

ADSORPCIJA HIDROFILNO MODIFICIRANIH SILIKONA NA OKSIDNIM NANOČESTICAMA ADSORPTION OF HYDROPHILICALLY MODIFIED SILICONES ON OXIDE NANOPARTICLES

Jelena Brdarić, Nikolina Filipović, Berislav Marković, Natalija Šantić, Dalibor Tatar

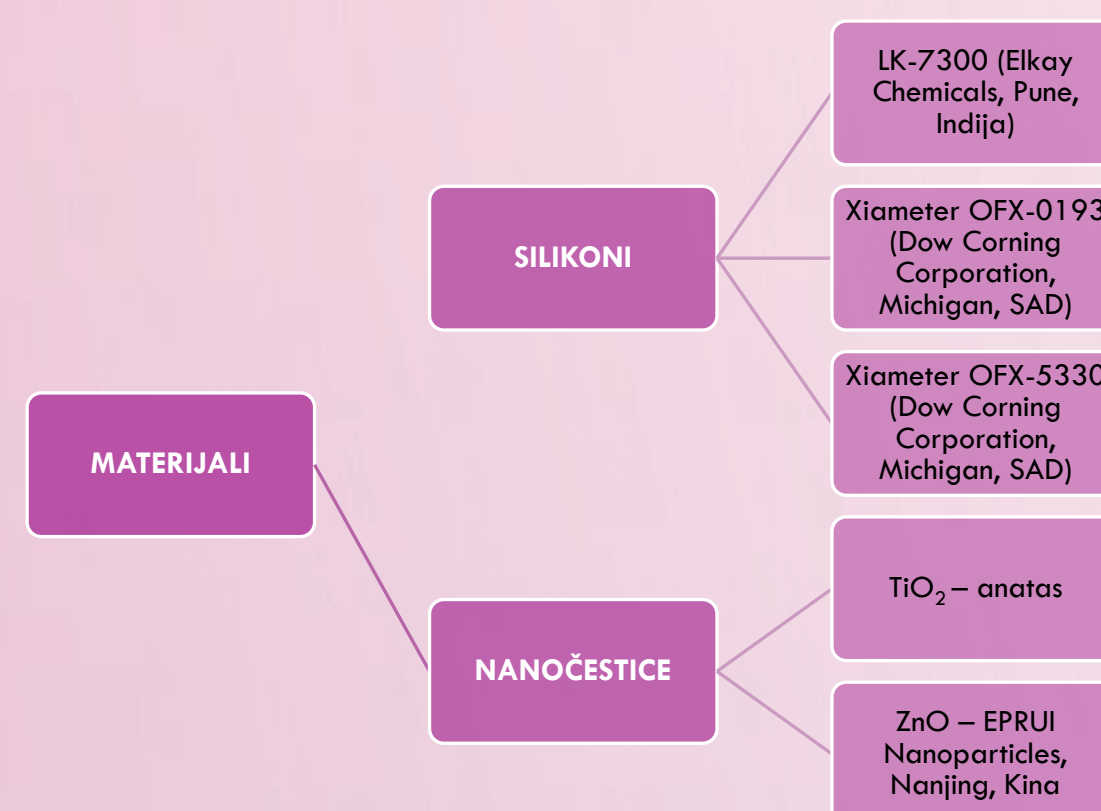
Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju, Ulica cara Hadrijana 8/A, 31000 Osijek, Hrvatska

ABSTRACT/SAŽETAK

By modifying the silicone, a new type has been obtained which, due to its improved properties, is widely used in many branches of today's industry (cosmetic, pharmaceutical...). By adding different organic groups to polysiloxane molecules, higher resistance to solvents and better thermal properties can be achieved. Oxide nanoparticles, ZnO and TiO₂ (more specifically, its crystal modifications - anatase and rutile), were used to test their particle size and dispersion in solutions of hydrophilically modified silicones. By means of the Acoustic spectroscopy, the size of oxide nanoparticles as well as their zeta potential were determined. Total Organic Carbon Analysis (TOC) was used to measure the initial and final (after adsorption) silicone concentration in the solutions. Kinetic measurements have shown that the total adsorption on the surface of oxide nanoparticles occurs within a 5-10 minute time interval. Measurements in a wide range of initial concentrations also determined the types of adsorption isotherms. The results have shown that, depending on the structure of the molecule, the adsorption isotherms can be described as Langmuir, and "high affinity" type.

