

DUŠICA B. STOJANOVIĆ<sup>1</sup>  
GORAN D. VUKOVIĆ<sup>1</sup>  
ALEKSANDAR M. ORLOVIĆ<sup>1</sup>  
PETAR S. USKOKOVIĆ<sup>1</sup>  
RADOSLAV R. ALEKSIĆ<sup>1</sup>  
NATAŠA M. BIBIĆ<sup>2</sup>  
MIROSLAV D. DRAMIĆANIN<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Tehnološko–metalurški fakultet,  
Beograd, Srbija

<sup>2</sup>Institut za nuklearne nauke  
"Vinča", Beograd

NAUČNI RAD

546.284–31:539.12+546.264–  
–31:544.77:543.57

## DISPERZIJA I DEAGLOMERACIJA NANO–SiO<sub>2</sub> ČESTICA SILANSKIM PROMOTORIMA POD NATKRITIČNIM CO<sub>2</sub> \*

*U okviru ovog rada prikazano je korišćenje metode natkritičnog CO<sub>2</sub> u pokušaju da se izvrši deaglomeracija i poboljša disperzija nano–SiO<sub>2</sub> čestica. Površinska modifikacija čestica izvršena je korišćenjem  $\gamma$ –methacryloxy–propyltrimethoxy silana. Kao metoda za poređenje uzeta je konvencionalna metoda prevlačenja nano–SiO<sub>2</sub>. Rezultati ukazuju na znatno poboljšanje disperzije i deaglomeracije pri korišćenju natkritičnog CO<sub>2</sub>. Analiza TEM i DLS rezultata ukazuje da je došlo do smanjenja prosečne veličine aglomerata upotrebom silanskog promotora. Termogravimetrijska analiza (TGA) pokazuje da su čestice tretirane pod natkritičnim uslovima termički stabilnije od čestica tretiranih konvencionalnom metodom. Rezultati su značajni za dobijanje nanopunila čija poboljšana disperzija i kvašenje polimerom može dovesti do dobijanja kompozita sa znatno poboljšanim mehaničkim svojstvima.*

Nano–SiO<sub>2</sub> čestice se dosta koriste u kompozitnim materijalima, biomaterijalima, sensorima itd. Zbog svojih dimenzija i velikih specifičnih površina ove čestice poseduju specifične karakteristike i sklone su aglomeraciji. Da bi se postigla bolja disperzija i deaglomeracija a samim tim i poboljšala funkcionalnost nano–SiO<sub>2</sub> čestica potrebno je modifikovati njihovu površinu. Hemijska modifikacija menja površinsku aktivnost nanočestica, njihovu reaktivnost kao i njihove površinske hemijske i fizičke karakteristike.

Na površini neorganskih oksidnih čestica postoje hidroksilne grupe [1,2], čijom se reakcijom sa modifikujućim reagentima može postići hemijska modifikacija površine čestica [3,4]. Postoji veći broj metoda za hemijsko modifikovanje površine čestica, neke od njih su: tečne [3,4], gasovite [5] i mehaničko–hemijske metode [6], međutim sve ove metode imaju svoje nedostatke. Tečne metode zahtevaju rastvaranje modifikujućih reagenata u tečnim rastvaračima, tako da postoje problemi kao što su uklanjanje rastvarača, veliki troškovi i značajno zagađenje. Gasne metode zahtevaju visoku temperaturu i reaktore sa fluidizovanim ili pakovanim slojevima i pogodne su za čestice mikrometarskih dimenzija koje nisu sklone aglomeraciji. Teško je postići uniformnu modifikaciju i tretirati gasove koji sadrže modifikujuće reagente. Mehaničko–hemijske metode uključuju mešanje i mlevenje čestica i modifikujućih reagenata. Potrošnja energije u ovom procesu je velika i dolazi do zagađenja proizvoda medijumom za mlevenje.

\*Rad saopšten na skupu "Peti seminar mladih istraživača", Beograd, decembar 25–26, 2006.

Adresa autora: P.S. Uskoković, Tehnološko–metalurški fakultet, Karnegijeva 4, 11120 Beograd, Srbija  
E–mail: puskokovic@tmf.bg.ac.yu  
Rad primljen: Decembar 25, 2006.  
Rad prihvaćen: Februar 08, 2007.

Međupovršinske interakcije između neorganskih čestica i organske matrice mogu se poboljšati modifikacijom površine čestice sa bifunkcionalnim molekulima. Silanizacija je dobro poznati metod za promenu hemijskih i fizičkih osobina čvrstih površina [7]. Upotreba silana, grupe netoksičnih i nezagađujućih jedinjenja, kao kuplujućih ili prevlačećih agenasa omogućava efikasnu zaštitu metala od korozije [8], ili čak zaštitu nanočestica nestabilnih biomolekula od denaturizacije [9]. Silanizacija je opšte korišćen metod za poboljšanje disperzije punila u organskim fluidima, smanjenje aglomeracije, i poboljšanje kompatibilnosti i vezivanja sa organskim matricama. Za proces silanizacije mogu se koristiti različiti molekuli silana u gasovitim ili tečnim reakcijama [10].

U literaturi postoji izvestan broj studija koje su se bavile prevlačenjem čestica ili enkapsulacijom korišćenjem natkritičnog CO<sub>2</sub> (SC CO<sub>2</sub>). Između ostalih, važno je spomenuti radove Cao i saradnika [11], koji su koristili tečni i natkritični CO<sub>2</sub> kao rastvarač za površinsko tretiranje silika substrata i silika gelova za mikroelektronske primene. Lose i saradnici [12], objavili su primenu metode SC CO<sub>2</sub> za prevlačenje čestica hidroksiapatita i titana silanskim promotorima u cilju dobijanja materijala za ortopedске implantate. Sličan pristup u cilju prevlačenja ili enkapsulacije silika čestica sa Eudragit polimerom primenjen je u studijama Wang–a i saradnika [13,14]. U studiji prikazanoj od strane grupe sa Univerziteta Tsinghua [15,16], površina nano–SiO<sub>2</sub> čestica promenjena je nakon modifikovanja iz hidrofilne u hidrofobnu, korišćenjem SC CO<sub>2</sub> i titanijumskog promotora. Nano–SiO<sub>2</sub> čestice mogu se koristiti kao DNK nosač posle modifikacije alkosilanima i aminima promenom površinskog potencijala čestica [3], i kao fluorescentni hemijski senzori posle modifikacije organskim molekulima [4]. Natkritični antisolvent proces (supercritical antisolvent process – SAS) zasnovan je na SC CO<sub>2</sub>

