

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.7 : 547.461.4

ОСОБЕННОСТИ ГИДРАТАЦИИ УПЛОТНЕННОГО МЕТИЛКРЕМНЕЗЕМА
И СОЗДАННОГО НА ЕГО ОСНОВЕ КОМПОЗИТА
С ЯНТАРНОЙ КИСЛОТОЙ

© 2019 г. Т. В. Крупская^{а,*}, Н. В. Елагина^а, Н. В. Борисенко^а, В. В. Туров^а

^а Национальная академия наук Украины, Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко, Киев, Украина

* e-mail: krupska@ukr.net

Поступила в редакцию 25.09.2018 г.

После доработки 05.11.2018 г.

Принята к публикации 15.11.2018 г.

Разработан способ перевода гидрофобного нанокремнезема, исходного и с иммобилизованной на его поверхности янтарной кислотой во влажное состояние, при котором с материалом связывается количество воды, сопоставимое с массой самого кремнезема, а насыпная плотность составляет 0.7–1 г/см³. Полученный композит изучен методами низкотемпературной ¹H ЯМР-спектроскопии, рентгенофазового анализа и термогравиметрии. Показано, что связывание воды гидрофобным кремнеземом более эффективно, чем его композитом с гидрофильной янтарной кислотой. Сделан вывод, что это обусловлено формированием под влиянием механических нагрузок в межчастичных зазорах кремнезема небольших (менее 10 нм) кластеров воды, взаимодействующих с гидрофобной поверхностью путем ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

Ключевые слова: гидрофобный кремнезем, янтарная кислота, низкотемпературная ¹H ЯМР-спектроскопия, композитные системы

DOI: 10.1134/S0044453719070136

Янтарная кислота (COOH(CH₂)₂COOH) – одна из простейших дикарбоновых кислот. Впервые она была выделена из природного янтаря, хотя в настоящее время синтезируется преимущественно биотехнологическими методами [1–3] и обладает многими полезными свойствами, что обуславливает ее использование в ряде медицинских и косметических препаратов. Янтарная кислота (ЯК) хорошо растворима в воде и некоторых полярных органических растворителях, но практически не растворима в хлороформе, гексане и других неполярных или слабополярных жидкостях. В настоящее время на рынке присутствует несколько типов препаратов, созданных на основе янтарной кислоты и гидрофильных адсорбентов, таких как кремнеземы или глинистые минералы, применяемые для лечения алкоголизма, остеопороза и других заболеваний [4, 5]. Между тем, в ряде случаев, особенно в косметологии, востребованными могут стать композитные системы, созданные с использованием янтарной кислоты, иммобилизованной на поверхности гидрофобного высокодисперсного метилкремнезема (МК), в межчастичных зазорах которого кроме янтарной кислоты включено сопоставимое с массой адсорбента количество воды. Такие композиты могут обладать уникальными свойствами,

поскольку в равной степени будут смачиваться как водой, так и слабополярной органикой, входящей в состав значительной части косметологических средств. Можно надеяться, что таким путем будут созданы бифильные композитные системы без использования поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Вода относится к сильно структурированным жидкостям, ее уникальные свойства активно изучаются уже на протяжении более 100 лет [6–9]. Вода в межчастичных зазорах МК может взаимодействовать с его поверхностью лишь по механизмам гидрофобной гидратации [10–15] в основе которой лежат ван-дер-ваальсовы взаимодействия, поскольку на поверхности практически отсутствуют группы, с которыми молекулы воды могут образовывать водородносвязанные комплексы. Механизмы ван-дер-ваальсовых взаимодействий подробно описаны в монографиях [13, 14], в соответствии с которыми, в разных системах могут реализовываться дисперсионные, индукционные или ориентационные взаимодействия. Благодаря склонности молекул воды к формированию преимущественно упорядоченной сетки водородных связей, даже в гидрофобном окружении она может находиться в кластеризованном состоянии [15–17], которое зависит от



Рис. 1. Фотографии изменения внешнего вида метилкремнезема (или композита МК/ЯК) при высоких механических нагрузках.