Keywords: silicones, oxide nanoparticles, acoustic spectroscopy, TOC, adsorption

2. EKSPERIMENTALNI DIO



Ostale kemikalije: deionizirana voda, elektrolit (KCl), kiselina (HCl), baza (NaOH) p. a.

2.1 Metode

Za karakterizaciju uzoraka silikona korištene su nuklearna magnetska rezonancija (Varian VNMRs 600 MHz Instituta za organsku kemiju Poljske akademije znanosti, Waršava, Poljska) i FT-IR spektroskopija (Shimadzu FTIR 8400S). Morfologija nanočestica TiO₂ i ZnO ispitivana je pomoću rasterskog elektronskog mikroskopa (SEM - JEOL JSM 7000F Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu). Za određivanje veličine čestica i mjerenje zeta potencijala korištena je akustična spektroskopija (Acoustic/Electroacoustic Spectrometer DT-1201, Dispersion Technology). Koncentracije silikona prije i nakon adsorpcije (početna i konačna koncentracija) određene su analizom ukupnog organskog ugljika (TOC - Shimadzu TOC V-CPH na Zavodu za javno zdravstvo Osječko-baranjske županije u Osijeku).

2.2 Postupak mjerenja adsorpcijske gustoće

Uzorci su izvagani u scintilacijskim vialicama (20 mL) - 0,5 g TiO₂ + 10 g vodene otopine KCl (0,01 M). Suspenzija je promiješana na magnetskoj miješalici oko 10 minuta. Suspenziji je zatim dodano 10 g otopine silikona (različitih, prethodno određenih koncentracija), nakon čega je ponovo miješana na magnetskoj miješalici oko 20 minuta. Svaki uzorak je zatim centrifugiran pomoću centrifuge (TEHTNICA - CENTRIC 322A, 20 minuta na 3000 ok/min). Supernatant je prebačen u čistu vialicu te određena koncentracija preostalog silikona.

Za mjerenje adsorpcijske kinetike, uzorci su pripremani na isti način, ali uz različita vremena miješanja (1, 5, 10, 30 i 60 minuta). Umjesto centrifugiranja, suspenzije su filtrirane kroz membranski filter (0,22 μm).

2.3 Računanje adsorpcijske gustoće (Γ)

$$\Gamma = \frac{(C_i - C_r) \times V_{\text{uzorka}}}{(m_{\text{praha}} \times \text{specifična površina})} \text{ [mg/m}^2\text{]}$$

C_i = početna koncentracija [ppm]
 C_r = konačna koncentracija [ppm]
 $V_{\text{uzorka}} = 20 \text{ mL}$
 $m_{\text{praha}} = 500 \text{ mg}$
specifična površina TiO₂ = 37 m²/g

Literaturni izvori:

- Brdarić, Jelena. *Hidrofilno modificirani silikoni kao sredstva za disperziju u otapalima niske permitivnosti*. Diplomski rad, Sveučilište Josipa Juraja Strossmayera Osijek. Odjel za kemiju, 2016.
- Filipović, Nikolina. *Hidrofilno modificirani silikoni kao sredstva za disperziju u vodenim otopinama*, Diplomski rad, Sveučilište Josipa Juraja Strossmayera Osijek. Odjel za kemiju, 2016.
- Lajčak, E. *Adsorpcija hidrofilno modificiranih silikona na oksidnim nanočesticama*, Diplomski rad, Sveučilište Josipa Juraja Strossmayera Osijek. Odjel za kemiju, 2017.