indukovanoj faznoj separaciji u kojoj dolazi do precipitacije iz rastvora zbog visoke zasićenosti prouzrokovane prvenstveno difuzijom SC CO<sub>2</sub> u prisutni organskih rastvarač [17]. Važno svojstvo SAS procesa je to što se organski rastvarač može u potpunosti ukloniti jednostavnim ispiranjem sa čistim CO<sub>2</sub>. Natkritični CO<sub>2</sub> predstavlja idealan medijum za procesiranje zbog relativno blagih kritičnih uslova ( $T_c = 304,1 \text{ K}$ ,  $P_c = 7,38 \text{ MPa}$ ). Takođe, CO<sub>2</sub> je netoksičan, nezapaljiv, relativno jeftin i reciklabilan. Natkritični CO<sub>2</sub> je uglavnom inertan i dosta korišćen hemijski rastvarač, pogodan za tretiranje kompleksnih površina i nanomaterijala. Niska vrednost viskoznosti i odsustvo površinskog napona u natkritičnim fluidima omogućuju kompletno kvašenje supstrata sa komplikovanim geometrijama, uključujući unutrašnje površine aglomerata [12]. Cilj ove studije bio je razvoj nove tehnike za prevlačenje ili enkapsulaciju ultrafinih čestica (sub-mikronskih i nanočestica) u cilju modifikovanja njihovih površinskih svojstava korišćenjem SAS sa SC CO<sub>2</sub>. U okviru eksperimenta, hidroliza silana je vršena u reaktoru pod uticajem temperature i pritiska za razliku od konvencionalne metode koja je vršena na sobnoj temperaturi sa sirćetnom kiselinom kao inicijatorom. Rezultati natkritične SAS metode su upoređivani sa konvencionalnom metodom.

## EKSPERIMENTALNI RAD

### Materijali

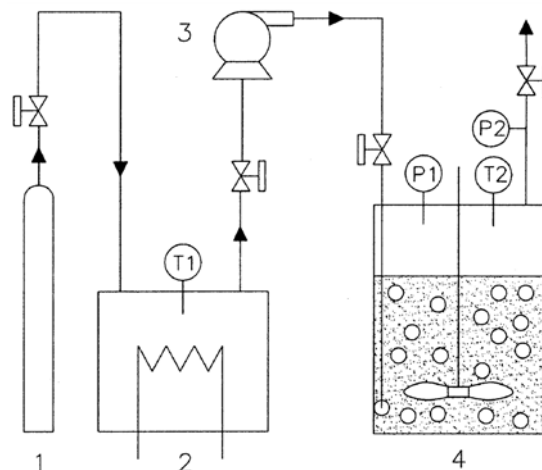
U okviru ove studije, korišćen je nano-SiO<sub>2</sub> (Degussa Aerosil 380) sa specifičnom površinom  $380 \pm 30 \text{ m}^2/\text{g}$  i srednjom veličinom primarne čestice oko 7 nm. Površinska modifikacija silika čestica izvršena je korišćenjem  $\gamma$ -methacryloxypropyltrimethoxy silana (Dynasylan® MEMO, Hüls, Nemačka [18]). Molekulska formula ovog silana je C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>Si.

### Eksperimentalna procedura

Površinska modifikacija nano-SiO<sub>2</sub> čestica izvedena je natkritičnom metodom (SAS metoda) i konvencionalnom metodom.

### Natkritična metoda

Natkritično prevlačenje čestica pod visokim pritiskom i temperaturom izvršeno je pomoću aparature prikazane na slici 1 (Autoclave Engineers Supercritical Extraction Screening System, SAD). Aparatura je namenjena za laboratorijska istraživanja pomoću CO<sub>2</sub> kao natkritičnog medijuma sa maksimalnim dozvoljenim radnim pritiskom od 41,3 MPa na 511 K. Sistem se snabdeva tečnim CO<sub>2</sub> iz CO<sub>2</sub> cilindra (1) kroz sifonsku cev, potom se hladi u rashlađivaču (2) i pumpom visokog pritiska (3) uvodi u ekstraktor (4).



Slika 1. Šematski prikaz eksperimentalnog uređaja – (1) CO<sub>2</sub> cilindar; (2) rashlađivač; (3) pumpa visokog pritiska; (4) ekstraktor.

Figure 1. Schematic presentation of the experimental system – (1) CO<sub>2</sub> storage tank; (2) cryostat; (3) high-pressure liquid pump; (4) extractor vessel.

Maksimalni izlazni pritisak klipne pumpe (3) je 41,3 MPa sa opsegom protoka od 38 do 380 ml/h. CO<sub>2</sub> se zatim uvodi u ekstraktor (4) sa mešalicom zapremine 300 cm<sup>3</sup>. Temperatura i pritisak se očitavaju na displeju a regulacija se vrši ručno. Faza CO<sub>2</sub> u ekstraktoru se podešava promenom parametara stanja. Iz ekstraktora se pomoću regulacionog ventila CO<sub>2</sub> ispušta u atmosferu.