морфологии межчастичных зазоров метилкремнезема. Однако, если на поверхности МК иммобилизовать некоторое количество ЯК, содержащей гидрофильные центры в виде карбонильных групп, последняя может служить интермедиатом для взаимодействия поверхности метилкремнезема с водой.

Состояние воды в композите МК/ЯК может быть изучено с использованием метода низкотемпературной ^1H ЯМР-спектроскопии [18–21]. При этом параметром, ответственным за строение сетки водородных связей воды является химический сдвиг (δ_{H}). Для неассоциированной воды характерна величина химического сдвига $\delta_{\text{H}} = 0\text{--}2$ м.д., в то время как для тетракоординированной воды в гексагональном льду $\delta_{\text{H}} = 7$ м.д. [22]. Если же молекулы воды на поверхности формируют прочные водородсвязанные комплексы с кислотными (карбоксильными) группами, можно ожидать увеличение химического сдвига вплоть до $\delta_{\text{H}} = 20$ м.д. в комплексах с симметричными водородными связями [23].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве высокодисперсной гидрофобной компоненты использовали метилкремнезем АМ1-300 (г. Калуж), который производят путем замещения поверхностных гидроксильных групп гидрофильного кремнезема А-300 на метильные в результате химического модифицирования [24]. Полученный продукт гидрофобный и способен адсорбировать из воздуха лишь небольшие (до 5%) количества воды. Композитную систему МК/ЯК создавали путем длительного совместного перетирания кристаллической ЯК с МК. При этом ЯК равномерно размещается по поверхности частиц метилкремнезема, в значительной степени аморфизуется и создает на поверхности гидрофобного материала центры адсорбции воды. Композит МК/ЯК, как и чистый МК, продолжает сохранять гидрофобные свойства. Он не смешивается с водой. Добавление к нему воды в рав-

ных весовых количествах создает гетерогенную систему, в которой вода находится в виде отдельной фазы в порошкообразной среде МК/ЯК. Однако, если такой композит (или чистый МК (рис. 1а)) подвергнуть высоким механическим нагрузкам в фарфоровой ступке (рис. 1б), то через 20–30 мин интенсивного перетирания система становится более гомогенной. Она равномерно распределяется по стенкам ступки (рис. 1в). Ее плотность возрастает до 1000 мг/см^3 и после удаления композита со стенок ступки приобретает вид влажного порошка, что свидетельствует об удалении из межчастичных зазоров воздуха и замене его на воду. Такие уплотненные материалы смачиваются как водой, так и неполярными жидкостями.

Спектры ^1H ЯМР снимали на ЯМР-спектрометре высокого разрешения (Varian “Mercury”) с рабочей частотой 400 МГц. Использовали восемь 60° зондирующих импульсов, длительностью 1 мкс при ширине полосы 20 кГц. Температуру в датчике регулировали термopриставкой Bruker VT-1000 с точностью ± 1 К. Измерения проводили в 5 мм ампулах. В качестве гидрофобной дисперсионной среды использовали дейтерохлороформ, где содержание дейтерия составляло 99.9%. Для определения связывания воды в композитах измеряли температурные зависимости интенсивности сигнала незамерзающей воды в процессе нагревания образцов от 200–210 до 280–285 К. При этом интенсивность сигналов определяли путем интегрирования спектров с использованием процедуры корректировки нулевой линии. Точность интегрирования была не ниже $\pm 10\%$. Поскольку количество воды в образцах было постоянным и равным 1000 мг/г, то по интенсивностям сигналов рассчитывали зависимость концентрации незамерзающей воды (C_{uw}) от температуры, а на их основе с использованием эмпирического соотношения, полученного на основе температурного изменения свободной энергии Гиббса для льда ($\Delta G = 0.036(T - 273)$) [25] рассчитывали зависимость $\Delta G(C_{\text{uw}})$, интегрирование которой во всем

диапазоне изменения C_{uw} позволяло рассчитать межфазную энергию воды, определяющую суммарное понижение свободной энергии воды, обусловленное присутствием границ раздела фаз [18–21]:

$$\gamma_S = -K \int_0^{C_{uw}^{\max}} \Delta G(C_{uw}) dC_{uw}, \quad (1)$$

где C_{uw}^{\max} – общее количество незамерзающей воды при $T = 273$ К.

