

КОВАЛЕНТНАЯ И СОРБЦИОННАЯ ИММОБИЛИЗАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА КРЕМНЕЗЕМНЫХ МИКРО- И НАНОЧАСТИЦАХ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ СИСТЕМ МЕТОДОМ ОКСИТЕРМОГРАФИИ

Пискунова В. С., Новичков Р. В, Зуев Б. К.

Государственный университет "Дубна" (141980, Московская обл., г. Дубна, ул. Университетская, д. 19)

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (119992, Москва, ул. Косыгина, д. 19.)

Резюме. Одной из важнейших проблем современной химии является исследование структуры и применение поверхностно-модифицированных материалов. Объектами изучения являются носители с ковалентно-привитыми к ним функциональными группами, которые оказывают значительное влияние на физические и химические свойства подложек. Одной из особенностей кремнеземных носителей является наличие у них силанольной группы —ОН. Одним из наиболее перспективных направлений в создании привитых слоев является метод поверхностной самосборки.

В настоящей работе изучались кинетика сорбции модификатора 3-аминопропилтриэтоксисилана (АПТЭС) на поверхности наночастиц кремнезема и их электроповерхностные свойства. В работе также осуществлена поверхностная сборка с последовательной иммобилизацией 3-аминопропилтриэтоксисилана и нингидрина

Целью в данной работе является изучение процесса поверхностной самосборки на частицах диоксида кремния.

Ключевые слова: наночастицы, кремнезем, диоксид кремния, 3-аминопропилтриэтоксисилан, нингидрин, последовательная иммобилизация, поверхностная самосборка.

SORPTION AND COVALENT IMMOBILIZATION OF ORGANIC COMPOUNDS ON A SILICA MICRO - AND NANOPARTICLES AND STUDY OF THE RESULTING SYSTEMS BY THE METHOD OF OXYTHERMOGRAPHY

Piskunova V. S., Novichkov R. V, Zuev B.K.

State university "Dubna" (141980, Moscow Region, Dubna, Universitetskaya St., 19)

Institute of geochemistry and analytical chemistry of V.I. Vernadsky of RAS (119992, Moscow, Kosygin St., 19.)

Abstract. The research of structure and use of the surface modified materials is one of the most important problems of modern chemistry. Objects of studying are carriers with the covalent functional groups imparted to them which exert considerable impact on physical and chemical properties of substrates. One of features of silica carriers is presence at them of the -OH group. One of the most perspective directions in creation of the imparted layers is the method of superficial self-assembly.

In this paper were studied kinetics of sorption of the modifier of a 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) on surfaces of nanoparticles of silicon dioxide and their electrosuperficial properties. In paper superficial assembly with a sequential immobilization of a 3-aminopropyltriethoxysilane and a ninhydrin is also performed.

The purpose in this paper is studying of process of superficial self-assembly on silicon dioxide particles.

Keywords: nanoparticles, silicon dioxide, 3-aminopropyltriethoxysilane, ninhydrin, sequential immobilization, superficial self-assembly.

Реагенты и растворители

В работе использовались следующие реагенты и растворители: этиловый спирт (Вектон, чистота 98%), тетраэтоксисилан (TEOS) (Acros, чистота 98%), 3-аминопропилтриэтоксисилан (АПТЭС) (Acros, чистота 98%), водный раствор аммиака (25%, Вектон, чистота ч.д.а.), нингидрин (Вектон, чистота 98%).

Оборудование, используемое в работе

Распределение частиц по размерам проводили методом динамического лазерного светорассеяния с использованием прибора Nanotracs Ultra 253.

Изменение ζ – потенциала золь контролировали с помощью прибора Malvern Zetasizer Nano Z, работающий по технологии электрофоретического рассеяния света.

Качественное определение хемосорбции проводили на окситермографе.

Синтез наночастиц диоксида кремния по методу Штобера–Финка–Бона

Монодисперсные наночастицы диоксида кремния получали методом Штобера–Финка–Бона. Дисперсность и размеры дисперсной фазы регулируются изменением

концентрационных и температурных параметров системы. При выборе метода синтеза наночастиц мы основывались на его простоте, доступность реактивов и возможность проведения в условиях обычной лаборатории. В термостатирующей ячейке в колбе на 1 литр при медленном перемешивании охлаждали 500 мл этилового спирта до 20°C, добавляли 15 мл водного раствора аммиака, который является катализатором формирования сферических частиц, и однократно — 30 мл тетраэтоксисилана. По истечению некоторого времени наблюдали опалесценцию раствора, которая свидетельствовала о формировании частиц диоксида кремния. Реакционную смесь оставляли на 5 часов для синтеза частиц. Для достижения определенного значения диаметра частиц проводили дополнительное доращивание.

После синтеза измерялся размер частиц на приборе Nanotrac; получилось 2 фракции: 204,4 нм – 36,85%; 171,9 нм – 56,03%.