Nano-SiO<sub>2</sub> čestice, 10 g, dispergovane su u rastvoru apsolutnog etanola i ultrazvučno tretirane tokom 15 min. Sadržaj vlage korišćenih čestica je bio oko 2,5% (eksperimentalno određena vrednost). Prisustvo vode je značajno zbog inicijacije reakcije silanizacije. Površinska modifikacija silika čestica izvršena je korišćenjem MEMO silana u rastvoru apsolutnog etanola dodatog direktno u koloidni sol silika čestica i apsolutnog etanola. Masa dodatog MEMO silana prema masi nano-SiO<sub>2</sub> čestica je u odnosu 1,2:1. Ova količina silana potrebna je za formiranje monomolekulskog sloja silana oko silika čestica [18]. Nakon toga, ekstraktor je zatvoren i ispunjen tečnim CO<sub>2</sub> iz skladišnog cilindra uz konstantno mešanje. Reakcija silanizacije je inicirana povećanjem temperature i pritiska na 78 °C i 16 MPa, respektivno. Temperatura i pritisak u ekstraktoru održavani su konstantnim na ovim vrednostima. Trajanje eksperimenta je 320 min, do potpunog uklanjanja etanola natkritičnim CO<sub>2</sub> iz smeše. Na kraju eksperimenta oboreni su temperatura i pritisak do atmosferskih vrednosti uz pažljivo otpuštanje CO<sub>2</sub> iz sistema. Nakon toga ekstraktor je otvoren i modifikovane čestice su prikupljene i sušene u sušnici tokom 3 h na 110 °C.

### Konvencionalna metoda

Konvencionalna metoda modifikovanja nano-SiO<sub>2</sub> čestica izvršena je u skladu sa literaturnim opisom [19]. Nano-SiO<sub>2</sub> čestice, 10 g, koje su prethodno sušene tokom 2 h na 110 °C dispergovane su u rastvoru (apsolutni etanol/dejonizovana voda, 95:5, v/v) i 15 min ultrazvučno tretirane. Pripremljen je 2 mas.% rastvor MEMO silana u rastvoru (apsolutni etanol/dejonizovana voda, 95:5, v/v). Upotrebljena količina MEMO silana odgovara potrebnoj količini za formiranje mono sloja oko SiO<sub>2</sub> čestica [18]. U cilju predhidrolize MEMO silana, rastvoru je dodata 2,5% sirćetna kiselina da bi se dobio pH = 4 rastvora. Posle 1 h, ovako pripremljeni rastvor MEMO silana je dodat u prethodno pripremljen sol nano-SiO<sub>2</sub> čestica. Ovako dobijeni rastvor je mešan u magnetnoj mešalici (1000 obrtaja/min) 10 min na sobnoj temperaturi, a zatim je ultrazvučno tretiran 1 h. Na kraju je rastvarač otparen, a modifikovane SiO<sub>2</sub> čestice su sušene u sušnici tokom 3 h na 110 °C.

### Metode karakterizacija čestica

Disperzija, stepen deaglomeracije kao i mikrografije silika prahova ispitivani su metodom transmisione elektronske mikroskopije (TEM – Philips EM 400 mikroskop na 120 kV).

Distribucija veličina čestica dobijena je korišćenjem sistema za detekciju svetlosnog rasejanja (Brookhaven Instruments Light scattering system) opremljenim sa BI-200SM goniometrom, BI-9000AT korelatorom, kontrolerom temperature i argon-jon laserom (Coherent INOVA 70C argon-ion laser). Merenja dinamičkog rasejanja svetlosti (Dynamic light scattering – DLS) izvršena su korišćenjem laserskog pobuđivanja na 514,5 nm pri uglu detekcije od 90°. Distribucije veličina čestica izračunate su korišćenjem softvera "Brookhaven Instruments Particle sizing software". Rastvor disperzija nanoprahova u etanolu pripremljeni su za merenja rasejanja svetlosti. Termogravimetrijska analiza (TGA) silika prahova i MEMO silana je izvedena na TA Instruments SDT Q600 u atmosferi azota na temperaturama od 20 do 800 °C uz brzinu zagrevanja 20 °C/min i početnu masu uzorka ≈ 5 mg.

### REZULTATI I DISKUSIJA

Prah nanočestica silike sastoji se od osnovnih (primarnih) čestica dimenzija 7 nm, ali se u procesiranju usled visoke specifične površine grupišu u aglomerate različitih dimenzija. Uticaj konvencionalnog tretiranja silanom kao i silanom pod natkritičnim fluidom na deaglomeraciju prahova je ispitan kako sa stanovišta razgradnje većih aglomerata čestica (>1 μm) tako i sa stanovišta smanjenja prosečne veličine aglomerata.