Распределения по радиусам кластеров адсорбированной воды рассчитывали в соответствии с уравнением Гиббса–Томсона:

$$\Delta T_m = T_m(R) - T_{m,\infty} = \frac{2\sigma_{sl}T_{m,\infty}}{\Delta H_f \rho R}, \quad (2)$$

где $T_m(R)$ – температура плавления льда, локализованного в порах радиуса R ; $T_{m,\infty}$ – температура плавления объемного льда, ρ – плотность твердой фазы, σ_{sl} – энергия взаимодействия твердого тела с жидкостью и ΔH_f – объемная энтальпия плавления. Для практического использования уравнение (1) можно применять в виде $\Delta T_m = (k/R)$, в котором константа k для многих гетерогенных систем, содержащих воду, близка к 50 К нм [26].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты рентгенофазового анализа кристаллической янтарной кислоты и ЯК, входящей в состав композитной системы с МК и водой приведены на рис. 2. Как видно из рисунка, в результате механохимической обработки рефлексы, относящиеся к кристаллам кислоты, существенно уменьшаются, и в спектрах регистрируется широкий сигнал, относящийся к аморфным метилкремнезему и ЯК, иммобилизованной на его поверхности.

Снятые при разных температурах спектры ^1H ЯМР воды в композитных системах МК/ H_2O (1/1) и МК/ЯК/ H_2O (1/0.3/1.3), приведены на рис. 3а, б и рис. 3в–е соответственно. Измерения связывания воды с поверхностью МК (рис. 3а, б) проводили в среде метана, который использовали в качестве стандарта химического сдвига ($\delta_{\text{H}}(\text{CH}_4) = 0$ м.д.). Для композита МК/ЯК/ H_2O использовали воздушную среду (рис. 3в, г) и слабополярный органический растворитель – дейтерохлороформ (рис. 3д, е). Дейтерированный аналог хлороформа использовали для предотвращения появления в спектрах интенсивного сигнала жидкого CHCl_3 .

Вода, локализованная в межчастичных зазорах метилкремнезема, наблюдается в широком диапазоне температур при $T < 273$ К, что свидетель-

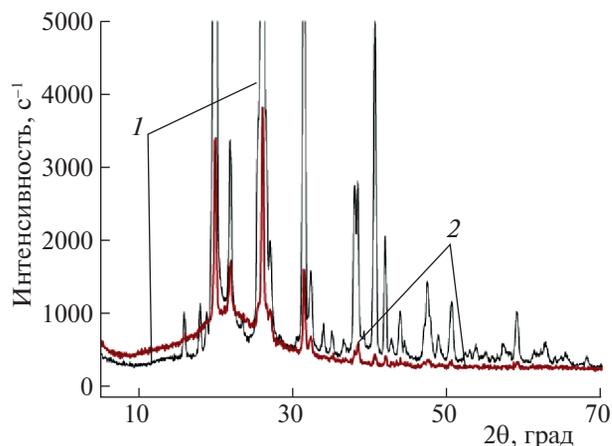


Рис. 2. Рентгенограммы исходного порошка янтарной кислоты (1) и кислоты, иммобилизованной на поверхности метилкремнезема (2).

ствует о сильном влиянии гидрофобной поверхности на изменение свободной энергии воды в процессе ее внедрения в межчастичные зазоры. Это влияние может осуществляться двумя основными путями – переход воды в наноразмерное, кластеризованное состояние, в котором, по сравнению с объемной водой, резко возрастает поверхность границы раздела фаз МК/ H_2O и изменение строения (частичное разрушение) сетки водородных связей воды при ее диспергировании в кремнеземной матрице.

Химический сдвиг воды, адсорбированной в гидрофобном окружении частиц МК увеличивается от $\delta_{\text{H}} = 4$ м.д. при $T = 280$ К до $\delta_{\text{H}} = 7$ м.д. при $T = 215$ К. Отсюда следует, что практически вся адсорбированная вода находится в сильноассоциированном состоянии (SAW), причем ассоциированность воды лишь немного меньше, чем для жидкой воды [18, 19]. Вблизи $\delta_{\text{H}} = 0$ м.д. в спектрах фиксируется слабый сигнал адсорбированного метана, а при $\delta_{\text{H}} = 1.5$ м.д. – сигнал слабоассоциированной воды (WAW). Следует отметить, что ввиду близости химических сдвигов WAW и метана последний может маскировать присутствие WAW при низких температурах, когда можно ожидать максимальную величину адсорбции метана.