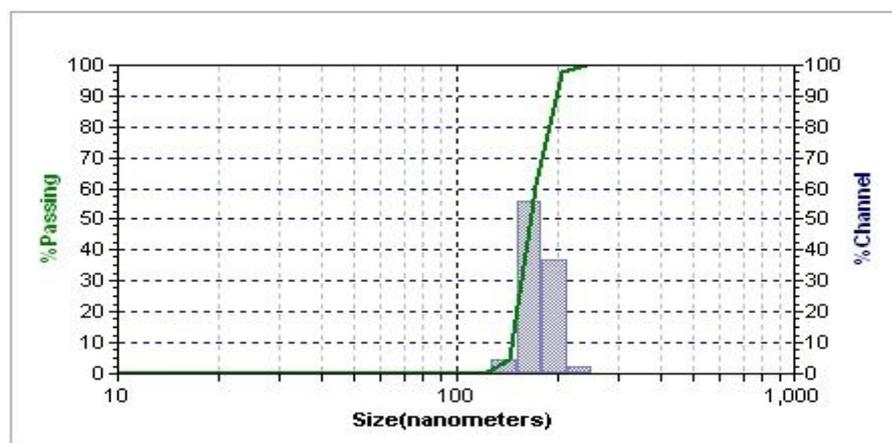


Рис. 1. Распределение по размерам частиц диоксида кремния после доращивания, средний размер частиц – 171,9 нм

Следующим этапом работы была очистка небольшого количества золя от избытка аммиака, чтобы измерить значение ζ -потенциала и, после, сравнить со значениями ζ -потенциалов модифицированных частиц. Для этого собрали простейшую установку для отгонки.

Аммиак летит при низких температурах. Вместе с аммиаком испарялся также этиловый спирт. Его температура кипения составляет 78,39 °C [1]. В связи с этим необходимо было при отгонке добавлять этиловый спирт в золь, чтобы последний не высох. Отгонку вели при температуре 81°C. Чтобы доказать, что аммиак отогнался, использовалась индикаторная бумага. О присутствии аммиака в мерном цилиндре свидетельствовало два факта: запах и синий цвет индикаторной бумаги. Необходимость в отгонке аммиака состоит

в следующем: при последующем титровании золя соляной кислотой в случае присутствия NH_3 образуется нерастворимое соединение NH_4Cl , которое создает определенную погрешность при измерениях.

После отгонки провели измерение размера частиц – он остался прежним; значение ζ -потенциала составило $-33,6$ мВ, что говорит о стабильности полученного золя.

После отгонки аммиака титровали золь на приборе Zetasizer компании Malvern, чтобы установить значение $\text{pH}_{\text{ИЭТ}}$ немодифицированных частиц. Для титрования приготовили раствор: на 10 мл воды добавили 100 мкл золя и поставили на УЗ-ванну. pH исходного раствора равен 8,8. Установили точку начала титрования – 8,8; конец титрования – 2,5 с шагом 0,5. В качестве титранта использовалась 0,25 М HCl .

На рисунке 2 представлена зависимость дзета-потенциала от pH дисперсии. Из рисунка видно, что $\text{pH}_{\text{ИЭТ}}$ составляет 2,51, что согласуется с литературными данными [2]. Ход кривой титрования объясняется наличием множества функциональных силанольных групп на поверхности, способных к диссоциации и обладающих сорбционной активностью.