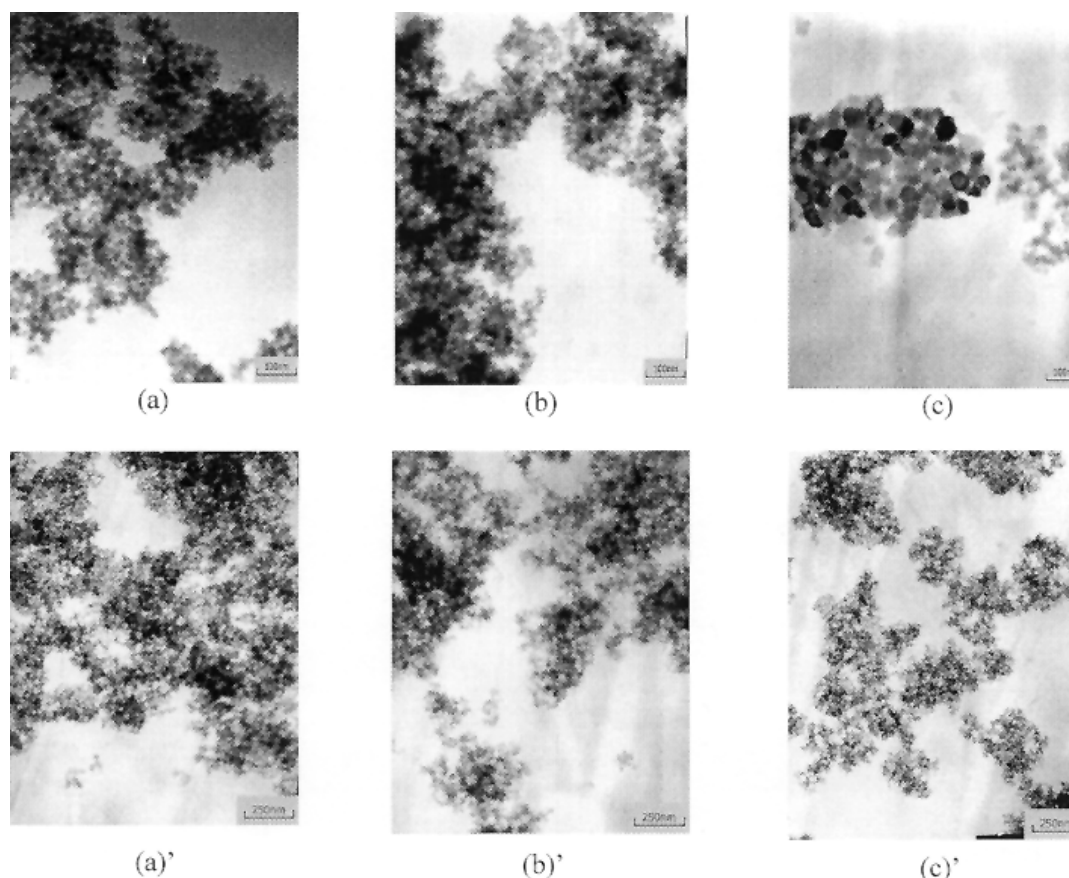
TEM snimci na slikama 2 i 3 pokazuju stepen disperzije i deaglomeracije polaznog nanosilika praha. Slika 2 pokazuje pri različitim uvećanjima poboljšanu disperziju i deaglomeraciju primarnih čestica nanosilike sa trendom: čista nanosilika < konvencionalno tretiranje MEMO silanom < tretiranje MEMO silanom pod natkritičnim CO<sub>2</sub>. Posebno interesantan je prikaz TEM snimka na slici 3 gde se može jasno uočiti da je upotrebom silana potpomognuta enkapsulacija nekoliko čestica SiO<sub>2</sub> sa jasno razdvojenim aglomeratima znatno umanjenih dimenzija u rasponu od 20 do 40 nm. U narednom delu biće dati rezultati karakterizacije veličine aglomerata u cilju poređenja sa TEM analizom.

U saglasnosti sa važnošću deaglomeracije nanočestica u kompozitnim primenama, bilo je važno da se na odgovarajući način izvrši karakterizacija distribucije veličina čestica. Ovo je postignuto merenjem koeficijentata difuzije čestica korišćenjem metode dinamičkog rasejanja svetlosti (kvazi-elastično rasejanje svetlosti). Distribucija veličina čestica izračunata je iz izmerenih vrednosti korišćenjem odgovarajućeg softvera i prikazana je na grafiku (slika 4a–c). Dobijeni rezultati za čist silika prah pokazuju bimodalnu raspodelu i manje aglomerate dimenzija 300–500 nm kao i veće aglomerate dimenzija 1,5–2,5 μm. Čestice tretirane konvencionalnom metodom pokazuju veoma usku raspodelu veličina čestica oko 360 nm. Metoda natkritičnog sušenja dala je bimodalnu raspodelu, pri čemu se osim aglomerata dimenzija oko 360 nm javljaju i manji aglomerati ili prevučene grupe od nekoliko primarnih čestica od 75–90 nm. Srednje vrednosti prečnika za čistu siliku, konvencionalnu metodu tretiranja MEMO silanima i tretiranje silanima pod natkritičnim uslovima, izmerene su i iznose 1068,3, 361,7 i 266,5 nm, respektivno.

Analizom rezultata DLS-a i TEM mikrografija zaključuje se da je metod natkritičnog sušenja pod CO<sub>2</sub> u poređenju sa konvencionalnom metodom povoljniji sa stanovišta poboljšane disperzije i deaglomeracije čestica nanosilika punila za različite namene.

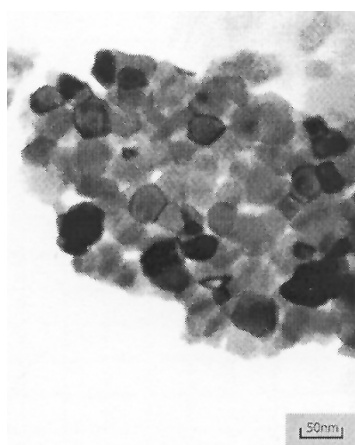
Termogravimetrijska analiza MEMO silana prikazana je na slici 5. Na krivoj se može uočiti tačka na 110 °C od koje masa uzorka naglo opada do temperature od 197 °C. Gubitak mase u ovom opsegu temperatura je 90,65%. Na višim temperaturama masa je skoro konstantna i na temperaturi od 800 °C preostala masa silana je 1,65%. Na slici 6 prikazana je TG SiO<sub>2</sub> analiza modifikovanih i nemođifikovanih čestica. Masa čistog SiO<sub>2</sub> (kriva 1) sporo opada sa porastom temperature.

Na temperaturama nižim od 150 °C dolazi do kompletne desorpcije adsorbovane vode dok se na temperaturama višim od 150 °C odvija dehidracija hidroksilnih grupa na površini čestica [15]. Na 800 °C



Slika 2. TEM snimci koji pokazuju poboljšanu disperziju nanosilika čestica pri različitim uvećanjima korišćenjem metoda silanskog rastvaranja: (a) i (a') čist nano-SiO<sub>2</sub>; (b) i (b') nano-SiO<sub>2</sub>/MEMO sa rastvaračem, etanol-voda, 95/5 konvencionalnom metodom; (c) i (c') nano-SiO<sub>2</sub>/MEMO sa rastvaračem apsolutnim etanolom pod natkritičnim CO<sub>2</sub>.

Figure 2. TEM images which show the improved dispersion of nano-SiO<sub>2</sub> particles at different magnifications using a silane coupling reagent: (a) and (a') pure nano-SiO<sub>2</sub>; (b) and (b') nano-SiO<sub>2</sub>/MEMO with solvent, ethanol-water, 95/5 conventional method; (c) and (c') nano-SiO<sub>2</sub>/MEMO with absolute ethanol as the solvent at supercritical CO<sub>2</sub>.