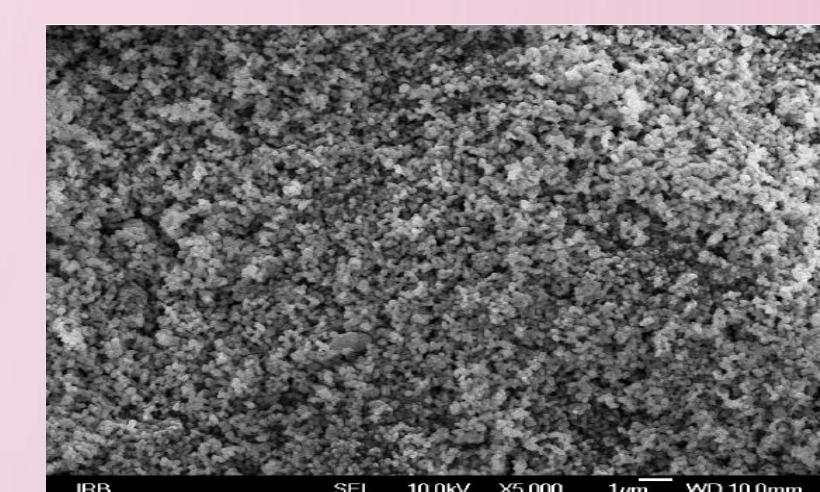
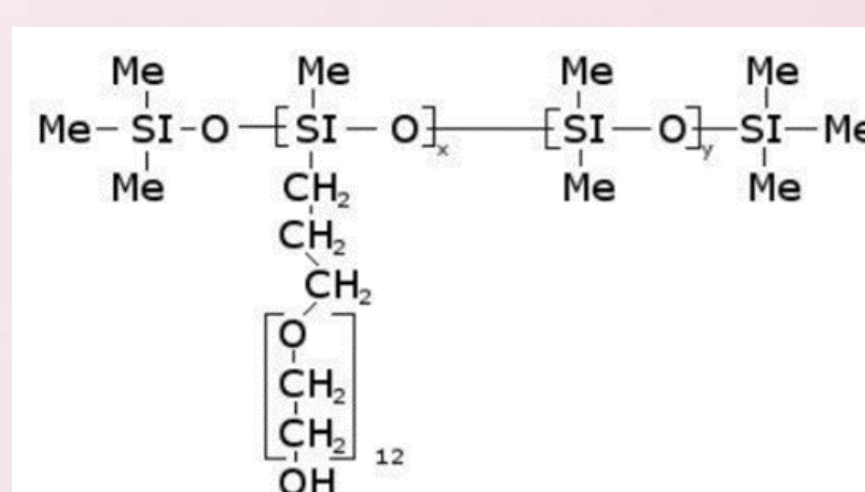
1. UVOD

Skupine spojeva koji u svome sastavu sadrže element silicij nazivaju se silikonima. To su spojevi koji naizmjenično sadrže povezane atome silicija i kisika (-O-Si-O-Si-O-). [1] 1947. godine započelo je istraživanje svojstava silikona i otkrivanje njihove uporabe u svakodnevnom životu. Iznimna raznolikost u vrstama silikona postiže se njihovom modifikacijom (vezanjem organskih radikala i organskih skupina na siloksanjski lanac). [2] Titanijev oksid (TiO₂) i cinkov oksid (ZnO) nalaze se u sastavu gotovo svih sredstava za sunčanje pogotovo onih s višim SPF (Sun Protection Factor), a poznati su kao „UV blokatori“ [3]. Da bi te anorganske čestice mogle apsorbirati zračenje u UV području, moraju biti vrlo precizno definirane veličine, i to u nanometarskom rasponu (0,1-100 nm). [3] Takve čestice nazivaju se nanočestice, u ovom slučaju oksidne nanočestice. Osim veličine, vrlo važnu ulogu ima i naboj površine, a poznavajući vrijednost zeta potencijala koloidnih sustava može se predvidjeti njihova stabilnost. Adsorpcija polimera na granici faza čvrsto/tekuće je odlučujući faktor za konačan izgled i učinkovitost velikog broja industrijskih proizvoda te za kontrolu stabilnosti koloidnih disperzija.

Cilj rada bio je ispitivanje adsorpcije hidrofilno modificiranih silikona na oksidnim nanočesticama te provjera utjecaja adsorbiranih silikona na kemijska i fizikalna svojstva suspenzija te njihovu stabilnost.