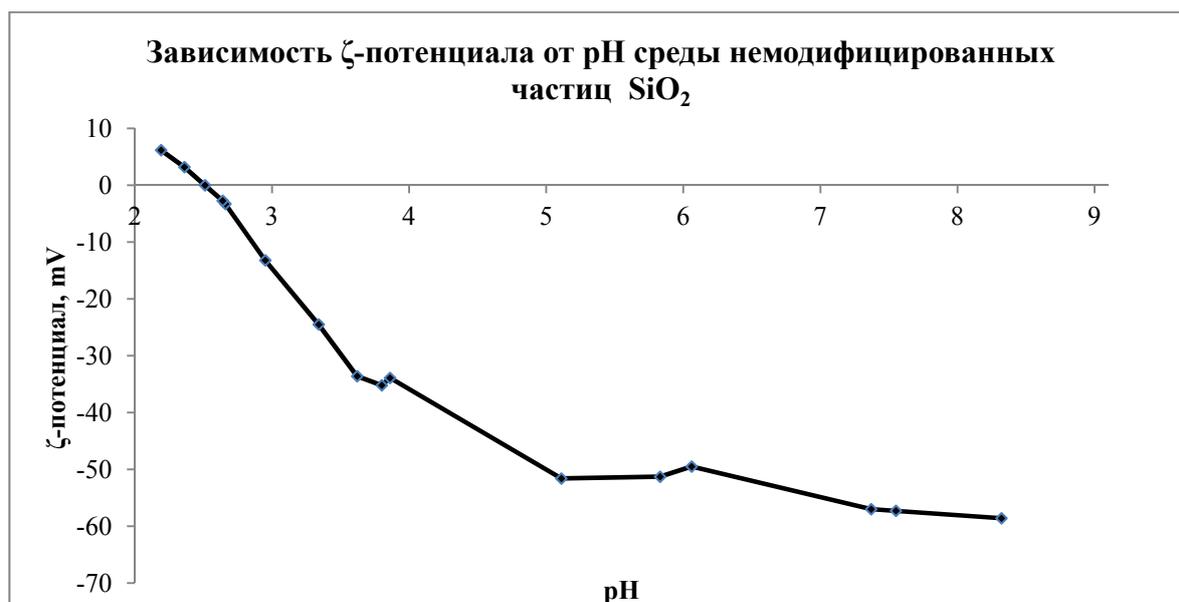


Рис. 2. Зависимость ζ -потенциала от pH среды

Модификация наночастиц диоксида кремния

Данная работа посвящена изучению химической модификации наночастиц диоксида кремния. В качестве модифицирующего соединения на первом этапе был выбран 3-аминопропилтриэтоксисилан (АПТЭС). Существуют различные гипотезы пришивки 3-аминопропилтриэтоксисилана. По одной из этих гипотез, молекула АПТЭС сорбируется за счет кулоновских сил. В дальнейшем адсорбированная молекула перегруппировывается с

последующей конденсацией алкоксигрупп у атома кремния и образованием химических ковалентных связей [3].

Расчет количества модификатора производили исходя из предположения, что одна -ОН-группа взаимодействует с одной молекулой трехфункционального модификатора. Взаимодействие по двум и трем -ОН-группам маловероятно ввиду расположения этих групп на твердой поверхности (~ 4,8 -ОН-групп/нм², из источника [4]). Зная диаметр частиц и их количество, можно рассчитать количество модификатора, оптимального для химической прививки на поверхности частиц. Рассчитали, что для частиц размером 170 нм количество АПТЭС на 50 мл золя составляет 17,3 мкл. На рисунке 3 представлена простейшая схема взаимодействия гидроксильной поверхности наночастиц диоксида кремния с молекулой модификатора.

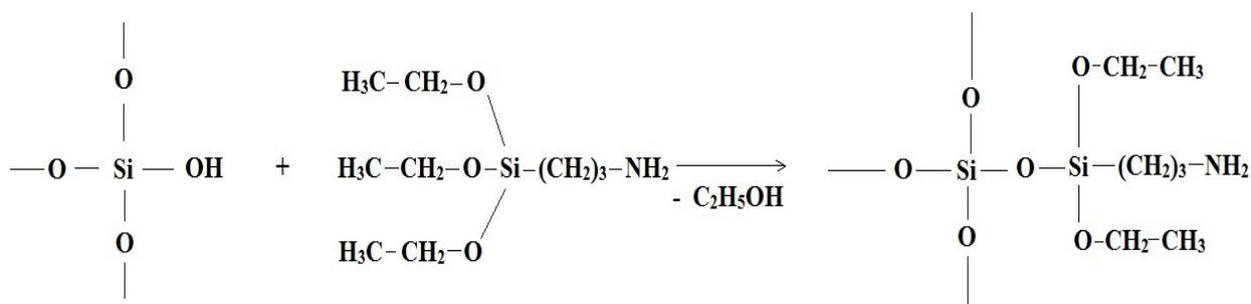


Рис. 3. Схема взаимодействия поверхности наночастиц диоксида кремния с молекулой 3-аминопропилтриэтоксисиланом

Химическая модификация поверхности наночастиц проводилась при температуре 60°C и перемешивании реакционной смеси.

Исследование кинетики хемосорбции 3-аминопропилтриэтоксисилана на наночастицах SiO₂ с диаметром 170 нм

Для понимания динамики химического модифицирования поверхности частиц SiO₂ 3-аминопропилтриэтоксисиланом была исследована кинетика данного процесса. С этой целью отбирали пробы на разных стадиях синтеза: 30 минут, 1, 2,5, 3, 4, 5, 21, 24, 28, 47 и 50 часов. Отбирали по 2 пробы: одну – двукратно промывали от избытка прекурсоров, центрифугировали в этиловом спирте для дальнейших исследований на окситермографе, далее сушили осадок при комнатной температуре; вторую – двукратно промывали и центрифугировали в воде и переводили в водную среду для дальнейших определений

характеристик (размер, ζ -потенциал).

Оценку сорбционных процессов, происходящих на границе раздела фаз, осуществляли путем анализа измерений электроповерхностных свойств дисперсий.

Исследование электроповерхностных свойств модифицированных частиц SiO_2

На основании проведенной экспериментальной работы были получены пробы дисперсий золь с различным временем модификации. Полученные пробы были охарактеризованы по изменению ζ -потенциала и положению $p\text{H}_{\text{ИЭТ}}$ в сравнении с немодифицированным золем. Значения ζ -потенциала измеряли на приборе Zetasizer Nano Z компании Malvern.