Для композитной системы МК/ЯК/ H_2O в воздушной среде (рис. 3в, г) химический сдвиг адсорбированной воды смещается в область больших величин химического сдвига. При $T = 280$ К химический сдвиг воды $\delta_{\text{H}} = 7$ м.д., а при уменьшении температуры он возрастает почти до $\delta_{\text{H}} = 20$ м.д. (рис. 4г). Вероятно, это обусловлено преимущественной адсорбцией воды на поверхности метилкремнезема, покрытой слоем иммобилизованной на нем янтарной кислоты. Благо-

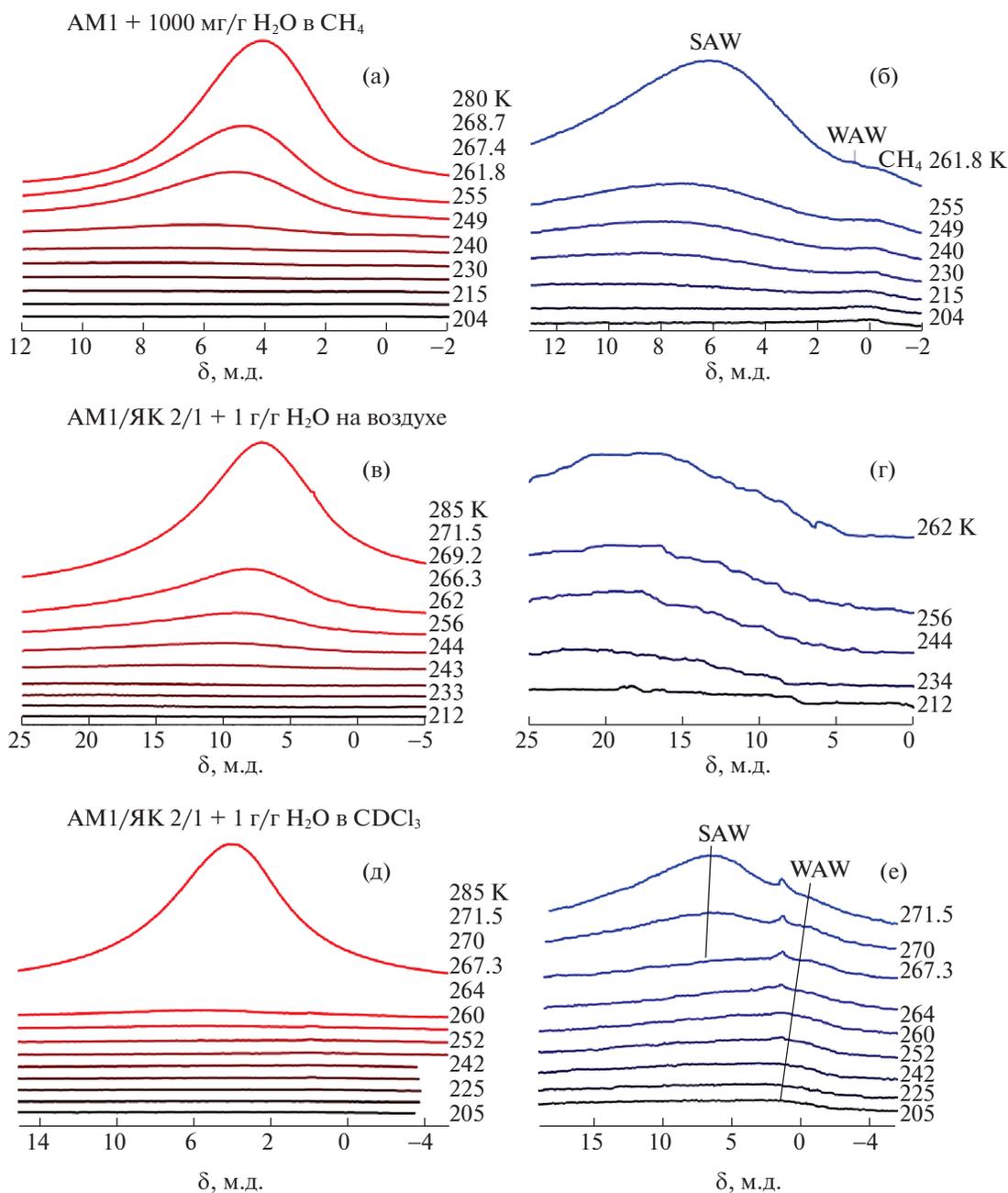


Рис. 3. Снятые при разных температурах спектры ^1H ЯМР воды, адсорбированной в межчастичных зазорах метилкремнезема (а, б) и композита МК/ЯК/ H_2O (1/0.3/1.3) (в–е) в воздушной среде (в, г) и среде дейтерохлороформа (д, е).

даря наличие в молекулах ЯК карбоксильных групп они могут выступать центрами связывания с кластерами адсорбированной на поверхности воды. Столь большая величина химического сдвига в замороженных системах свидетельствует о возможности образования с молекулами кислоты очень прочных (близких к симметричным) водородных связей [23]. Следует отметить, что отсутствие в спектрах сигналов метиленовых групп ЯК можно интерпретировать как существование

ее исключительно в твердом состоянии и слабую растворимость в кластеризованной воде.

В среде CDCl_3 вид спектров композитной системы МК/ЯК/ H_2O меняется (рис. 3д, е). Уменьшается величина химического сдвига адсорбированной воды, основная ее часть замерзает при относительно более высоких температурах, а при низких температурах в спектрах фиксируются, по крайней мере, два сигнала слабоассоциированной воды с $\delta_{\text{H}} = 1\text{--}2$ м.д. При $T < 267$ К сигнал