3. REZULTATI

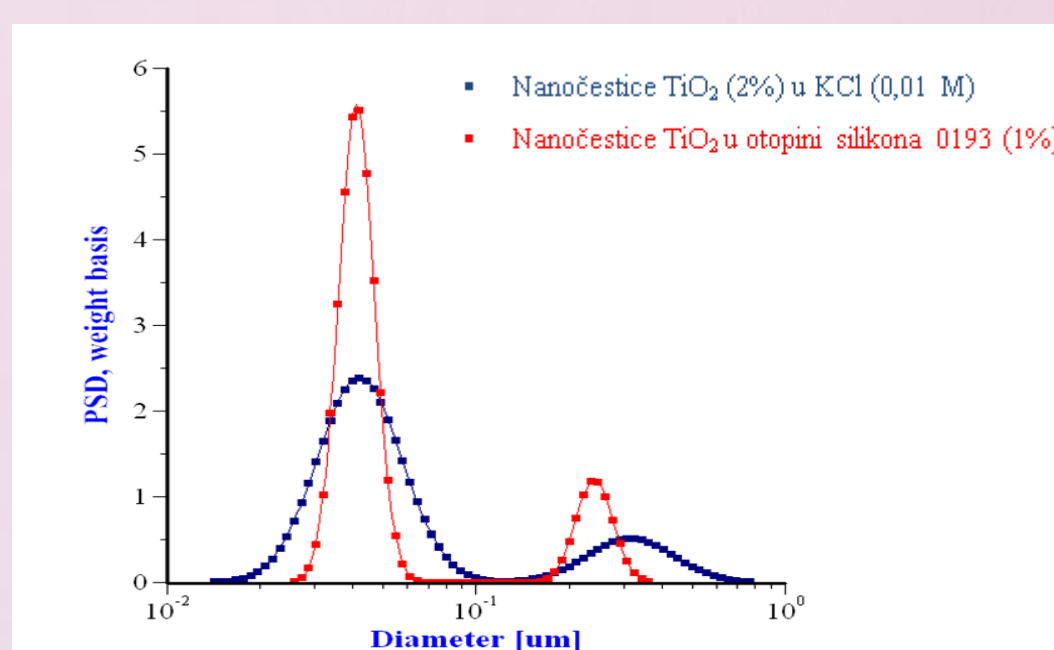
3.1 Karakterizacija silikona i nanočestica



Slika 1. Pretpostavljena struktura silikona OFX-0193 temeljem NMR i FT-IR analiza. (3)