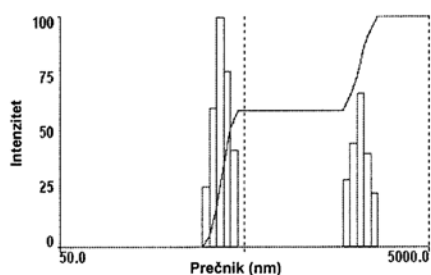


Slika 3. TEM snimak nano-SiO<sub>2</sub>/MEMO sa rastvaračem apsolutnim etanolom pod natkritičnim CO<sub>2</sub> koji pokazuje manje aglomerate od nekoliko pojedinačnih čestica SiO<sub>2</sub> prevučених MEMO silanom.

Figure 3. TEM image of nano-SiO<sub>2</sub>/MEMO with absolute ethanol as the solvent at supercritical CO<sub>2</sub> which has smaller agglomerates of several primary particles of nano-SiO<sub>2</sub> coated with MEMO silane

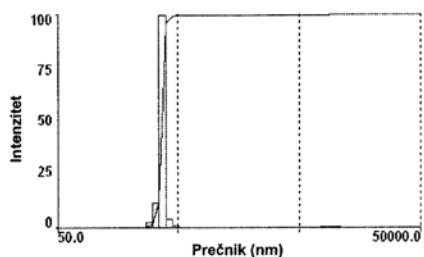
zaostala masa nemodifikovanih SiO<sub>2</sub> čestica je 96,66%. Na krivama 2 i 3 uočene su temperature (temperature dekompozicije) na kojima dolazi do naglih gubitaka mase modifikovanih čestica. Za krivu 2 ta temperatura je 227 °C, a za krivu 3 je 256 °C. Na temperaturama nižim od ovih temperatura dolazi do odvajanja fizisorbovanih molekula silana, zaostalih molekula vode ili etanola, a na temperaturama višim od ovih temperatura dolazi do degradacije hemisorbovanih molekula silana na površini SiO<sub>2</sub> čestica [15]. Zaostale mase na krivama 2 i 3 na 800 °C jesu 76,67% i 82,70% respektivno. Pošto su temperature dekompozicije modifikovanih čestica više od temperature dekompozicije MEMO silana zaključuje se da su MEMO silani hemijski vezani za SiO<sub>2</sub> čestice [16]. Takođe, pošto je temperatura dekompozicije za uzorak 3 viša od iste za uzorak 2 zaključuje se da je uzorak 3 termički stabilniji [12].

Ukupna količina MEMO silana vezanih za površinu čestice (fizisorbovanih i hemisorbovanih) procenjena je koristeći mase uzoraka na 800 °C [15,16]:



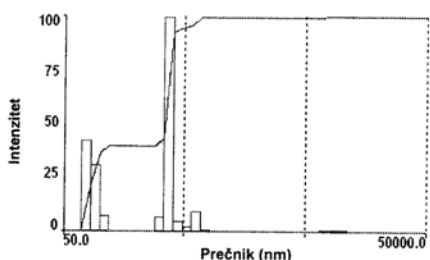
d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)
218.2	0	0	589.3	0	60	1485.5	0	60
238.0	0	0	621.1	0	60	1620.8	0	60
259.7	0	0	677.7	0	60	1768.5	29	66
283.4	0	0	739.5	0	60	1929.6	45	74
309.2	26	5	806.9	0	60	2105.4	67	88
337.4	60	17	880.4	0	60	2297.3	41	95
368.1	100	37	960.6	0	60	2506.6	23	100
401.7	76	52	1048.1	0	60	2734.9	0	100
438.2	42	60	1143.6	0	60	2984.1	0	100
478.2	0	60	1247.8	0	60	3256.0	0	100
521.7	0	60	1361.5	0	60	3552.6	0	100

(a)



d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)
170.2	0	0	690.3	0	100	2799.9	0	100
193.3	0	0	784.0	0	100	3180.0	0	100
219.5	0	0	890.4	0	100	3611.8	0	100
249.3	0	0	1011.3	0	100	4102.1	0	100
283.1	2	2	1148.8	0	100	4659.0	0	100
321.6	11	11	1304.5	0	100	5291.4	0	100
365.2	100	96	1481.6	0	100	6009.8	0	100
414.8	4	99	1682.7	0	100	6825.7	0	100
471.1	1	100	1911.1	0	100	7752.3	0	100
535.1	0	100	2170.6	0	100	8804.7	0	100
607.8	0	100	2465.3	0	100	10000.0	0	100

(b)

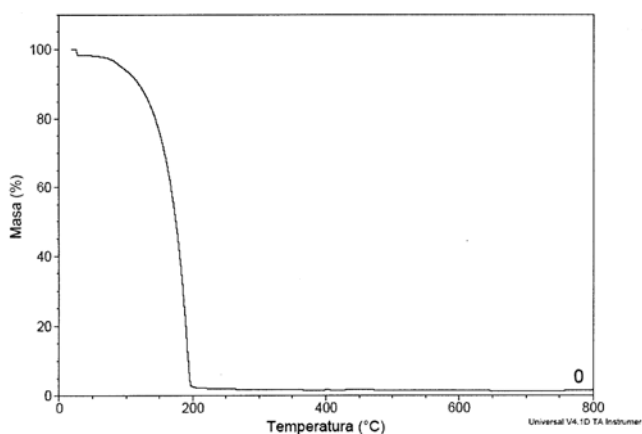


d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)
38.0	0	0	258.0	0	39	1752.5	0	100
45.2	0	0	307.1	6	43	2085.9	0	100
53.8	0	0	365.6	100	93	2482.7	0	100
64.1	0	0	435.1	4	95	2955.0	0	100
76.3	42	21	517.9	2	96	3517.2	0	100
90.8	30	36	616.4	9	100	4186.3	0	100
108.0	7	39	733.7	0	100	4982.7	0	100
126.6	0	39	873.2	0	100	5930.6	0	100
153.0	0	39	1039.4	0	100	7058.8	0	100
182.1	0	39	1237.1	0	100	8401.7	0	100
216.8	0	39	1472.4	0	100	10000.0	0	100