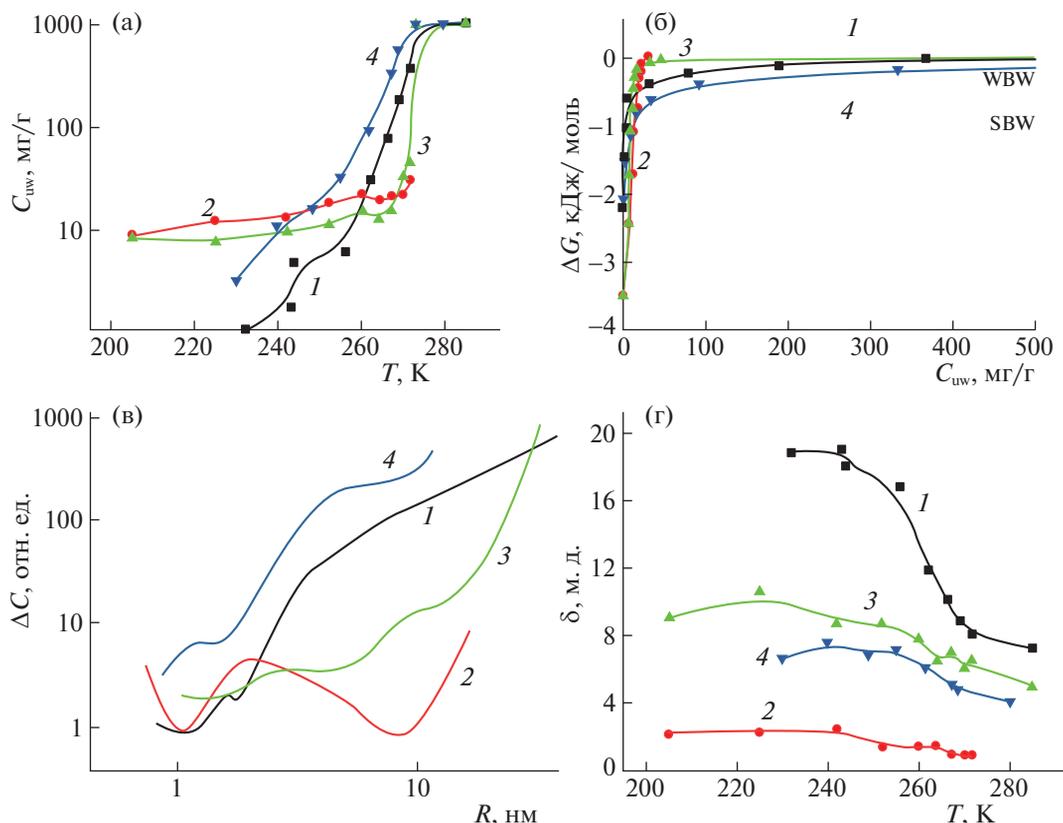


Рис. 4. Температурные зависимости концентрации незамерзающей воды (а), изменения свободной энергии Гиббса от концентрации незамерзающей воды (б), распределения по радиусам кластеров адсорбированной воды (в) и температурные зависимости химического сдвига разных форм адсорбированной воды (г); а, б, в, г: 1 – AM1/ЯК на воздухе, 2 – AM1/ЯК в $CDCl_3$, WAW, 3 – AM1/ЯК в $CDCl_3$, SAW; 4 – AM1 в CH_4 .

WAW становится доминирующим, поскольку практически вся SAW замерзает.

На рис. 4 приведены температурные зависимости концентрации незамерзающей воды ($C_{uw}(T)$), построенные на основе изменения интенсивности сигнала воды в процессе нагревания образца, предварительно охлажденного до $T = 200\text{--}210$ K (рис. 4а), изменения свободной энергии Гиббса (ΔG) от концентрации незамерзающей воды (рис. 4б), распределения по радиусам кластеров адсорбированной воды, рассчитанные в соответствии с формулой (3) (рис. 4в) и температурные зависимости химического сдвига разных форм адсорбированной воды (рис. 4г). Термодинамические параметры слоев связанной воды – концентрации сильно- и слабосвязанной воды (C_{uw}^S и C_{uw}^W соответственно), максимальное понижение свободной энергии в слое сильносвязанной воды (ΔG^S) и величина межфазной энергии (γ_S) для гидратированных МК и композитной системы МК/ЯК/ H_2O приведены в табл. 1. При этом слабосвязанной считали ту часть незамерзающей воды, которая замерзает при $T > 265$ K ($\Delta G < -0.5$ кДж/моль).

В соответствии с данными табл. 1, межфазная энергия контролируется преимущественно концентрацией сильносвязанной воды. Максимальная величина межфазной энергии ($\gamma_S = 11.7$ Дж/г) регистрируется для гидратированного МК, несмотря на то, что его поверхность практически не содержит центров гидрофильного связывания воды. Вода, адсорбированная в межчастичных зазорах этого образца, (рис. 4в) находится в виде относительно малых кластеров, максимальный радиус которых составляет 10 нм. Для композитной системы МК/ЯК/ H_2O в воздушной среде межфазная энергия в водной среде составляет $\gamma_S = 4.8$ Дж/г, что в 2.5 раза меньше, чем для полностью гидрофобного материала. Соответственно вода преимущественно входит в состав кластеров относительно большего радиуса (рис. 4в). Замена воздушной среды хлороформом приводит к существенному снижению межфазной энергии сильноассоциированной воды (до $\gamma_S = 3.2$ Дж/г). Однако при этом возрастает вклад в межфазную энергию от слабоассоциированной воды, количество которой не превышает 2% от общего количества незамерзающей воды (рис. 4а).