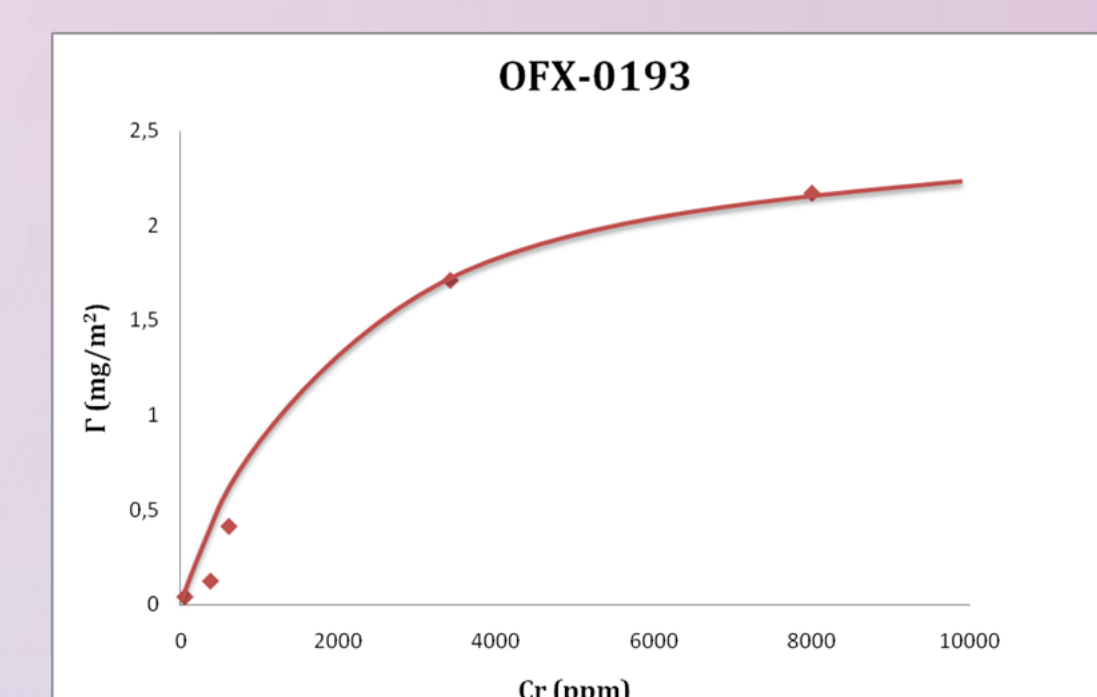
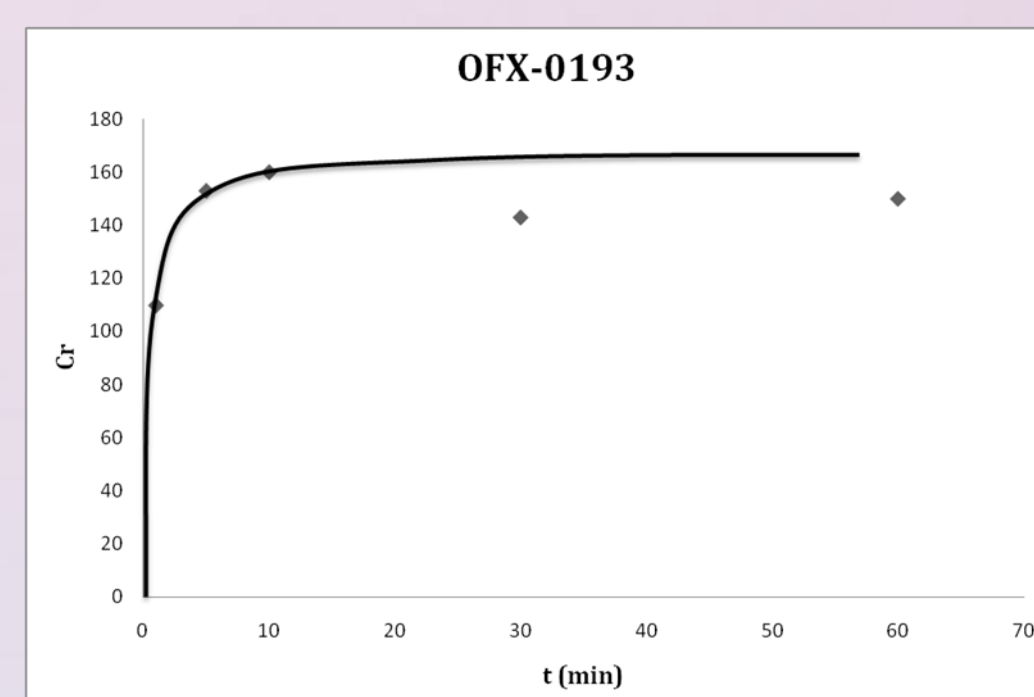
Slika 2. Elektronska mikrofotografija nanočestica TiO₂ (5000 x) (2)

3.2 Utjecaj dodatka silikona na disperziju nanočestica



Slika 3. Raspodjele veličine čestica TiO₂ u vodenoj otopini KCl (0,01 M) i u vodenoj otopini silikona OFX-0193 (1%) određene akustičnom spektroskopijom (3)

3.3 Adsorpcijska kinetika i izoterma



Određivanjem kinetike adsorpcije silikona ustanovljeno je da se maksimum adsorpcije (adsorpcijski plato) postiže nakon 5-10 minuta. Prema obliku krivulje može se zaključiti da se adsorpcija silikona OFX-0193 na nanočesticama TiO₂ može opisati Langmuirovom izotermom.

4. ZAKLJUČAK

Rezultati pokazuju da hidrofilno modificirani silikoni djeluju kao dispergatori nanočestica u vodenim suspenzijama. Molekule silikona se adsorbiraju na površini oksidnih čestica relativno brzo (5-10 minuta), a adsorpcijski proces može se opisati Langmuirovom adsorpcijskim izotermom. Ovakvi rezultati dokazuju primjenjivost hidrofilno modificiranih silikona u složenim koloidnim sustavima kao što su sredstva za zaštitu od UV zračenja (losioni i kreme za sunčanje).