Сдвиг $p\text{H}_{\text{ИЭТ}}$ вызван специфической сорбцией модификатора, содержащего аминогруппы. Таким образом, поверхностные силанольные группы замещаются аминогруппами, способными в кислой среде протонироваться с образованием катиона. Максимальный сдвиг $p\text{H}_{\text{ИЭТ}}$ при времени модификации 4 часа можно объяснить предельным «аминированием» поверхности кремнезема.

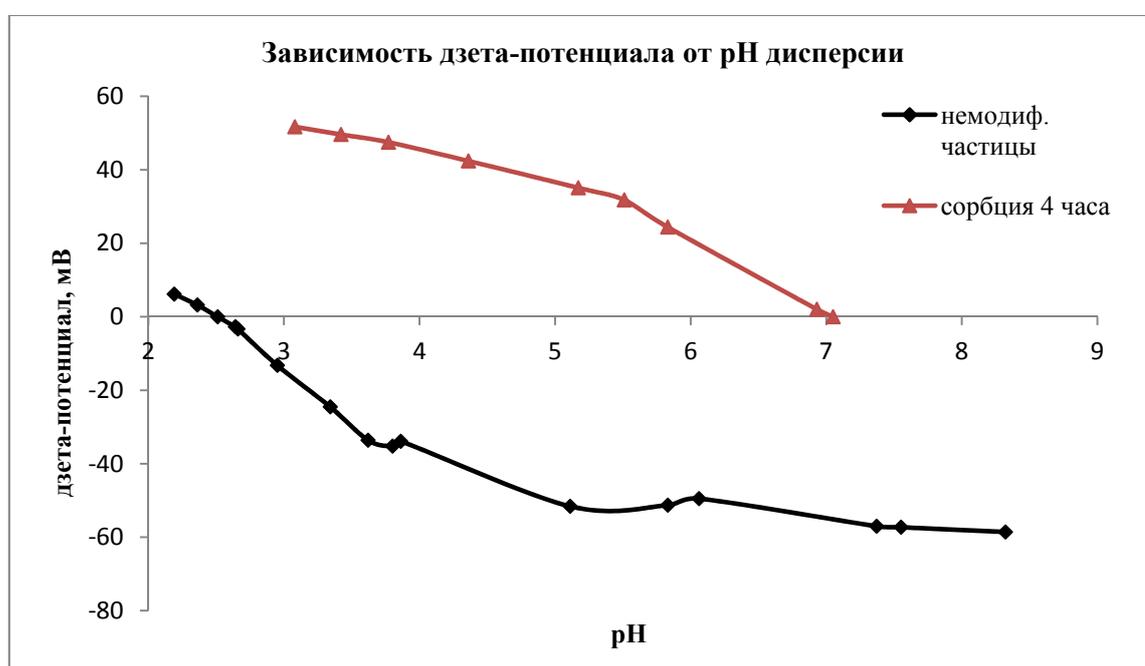


Рис. 4. Графики титрования немодифицированных и модифицированных (4 часа) частиц диоксида кремния

При дальнейшем увеличении времени протекания синтеза сдвиг $p\text{H}_{\text{ИЭТ}}$ уменьшается, что свидетельствует об образовании полимолекулярного слоя с присутствием анионных $-\text{SiO}^-$ форм. Следовательно, наиболее благоприятное время сорбции модификатора для последующего взаимодействия аминированных частиц с молекулами нингидрина составляет

4 часа. Поэтому четырехчасовую хемосорбцию модификатора взяли за основу синтеза для дальнейшей модификации.

Для наглядности был построен график зависимости $\Delta p_{\text{Низт}}$ от времени синтеза, чтобы продемонстрировать максимальный сдвиг $p_{\text{Низт}}$ со временем сорбции модификатора 4 часа. $\Delta p_{\text{Низт}}$ рассчитывали следующим образом:

$$\Delta p_{\text{Низт}} = \Delta p_{\text{Низт}} (\text{SiO}_2\text{-АПТЭС}) - \Delta p_{\text{Низт}} (\text{SiO}_2)$$