Таблица 1. Характеристики слоев незамерзающей воды в уплотненных образцах МК и композите МК/ЯК, в различных средах

Образец	Среда	C_{uw}^S , мг/г	C_{uw}^W , мг/г	ΔG^S , кДж/моль	$\Delta \gamma_S$, Дж/г
МК 0.7 г/см ³ + 1.0 г/г Н ₂ O	CH ₄	80	920	-2.2	11.7
МК/ЯК 0.6 г/см ³ + 1.0 г/г Н ₂ O	Воздух	20	980	-2.2	4.8
	CDCl ₃ WAW	18	5	-3.5	2.5
	CDCl ₃ SAW	12	965	-3.5	3.2

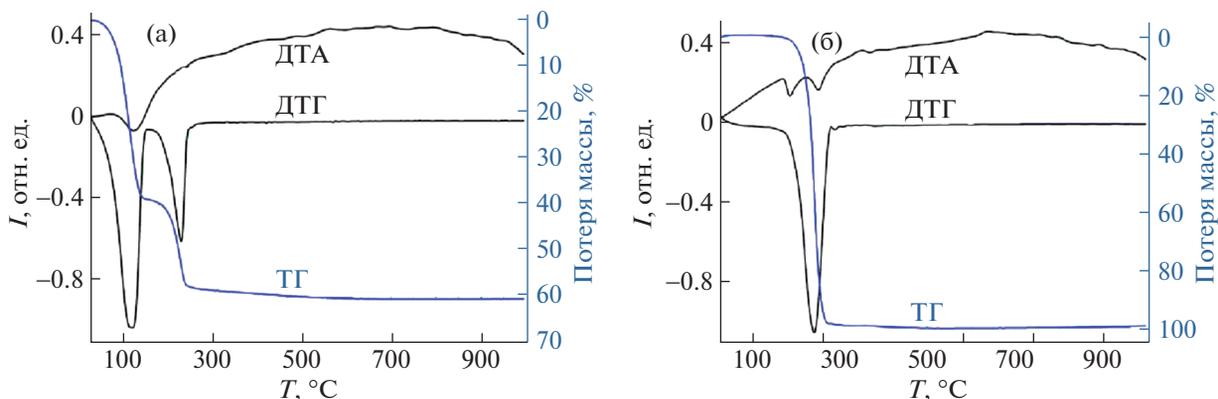
Химические сдвиги адсорбированной воды в среде CDCl₃, (рис. 3г) становятся существенно меньше, чем в воздушной среде. Это может быть связано с уменьшением возможности для адсорбированной на поверхности воды формировать прочные водородные связи с карбоксильными группами кислоты, которая находится на поверхности МК в твердом состоянии. Вероятно, хлороформ, проникая в зазоры между кластерами адсорбированной воды и твердой, частично аморфизованной кислоты, (рис. 2) уменьшает связывание воды с поверхностью (величина γ_S падает), а это, в свою очередь, приводит к уменьшению вероятности образования водородных связей вода—кислота.

На рис. 5 приведены термограммы композитной системы МК/ЯК/Н₂O и кристаллической янтарной кислоты. На ней хорошо различимы два эндотермических пика, связанных с десорбцией воды (левый пик на кривой ДТГ) и ЯК, которая удаляется с поверхности путем испарения, происходящего при температурах ниже температуры воспламенения (отсутствуют экзотермические пики горения ЯК). Максимум потери массы из-за десорбции воды отвечает температуре $T = 150^\circ\text{C}$. Десорбция кислоты происходит при 180–250°C. Раздельные области испарения воды и ЯК свидетельствуют о том, что они находятся на поверхно-

сти МК в виде индивидуальных соединений, а не образуют водный раствор. Это также подтверждается отсутствием в спектрах ЯМР метильных групп ЯК (рис. 3).

Максимум температуры испарения адсорбированной воды существенно выше, чем можно было ожидать для объемной (некластеризованной) воды. Это также подтверждает переход воды при уплотнении МК в наноразмерное состояние, которое характеризуется повышением температуры кипения воды.

Таким образом, разработан способ перевода гидрофобного нанокремнезема, исходного и с иммобилизованной на его поверхности янтарной кислотой во влажное состояние, при котором с материалом связывается количество воды, сопоставимое с массой самого кремнезема, а насыпная плотность составляет 0.7–1 г/см³. Адсорбированная гидрофобным кремнеземом вода имеет максимальную межфазную энергию и находится в кластеризованном состоянии, причем радиус кластеров не превышает 10 нм. Вероятно, рост величины γ_S в процессе создания композита МК/Н₂O под воздействием высоких механических нагрузок обусловлен переводом воды из объемного в кластеризованное состояние. При одинаковом содержании воды, межфазная энергия МК оказалась в 2.5 раза выше, чем для созданного

**Рис. 5.** Термограммы кристаллической янтарной кислоты (а) и кислоты, иммобилизованной на поверхности метилкремнезема (б).