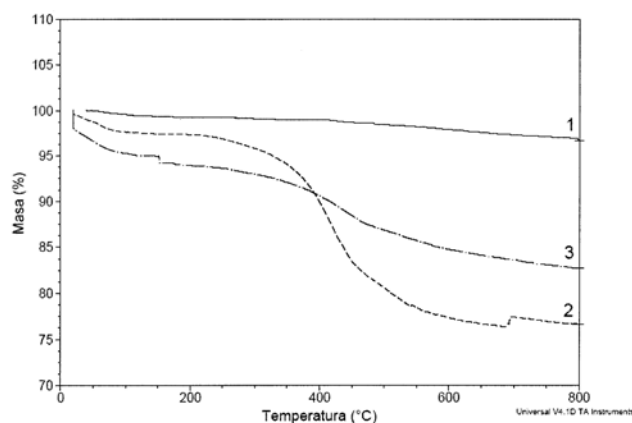
(c)

Slika 4. DLS nanosilika čestica za: (a) čiste silika prahove; (b) konvencionalnu metodu MEMO tretiranja čestica; (c) MEMO tretiranje pod natkritičnim CO<sub>2</sub>

Figure 4. DLS of nano-SiO<sub>2</sub> particles for: (a) pure nano-SiO<sub>2</sub>; (b) the conventional method of using the MEMO silane coupling reagent; (c) the supercritical method (SC CO<sub>2</sub>) of using the MEMO silane coupling reagent



Slika 5. TG kriva MEMO silana  
Figure 5. TG curve of MEMO silane



Slika 6. TG krive nanosilika čestica za: (1) čiste silika prahove; (2) konvencionalnu metodu MEMO tretiranja čestica; (3) MEMO tretiranje pod natkritičnim CO<sub>2</sub> (SAS).

Figure 6. TG curves of nano-SiO<sub>2</sub> particles for: (a) pure nano-SiO<sub>2</sub>; (b) the conventional method of using of MEMO silane coupling reagent; (c) the supercritical method (SC CO<sub>2</sub>) of using the MEMO silane coupling reagent.

Tabela 1. Brojevi uzoraka i eksperimentalni rezultati za MEMO i čist SiO<sub>2</sub>.Table 1. The sample numbers and experimental results for MEMO and pure nano-SiO<sub>2</sub>

Broj	0	1
Uzorak	MEMO	Čist SiO <sub>2</sub>
Masa uzorka na 800 °C [%]	1,65	96,66

Tabela 2. Brojevi uzoraka i eksperimentalni rezultati za modifikovane čestice.

Table 2. The sample numbers and experimental results for coated particles.

Broj	2	3
Uzorak	SiO <sub>2</sub> /MEMO konvencionalna metoda	SiO <sub>2</sub> /MEMO SAS metoda
Masa uzorka na 800 °C [%]	76,67	82,70
Količina vezanog MEMO silana [%]	26,65	17,22
Količina vezanog MEMO silana × 10 <sup>7</sup> [mol/m <sup>2</sup> ]	28,28	18,27

$$W_{\text{MEMO}} = (W_1 - W_{2/3}) / (W_{2/3} - W_0) \cdot 100\% \quad (1)$$

gde je  $W_{\text{MEMO}}$  ukupna količina (fizisorbovanih i hemisorbovanih) MEMO silana vezanih za površinu čestice, %;  $W_1$  je masa nemodifikovanih čestica na 800 °C (tabela 1), %;  $W_0$  je masa MEMO silana na 800 °C, % (tabela 1); i  $W_{2/3}$  je masa modifikovanih čestica (uzorak 2 ili 3) na 800 °C, % (tabela 2).

Na osnovu jednačine (1) izračunate su količine vezanog MEMO silana (u %) za oba uzorka kao što je prikazano u tabeli 2.

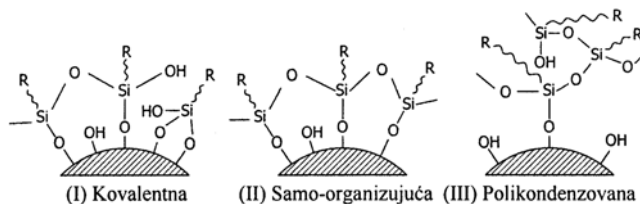
Na osnovu specifične površine nano-SiO<sub>2</sub> čestica 380 ± 30 m<sup>2</sup>/g i molarne mase MEMO silana 248 g/mol izračunate su ukupne količine vezanog MEMO silana (tabela 2) na površini čestica u mol/m<sup>2</sup>, prema jednačini (2) [20]:

$$N_{\text{MEMO}} = W_{\text{MEMO}} / (M_{\text{MEMO}} \cdot SSA) \quad (2)$$

gde su  $N_{\text{MEMO}}$ ,  $W_{\text{MEMO}}$  i  $SSA$  količina vezanog MEMO silana (mol/m<sup>2</sup>), molarna masa MEMO silana (g/mol) i specifična površina nano SiO<sub>2</sub> (m<sup>2</sup>/g), respektivno.

Rezultati TGA ukazuju da su SiO<sub>2</sub> čestice prevučene MEMO silanom SAS metodom termički stabilnije od čestica dobijenih konvencionalnom metodom. Sa druge strane na osnovu slike 6 i rezultata prikazanih u tabeli 2 može se zaključiti da je veća količina MEMO silana vezana za površinu čestice konvencionalnom nego natkritičnom SAS metodom.

Vezivanje trialkoksisilana iz rastvora za nano čestice može proizvesti nekoliko struktura prikazanih na slici 7: (I) kovalentna, (II) samo-organizujuća i (III) polikondenzovana.