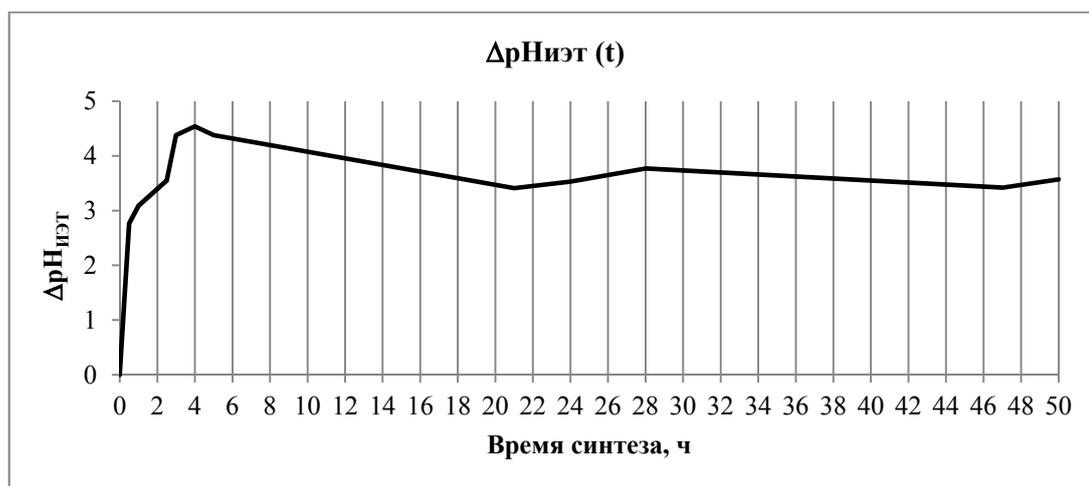


Рис. 5. График зависимости $\Delta p_{\text{Низт}}$ от времени сорбции модификатора

Таким образом, исследования значений $p_{\text{Низт}}$ показали, что за 4 часа поверхность наночастиц диоксида кремния предельно «аминирована», а дальнейшие процессы сорбции модификатора предположительно ведут к образованию полимолекулярных структур с присутствием анионных групп $-\text{SiO}^-$. Как видно из графика 5, начиная со времени синтеза 21 час, $p_{\text{Низт}}$ остается практически неизменным, что может свидетельствовать о достижении системой равновесного состояния.

Химическая иммобилизация нингидрина аминированном кремнеземе

Известно, что нингидрин активно вступает в реакции с аминогруппами [5]. В нашем случае данное взаимодействие является типичным примером поверхностной сборки.

Перед проведением послойной иммобилизации мы провели качественную реакцию взаимодействия 3-аминопропилтриэтоксисилана и нингидрина. Для этого мы приготовили спиртовой (в этиловом спирте) и водный растворы нингидрина с массовыми концентрациями 0,1% при нагревании 80°C : на 100 г растворителя добавляли 0,1 г нингидрина. Спиртовой раствор нингидрина имеет оранжевую окраску, со временем переходящую в фиолетовую; водный раствор – бесцветный. В дальнейших исследованиях было решено не использовать

спиртовые растворы нингидрина ввиду их неустойчивости. Взаимодействие водного раствора нингидрина и модификатора дает темно-оранжевую окраску, рисунок 6.

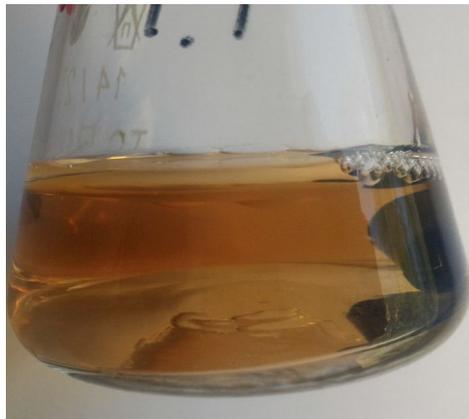


Рис. 6. Результат взаимодействия 0,1% водного раствора нингидрина с 0,1% водным раствором АПТЭС

Исходя из уравнения химической реакции, рисунок 7, одна молекула нингидрина реагирует с одной группой $-NH_2$. Следовательно, учитывая предельное заполнение сорбционных силанольных центров, было рассчитано количество нингидрина, необходимое для полного протекания реакции, которое составило $5,22 \cdot 10^{-7}$ моль. Чтобы реакция прошла в полной мере, раствор нингидрина добавлялся в избытке. Ранее было установлено, что максимальная сорбция АПТЭС на поверхности SiO_2 достигается за 4 часа, поэтому для реакции с нингидрином были использованы частицы с четырехчасовой сорбцией модификатора.

Синтез проводился следующим образом: к 3 мл H_2O добавляли 300 мкл модифицированного золя и 600 мкл водного раствора нингидрина, реакционная смесь нагревалась при температуре $80^\circ C$ и перемешивалась двое суток. Схема взаимодействия нингидрина с аминированной поверхностью частиц диоксида кремния представлена на рисунке 7.

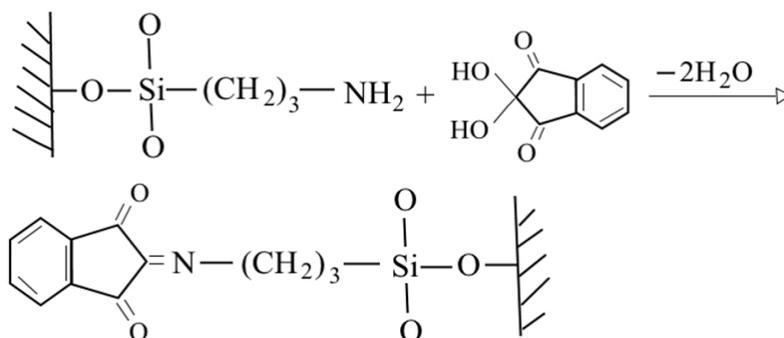


Рис. 7. Взаимодействие нингидрина с поверхностной аминогруппой диоксида кремния

В процессе синтеза коллоидные растворы окрасились в желтый цвет, рисунок 8, что свидетельствует об образовании поверхностных комплексов. Далее осуществлялась очистка полученных золей от непрореагировавшего нингидрина путем двукратного промывания водой.

