолекулярных структур замедляется, структурные образования стабилизируются, что приводит к длительному сохранению функциональных свойств покрытий.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» (государственный контракт № 16.516.11.6082).

¹ Термин надмолекулярные структуры использован для выражения иерархии структуры в матрице покрытий.

² Термин структурные образования – более широкий – служит для обозначения элементов структуры покрытия, включает и надмолекулярные структуры, и ассоциаты, и агрегаты, и агломераты.

Литература

- [1] Харитонов Н.П., Кротиков В.А., Худобин Ю.И. Органосиликатные материалы, их свойства и технология применения. Л.: Наука. **1979**. 202с.
- [2] Чуппина С.В. Современное состояние материаловедения органосиликатных композиций. *Физика и химия стекла*. **2006**. Т.32. №2. С.339-351.
- [3] Чуппина С.В., Михайлиди М.М. Применение нанотехнологий в органосиликатных материалах. *Физика и химия стекла*. **2008**. Т.34. №5. С.785-788.
- [4] Чуппина С.В. Физико-химические закономерности формирования и деградации органосиликатных покрытий в системах полиорганосилоксан – силикат – оксид. *Дисс. ... докт. хим. наук. СПб.: ИХС РАН*. **2009**. 390с.
- [5] Чуппина С.В., Агкацева Е.К. Рецептурно-технологические особенности органосиликатных покрытий светлых тонов. Тр. XX Всероссийского Совещания по температуроустойчивым функциональным покрытиям. СПб.: ИХС РАН. **2007**. С.143-144.
- [6] Чуппина С.В., Агкацева Е.К. Синтез тонкодисперсных фосфатов хрома для пигментирования радиационностойких органосиликатных покрытий. Программа и тезисы докладов второго Всероссийского совещания ученых, инженеров и производителей в области нанотехнологий. Москва, 15 мая 2008. СПб.: ЛЕМА. **2008**. С.48.
- [7] Чуппина С.В., Круглова О.В. Синтез двойных пиррофосфатов натрия-хрома для пигментирования органосиликатных покрытий. *Физика и химия стекла*. **2009**. Т.47. №5. С.715-724.
- [8] S.V. Chuppina, O.V. Kruglova. Synthesis of Sodium-Chromium Pyrophosphate as a Pigment for Organosilicate Hydrophobic Heat-Resistant Coating. Proc. of the 8th Israeli-Russian Bi-National Workshop 2009. «The Optimization of the Composition, Structure and Properties of Metals, Oxides, Composites, Nano- and Amorphous Materials». Jerusalem: Israeli Academy of Sciences and Humanities. June 28-July 03. **2009**. P.236-239.
- [9] Жабрев В.А. Диффузионные процессы в стеклах и стеклообразующих расплавах. СПб. **1998**. 188с.
- [10] Жабрев В.А. Описание многокомпонентной диффузии с точки зрения сопряжения и переключения потоков. *Энциклопедия инженера химика*. **2009**. №12. С.2-12.
- [11] Карякина М.И. Роль надмолекулярных структур в атмосферостойкости лакокрасочных покрытий. *Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М.: ВНИФХИ им. Л.Я. Карпова*. **1967**. 36с.
- [12] Майорова Н.В. Изучение механизма меления лакокрасочных покрытий. *Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова*. **1969**. 18с.