Slika 7. Šematski prikaz mogućih struktura nano čestica i silana  
Figure 7. Schematic presentation of possible structures of nano particles and silane

Konačna struktura najviše zavisi od temperature na kojoj se izvodi silanizacija i od količine vode prisutne u rastvaraču ili na površini čestica [12]. Kod konvencionalne metode voda je korišćena kao rastvarač u određenom procentu tako da je prisutna u rastvoru kao i na površini čestica. Prilikom korišćenja natkritične metode apsolutni etanol korišćen je kao rastvarač tako da je voda u sistemu jedino prisutna na površini čestica. Zbog male rastvorljivosti vode u CO<sub>2</sub> [21], molekuli vode su vezani na površini čestica a ne slobodni u rastvoru. Reakcija silanizacije MEMO silana inicirana je hidrolizom jedne ili više alkoksi grupa:  $R-Si-OCH_3 + H_2O \rightarrow R-Si-OH + CH_3OH$ . Zbog prisustva vode na površini čestice, hidroliza silana se odigrava samo na površini čestica stvarajući monosloj uz horizontalnu polimerizaciju silana [12]. U ovom slučaju OH grupe hidrolizovanog silana i substrata mogu formirati vodonične veze, favorizujući siloksan veze (-Si-O-Si-) između susednih molekula na površini čestice [22]. Zatim se formiraju kovalentne veze (-Si-O-čestica) i nastaju strukture (I) ili (II), slika 7. Polikondenzaciona struktura (III) prikazana na slici 7 nastaje usled prisustva vode u rastvaraču i zbog toga je bilo moguće da nastane pri korišćenju konvencionalne metode [23].

Zbog svojih specifičnih osobina, visokih vrednosti difuzivnosti, visokih gustina, niske viskoznosti i površinskog napona, natkritični CO<sub>2</sub> omogućuje uniformni kontakt MEMO silana i SiO<sub>2</sub> čestica, što dovodi do boljeg rasporeda silana oko čestica i formiranja monomolekulskog ili približno monomolekulskog sloja [12]. Ovo dovodi do povećane disperzije i deaglomeracije nano čestica i do enkapsulacije nekoliko primarnih čestica SiO<sub>2</sub> prevučениh silanskim promotorom. Ovako formirani sistemi su termostabilniji od čestica tretiranih konvencionalnom metodom. Desorpcija hemisorbovanih silana odigrava se raskidanjem C-C ili Si-C veza [24] (jačine veza 80 i 70 kcal/mol, respektivno), pre nego desorpcijom celih silanskih lanca raskidanjem Si-O veza (jačina veza 130 kcal/mol [22]). Siloksan veze sa česticom (Si-O-čestica) opstaju do 723 °C [22]. Povećana termostabilnost čestica tretiranih natkritičnom u odnosu na konvencionalnu metodu može se objasniti prisustvom većeg broja veza (Si-O-čestica). Kod konvencionalne

metode voda je korišćena kao rastvarač zajedno sa etanolom. Posledica toga je hidroliza i inicijacija reakcije silanizacije pre u masi sloja nego na površini čestice, što je dovelo do stvaranja polikondenzovane strukture (III), slika 7 [12]. Tako je vezana veća količina silana na pojedinim mestima na površinama čestica, ali je pokrivenost čestica silanima manja zbog enkapsulacije većih aglomerata čestica. Takođe, silanima je onemogućeno dobro kvašenje nanočestica usled prisustva tečnih rastvarača zbog visokih vrednosti njihovog površinskog napona i viskoznosti kao i zbog nastalih razgranatih polikondenzovanih struktura silana u okolini površine čestica. U daljem radu, čestice tretirane navedenim metodama biće ugrađivane u termoplastične polimere sa ciljem da se ispita uticaj disperzije nanopunila na mehanička svojstva dobijenih nanokompozita.

## ZAKLJUČAK

Deaglomeracija i poboljšana disperzija nano-SiO<sub>2</sub> čestica je izvršena korišćenjem SAS metode u odnosu na konvencionalnu metodu i nemodifikovane nanočestice. Uočeno je da u jednom delu primarnih čestica dolazi do enkapsulacije svega nekoliko čestica prevučених MEMO silanom. Između modifikacionog agensa MEMO silana i aktivnih grupa na površini nano-SiO<sub>2</sub> dolazi do hemijske reakcije. Konvencionalnom metodom postignuto je vezivanje veće količine MEMO silana nego natkritičnom metodom, ali su silani vezani natkritičnom metodom bolje raspoređeni po površini nanočestica, jer nastaju kovalentne ili samo-organizujuće strukture. Ovo se postiže upotrebom natkritičnog CO<sub>2</sub> koji sa jedne strane ima dobru moć rastvaranja kao organski rastvarači, a sa druge strane ima fizičke osobine (niske vrednosti viskoznosti i površinskog napona i visoku difuzivnost) slične gasovima, što omogućuje dobro i ravnomerno kvašenje površine nano SiO<sub>2</sub> čestica.