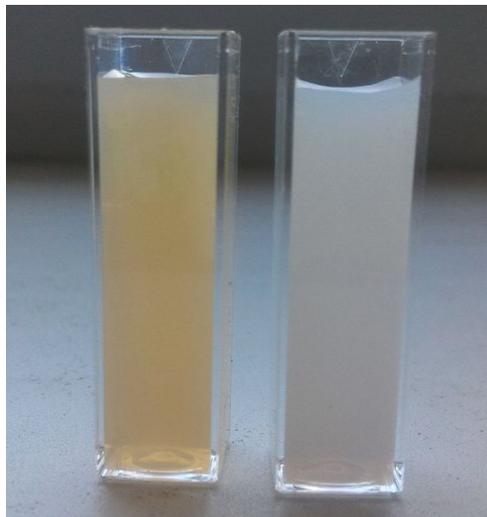


Рис. 8. Золи частиц диоксида кремния ($d = 170$ нм): слева – частицы после модификации нингидрином, справа – аминированные частицы.

После проведения послойной прививки нингидрина, были изучены электроповерхностные свойства данных золей.

На рисунке 9 представлены зависимости дзета-потенциала от pH дисперсии частиц SiO_2 с различной модификацией поверхности. Наблюдаемые сдвиги $\text{pH}_{\text{ИЭТ}}$ свидетельствуют о специфической сорбции молекул 3-аминопропилтриэтоксисилана, кривая 2, и нингидрина, кривая 3, на поверхности частиц кремнезема. Так, сдвиг $\text{pH}_{\text{ИЭТ}}$ от 2,51 до 7,05, при сравнении кривых 1 и 2, свидетельствует о хемосорбции аминосоединения, способного к протонированию и образованию катионной формы. Наблюдаемый сдвиг $\text{pH}_{\text{ИЭТ}}$ от 7,05 до 4,85, при сравнении кривых 2 и 3, подтверждает образование поверхностного комплекса с анионной формой нингидрина.

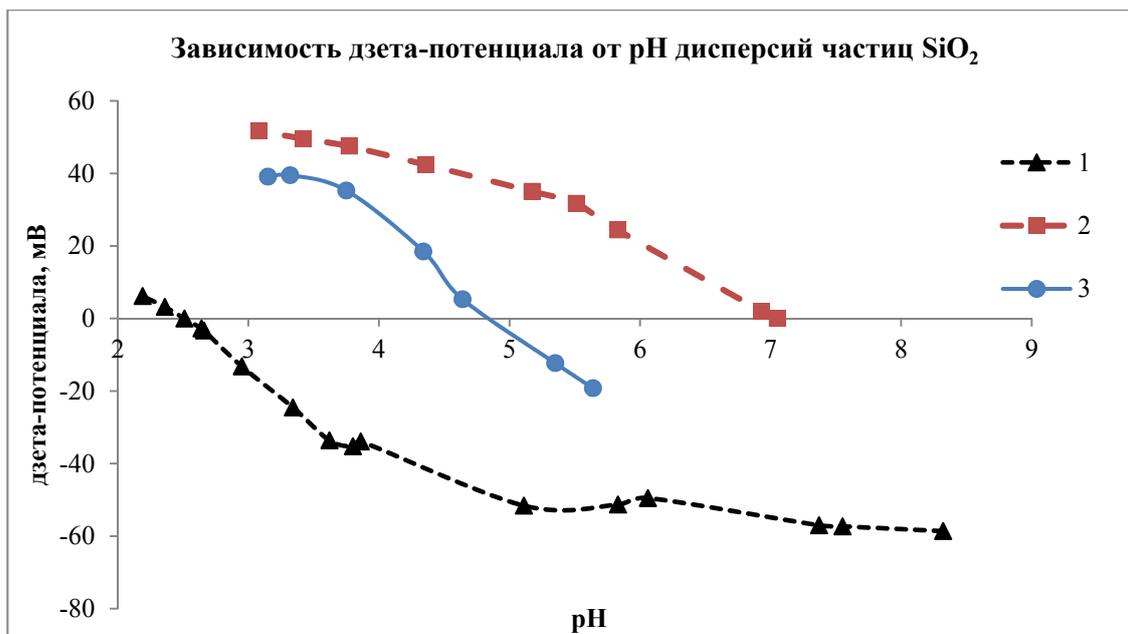


Рис. 9. Зависимость дзета-потенциала от pH дисперсий частиц диоксида кремния, где: 1 – кривая титрования немодифицированных частиц; 2 – кривая титрования частиц с четырехчасовой сорбцией АПТЭС; 3 – кривая титрования частиц с четырехчасовой сорбцией АПТЭС в комплексе с нингидрином

Окситермографический метод исследования модифицированных частиц диоксида кремния

Органическое вещество на поверхности частиц диоксида кремния определяли методом и на установке, описанными ранее [6].