на его основе композита МК/ЯК/Н₂O, что обусловлено формированием на поверхности МК с иммобилизированной ЯК кластеров воды относительно большего размера, т.е. энергия гидрофобной гидратация МК оказывается выше, чем при иммобилизации на его поверхности ЯК.

Данная работа проведена при грантовой поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований по конкурсному проекту Ф76/21.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fumagalli C.* // Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th ed. Ed. by J.I. Kroschwitz, M. Howe-Grant. New York, NY, USA: Wiley, 1997. V. 22. P. 1074.
2. *Bertuzzi A., Gandolfi A., Salinari S. et al.* // Eng. Med. Biol. 1994. V. 13. P. 472.
3. *Chen S.W., Kong W.X., Min L., Li J.F.* // Life Sciences. 2003. V. 73. P. 3257.
4. *Narayan S., Devi R.S., Jainu M. et al.* // Indian J. Pharmacol. 2004. V. 36. P. 34.
5. *Vicent D., Villanueva-Penacarrillo M., Malaisse-Lagae F. et al.* // Arch. Int. Pharmacodyn. Ther. 1994. V. 327. № 2. P. 246.
6. *Эйзенберг Д., Кауцман В.* Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеиздат, 1975. 280 с.
7. *Зацепина Г.Н.* Свойства и структура воды. М.: Изд-во МГУ, 1974. 168 с.
8. *Понятковский Е.Г., Сеницын В.В., Поздняков Т.А.* Вторая критическая точка и низкотемпературные аномалии физических свойств воды // Письма в ЖЭТФ. 1994. Т. 60. № 5. С. 352.
9. *Yaminsky V.V., Vogler E.A.* // Curr. Opin. Colloid Interface Science. 2001. V. 6. P. 342.
10. *Chandler D.* // Nature. 2005. V. 437. P. 640.
11. *Mitra R.K., Verma P.K., Pal S.K.* // J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113. P. 4744.
12. *Imai T., Hirata F.* // J. Chem. Phys. 2005. V. 122. P. 094509. <https://doi.org/10.1063/1.1854626>
13. *Дерягин Б.В., Чураев Н.Н., Муллер В.В.* Поверхностные силы. М.: Наука. 1985. 398 с.
14. *Тиноко И., Зауер К., Венг Дж.* // Физическая химия. Принципы и применение в биологических науках. Техносфера. М.: 2005. 774 с.
15. *Wiggins P.M., MacClement B.A.E.* // Internat. Rev. Cytol. 1987. V. 108. P. 249.
16. *Dore J.* // Chem. Phys. 2000. V. 258. P. 327.
17. *Chaplin M.F.* // Biophys. Chem. 1999. V. 83. P. 211.
18. *Гуныко В.М., Туров В.В., Горбик П.П.* Вода на межфазной границе. К.: Наукова думка, 2009. 694 с.
19. *Gun'ko V.M., Turov V.V.* Nuclear Magnetic Resonance Studies of Interfacial Phenomena. New York: Taylor & Francis, 2013. 1006 p.
20. *Gun'ko V.M., Turov V.V., Bogatyrev V.M. et al.* // Adv. Colloid. Interf. Sci. 2005. V. 118. № 1–3. P. 125.
21. *Туров В.В., Гуныко В.М.* Кластеризованная вода и пути ее использования. К.: Наукова думка, 2011. 316 с.
22. *Kinney D.R., Chaung I.-S., Maciel G.E.* // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. P. 6786.
23. *Грагеров И.П., Погорельый В.К., Франчук И.Ф.* Водородная связь и быстрый протонный обмен. К.: Наукова думка, 1978. 216 с.
24. *Тертых В.А., Белякова Л.А.* Химические реакции с участием поверхности кремнезема. К.: Наукова думка, 1991. 236 с.
25. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В.П. Глушкова. М.: Наука, 1978. 495 с.
26. *Petrov O.V., Furo I.* // Progr. NMR. 2009. V. 54. P. 97.