## LITERATURA

- [1] P.W. Schindler, Surface complexes at oxide-water interfaces, in: M.A. Anderson, A.J. Rubin (Eds.), Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces, Ann Arbor Science Publishers Inc., Michigan, 1981.
- [2] Yu.L. Yermakov, B.N. Kuznetsov, V.A. Zakharov, Catalysis by Supported Complexes, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1981.
- [3] Z. Csogor, M. Nacken, M. Sameti, C.M. Lehr, H. Schmidt, Modified silica particles for gene delivery, Mater. Sci. Eng. **23** (2003) 93-97.
- [4] H. Wang, X.H. Zhang, S.K. Wu, A study on photophysical behaviour of silica gel nano-particles modified by organic molecule in different mediums, Acta Chimica Sinica **61** (2003) 1921-1929.
- [5] Y.E. Kim, S.G. Kim, H.J. Shin, S.Y. Ko, S.H. Lee, Vapor-phase surface modification of submicron particles, Powder Technol. **139** (2004) 81-88.
- [6] W. Wu, S.C. Lu, Mechano-chemical surface modification of calcium carbonate particles by polymer grafting, Powder Technol. **137** (2003) 41-48.
- [7] E.P. Plueddemann, Silane Coupling Agents, 2nd ed., Plenum Press, New York, 1991.
- [8] V. Palanivel, D. Zhu, W.J. Ooij, Nanoparticle-filled silane films as chromate replacements for aluminium alloys, Progr. Organ. Coatings **47** (2003) 384-392.
- [9] I. Gill, Bio-doped Nanocomposite Polymers: Sol-Gel Bioencapsulates, Chem. Mater. **13** (2001) 3404-3421.
- [10] P. Van Der Voort, E.F. Vansant, Silylation of the silica surface a review, J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol. **19** (1996) 2723-2752.
- [11] C. Cao, A.Y. Fadeev, T.J. McCarthy, Reactions of organosilanes with silica surfaces in carbon dioxide, Langmuir **17** (2001) 757-761.
- [12] E. Lose, J. Fraile, M.A. Fanovich, G.F. Woerlee, C. Domingo, Anhydrous supercritical carbon dioxide method for the controlled silanization of inorganic nanoparticles, Adv. Mater. **16** (2004) 739-744.
- [13] Y. Wang, R.N. Dave, R. Pfeffer, Polymer coating/encapsulation of nanoparticles using a supercritical anti-solvent process, J. Supercrit. Fluids **28** (2004) 85-99.
- [14] Y. Wang, R. Pfeffer, R. Dave, R. Enick, Polymer Encapsulation of Fine Particles by a Supercritical Anti-solvent Process, AIChE Journal **51** (2005) 440-455.
- [15] Z-W. Wang, T-J. Wang, Z-W. Wang, Y. Jin, Organic modification of nano-SiO<sub>2</sub> particles in supercritical CO<sub>2</sub>, J. Supercrit. Fluids **37** (2006) 125-130.
- [16] Z-W. Wang, T-J. Wang, Z-W. Wang, Y. Jin, Organic modification of ultrafine particles using carbon dioxide as the solvent, Powder Technol. **139** (2004) 148-155.
- [17] J. Jung, M. Perrut, Particle design using supercritical fluids: Literature and patent survey, J. Supercrit. Fluids **20** (2001) 179-219.
- [18] Hüls, Dynasylan<sup>®</sup> Adhesion promotores, Technical Information.
- [19] D. Stojanovic, P.S. Uskokovic, I. Balac, V. Radojevic, R. Aleksic, Mater. Sci. Forum, in press.
- [20] Z-W. Wang, T-J. Wang, Z-W. Wang, Y. Jin, The adsorption and reaction of a titanate coupling reagent on the surfaces of different nanoparticles in supercritical CO<sub>2</sub>, J. Colloid Interface Sci. **304** (2006) 152-159.
- [21] K.L. Toews, R.M. Shroll, C.M. Wai, pH-Defining Equilibrium between Water and Supercritical CO<sub>2</sub>. Influence on SFE of Organics and Metal Chelates, Anal. Chem. **67** (1995) 4040-4043.
- [22] C. Domingo, E. Lose, J. Fraile, Grafting of trialkoxysilane on the surface of nanoparticles by conventional wet alcoholic and supercritical carbon dioxide deposition methods, J. Supercrit. Fluids **37** (2006) 72-86.
- [23] W. Yoshida, R.P. Castro, J.D. Jou, Y. Cohen, Multi-layer Alkoxysilane Silylation of Oxide Surfaces, Langmuir **17** (2001) 5882-5888.
- [24] G.J. Klut, M.M. Sung, R. Moboudian, Thermal Behavior of Alkylsiloxane Self-Assembled Monolayers on the Oxidized Si(100) Surface, Langmuir **13** (1997) 3775-3780.

**SUMMARY****DISPERSION AND DEAGGLOMERATION OF NANO-SiO<sub>2</sub> PARTICLES WITH A SILANE MODIFICATION REAGENT IN SUPERCRITICAL CO<sub>2</sub>**

(Scientific paper)

Dušica B. Stojanović<sup>1</sup>, Goran D. Vuković<sup>1</sup>, Aleksandar M. Orlović<sup>1</sup>, Petar S. Uskoković<sup>1</sup>, Radoslav R. Aleksić<sup>1</sup>, Nataša M. Bibić<sup>2</sup>, Miroslav D. Dramićanin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade, Serbia

<sup>2</sup>Institute of Nuclear Sciences "Vinča", Belgrade, Serbia

The supercritical CO<sub>2</sub> method was used in order to perform deagglomeration and improve the dispersion of nano-SiO<sub>2</sub> particles.  $\gamma$ -Methacryloxypropyltrimethoxysilane was used as the surface modification reagent. The conventional method for coating nano-SiO<sub>2</sub> particles was used as the comparison method. Considerable improvement of the dispersion and deagglomeration was found using supercritical CO<sub>2</sub>. Analysis of the TEM micrographs and DLS results showed the reduction of the average size of the agglomerates with the silane coupling reagent. Thermogravimetric analysis (TGA) showed that the particles treated in supercritical CO<sub>2</sub> were more thermally stable than particles treated by conventional method. Encapsulation of several particles coated with the silane coupling reagent was observed in certain parts of the primary particles. A chemical reaction takes place between the modification reagent, MEMO silane, and active hydroxyl groups on the surface of the nano-SiO<sub>2</sub> particles. A larger quantity of MEMO silane reacted using the conventional method instead of the supercritical method. On the other hand, the reacted silane molecules were better arranged around the particle surface in the supercritical method because of the formation of covalent or self-assembled structures. Polycondensed structures were preferentially obtained in the conventional method. This was achieved by using supercritical CO<sub>2</sub>, which has a high solvating power such as organic solvents and physical properties (low viscosity, low surface tension and high diffusion coefficient) similar to gases on the other side. These properties enable the sufficient and uniform wettability of nano-SiO<sub>2</sub> particle surfaces. These results are important for obtaining nanofillers with improved dispersion and polymer wettability. Such nanofillers can be used to obtain composite materials with considerably improved mechanical characteristics.

Key words: nano-SiO<sub>2</sub> • Encapsulation • Coating • Supercritical anti-solvent •

Ključne reči: Nano-SiO<sub>2</sub> • Enkapsulacija • Prevlačenje • Natkritični anti-solvent •