Мы исследовали получившиеся системы методом окситермографии. Брали точные навески (~ 10 мг) частиц, вносили в лодочку, после чего ее перемещали в высокотемпературную область, где происходило полное окисление кислородом. Потребление кислорода фиксировали с использованием твердоэлектролитного электрохимического детектора на основе стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония, работающего в потенциометрическом режиме. Аналитическим сигналом являлась площадь отрицательного пика, соответствующего потреблению кислорода в потоке (окситермограмма). Для этого мы подобрали профиль нагрева образцов.

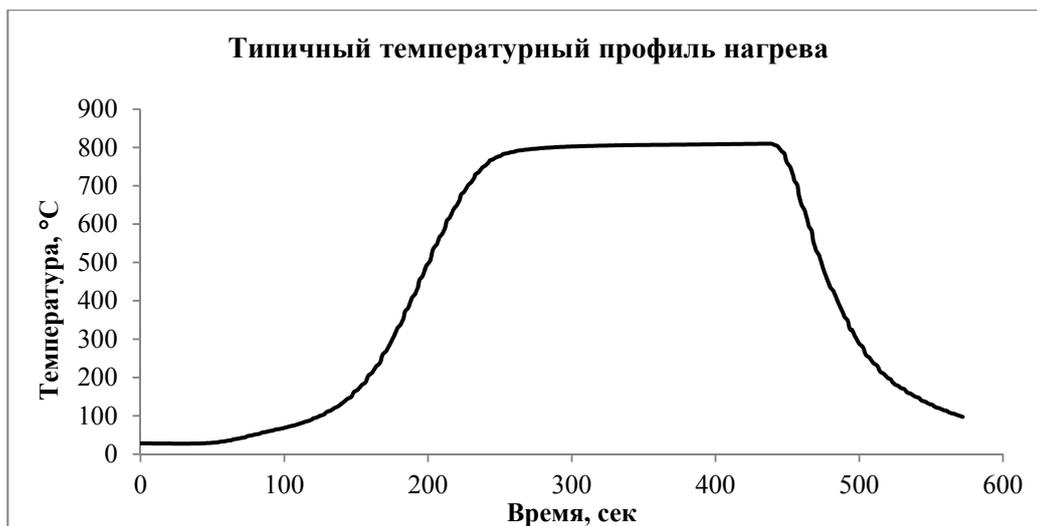


Рис. 10. Типичный температурный профиль нагрева для измерений частиц диоксида кремния

Исходя из данных исследования электроповерхностных свойств частиц, было установлено, что полная сорбция модификатора на поверхности наночастиц достигается за 4 часа, поэтому наибольший интерес представляют частицы именно с данным временем сорбции.

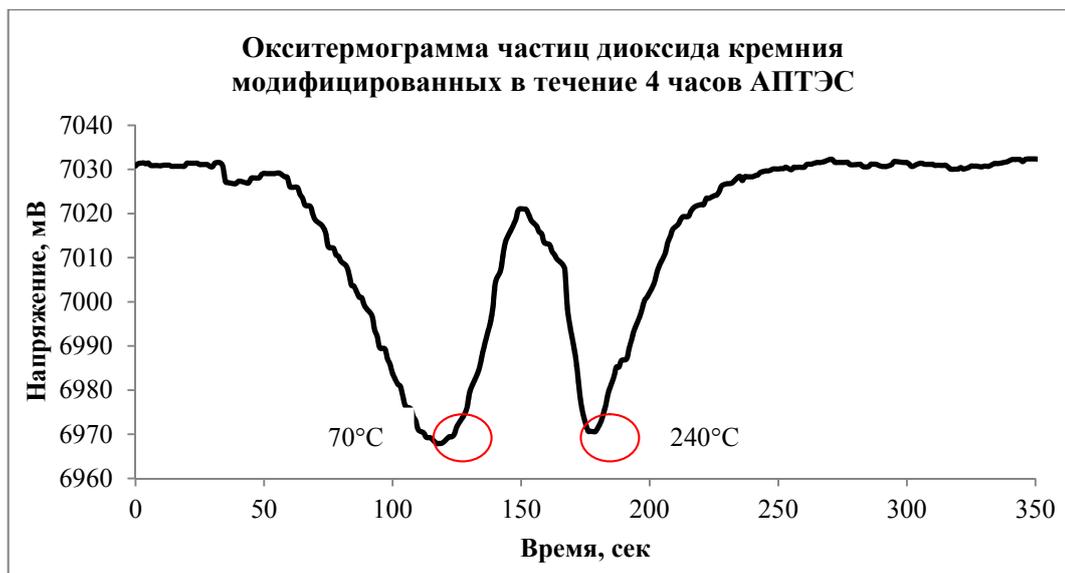


Рис. 11. Окситермограмма частиц диоксида кремния модифицированных в течение 4 часов АПТЭС

На окситермограмме (Рис. 11) наблюдается раздвоение пика. Данное явление объясняется тем, что модификатор 3-аминопропилтриэтоксисилан имеет сложную структуру, и при его окислении образуются различные фракции, которые окисляются при разных температурах.

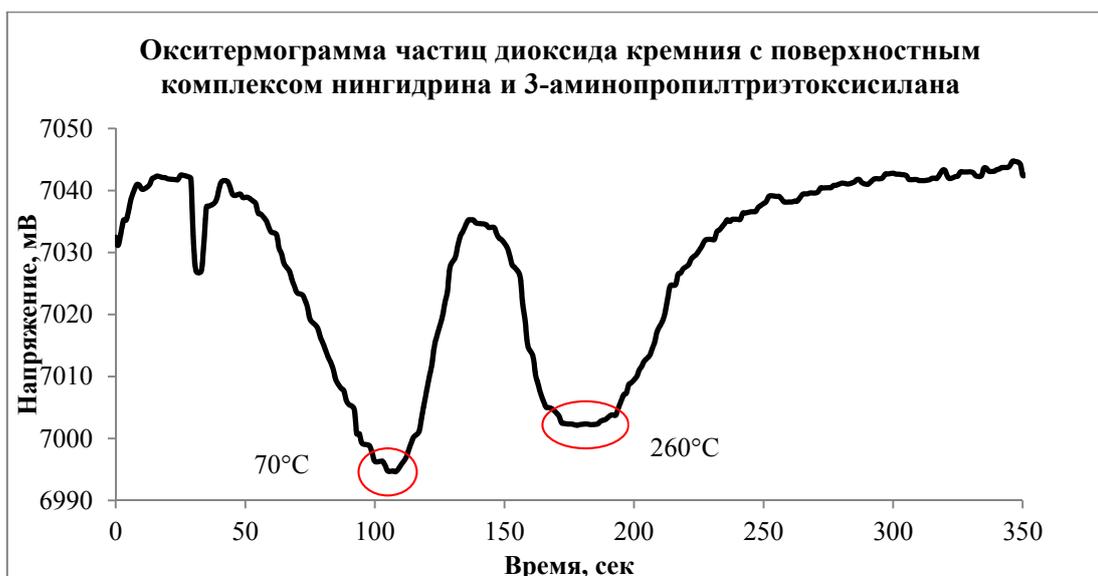


Рис. 12. Окситермограмма частиц диоксида кремния с поверхностным комплексом нингидрина и 3-аминопропилтриэтоксисилана

На рисунке 12 видно, что второй пик имеет характерное уширение, что свидетельствует о хемосорбции нингидрина.

Данные показали, что наблюдаются характерные пики на окситермограмме.

Выводы по проделанной работе

1. Получены частицы диоксида кремния по методу Штобера – Финка – Бона с размером 170 нм.
2. Проведена поверхностная модификация частиц диоксида кремния с размером 170 нм 3-аминопропилтриэтоксисилоном. По результатам измерения дзета-потенциала поверхности было установлено время, при котором поверхность наночастиц диоксида кремния была «преимущественно аминирована». Максимальный сдвиг $\Delta p_{\text{Низт}}$ составил 4,54 при времени синтеза, равном 4 часа. Направление сдвига $p_{\text{Низт}}$ свидетельствует о сорбции молекул, содержащих аминогруппу, способные протонироваться в кислых средах.
3. Проведена поверхностная модификация аминированных частиц диоксида кремния (время сорбции 4 часа) молекулами нингидрина. Сдвиг $p_{\text{Низт}}$ для полученных частиц в кислую область свидетельствовал о специфической сорбции нингидрина с образованием анионного поверхностного комплекса.
4. Анализ полученных дисперсий методом окситермографии дал сопоставимую качественную оценку хемосорбции.

Список используемой литературы

1. Химик. Сайт о химии. Этиловый спирт. URL: <http://www.xumuk.ru/>
2. Айлер Р. Химия кремнезема: в 2 ч.: пер. с англ. Л.Т. Журавлёва. М.: Мир, 1982. — Ч. 2. — 712 с.
3. P. Van Der Voort, E. F. Vansant. Silylation of the Silica Surface A Review// Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies. 23.09.2006.
4. Лисичкин Г.В. Химия привитых поверхностных соединений. М.: Физико-математическая литература, 2003. —592 с.
5. Ленинджер А. Основы биохимии: в 3 ч.: пер. с англ. В.В. Борисова, М.Д. Гроздовой, С.Н. Преображенского. М.: Мир, 1985, — Ч. 1. С. 126.
6. Зуев Б. К. Способ окситермографии // Пат. РФ № 2411509 дата приор. 15.01.2010.