

ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ МОЛЕКУЛ, АДСОРБИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО КРЕМНЕЗЕМА

Е.М. Пахлов

*Институт химии поверхности НАН Украины
ул. Генерала Наумова, 17, 03164 Киев-164*

Рассмотрены общие требования к подготовке ИК-спектрального эксперимента для решения задач химического модифицирования поверхности высокодисперсного кремнезема. На примерах исследования адсорбции различных классов соединений: олигомеров и полимеров, применяемых в медицине и стоматологии, а так же органических кислот, основных компонентов фитопрепаратов, показаны возможности метода в определении характера адсорбционных взаимодействий и структуры модифицирующего слоя.

The paper examines the question of general requirements to the preparation of IR spectral experiment solving the task of high disperse silica surface chemical modification. The method potentialities in the determination of both the character of adsorption interactions and modifying layer structure are shown by the example of different oligomers, polymers, and organic acids used in medicine.

Введение

В исследованиях, проводившихся А.А. Чуйко с сотр., направленных на изучение строения поверхности высокодисперсного кремнезема, механизмов протекания сорбционных процессов и химических превращений в поверхностном слое, всегда уделялось большое внимание методу ИК-спектроскопии. Методом совмещенного ИК-спектроскопического и гравиметрического эксперимента с использованием молекулярных зондов определенного пространственного строения было установлено, что свободные силанольные группы сравнительно равномерно распределены по поверхности при среднем расстоянии 0,6-0,7 нм друг от друга. Проведение адсорбционных и спектральных исследований на одном и том же образце кремнезема позволило сделать отнесения полос поглощения в ИК-спектрах к определенным формам связанного метилового спирта – в координационном молекулярном комплексе и химически привитого к поверхности. Используя закон Ламберта-Бугера-Бера, эмпирическую зависимость интегрального коэффициента поглощения 1 см^2 поверхности от геометрических и структурных параметров, была выведена формула для вычисления концентрации силанольных групп поверхности SiO_2 по ИК-спектрам. По результатам определения Si-OH групп на поверхности высокодисперсного кремнезема, подготовленного при 400-500°C, была найдена их концентрация, которая составляет около $2,78 \text{ мкмоль/м}^2$.

Применяя метод ИК-спектроскопии, А.А. Чуйко и его сотрудникам удалось установить преимущественную роль изолированных силанольных групп в процессах хемосорбции.

В настоящее время основное внимание исследователей Института химии поверхности сосредоточено на новом научном направлении работ, инициатором которого был Алексей Алексеевич Чуйко. Основными задачами этого направления является изучение

взаимодействия поверхности высокодисперсного кремнезема с биологическими структурами, создании функциональных материалов и новых лекарственных средств на его основе. Метод ИК-спектроскопии занимает достойное место в этих исследованиях.

В связи с расширением круга объектов исследования – лекарственные препараты, полимеры медицинского назначения, фитопрепараты и др., возникает необходимость в новых методических подходах при постановке ИК-спектральных экспериментов. Этому вопросу и посвящена настоящая статья.

Экспериментальная часть

ИК-спектральный метод позволяет наблюдать все изменения происходящие в поверхностном слое при модифицировании высокодисперсного кремнезема. При этом происходит не только изменение интенсивности и уменьшение частоты полосы поглощения свободных силанольных групп, но и наблюдаются полосы колебаний характеристических групп молекул модификатора. Записывая спектры на разных стадиях проведения химической реакции с силанольными группами или адсорбции молекул на поверхности кремнезема, мы можем определить долю участвующих во взаимодействии групп Si-OH, а также характеристические группы модификатора, которые участвуют в химическом или адсорбционном процессе. В сочетании с экспериментальными методами, такими как химический анализ, адсорбционно-структурный анализ, дериватография, масс-спектрометрия, и расчетными – методы квантовой химии и молекулярной механики, ИК-спектроскопия решает задачи, стоящие перед химией поверхности:

- идентификация сорбированных молекул и поверхностных соединений;
- исследование кинетики взаимодействия с поверхностными силанольными группами;
- определение степени взаимодействия молекул модификатора с поверхностью кремнезема, а также их распределение по поверхности.

В последнем случае необходимо по ИК-спектрам определить степень участия силанольных групп поверхности кремнезема во взаимодействии с молекулами модификатора. Рассмотрим эту задачу подробнее.

Несмотря на различие во взглядах на строение гидратно-гидроксидного покрова поверхности высокодисперсного кремнезема [1, 2, 3], все исследователи сходятся в том, что свободные силанольные группы являются основными центрами адсорбции, а связанные формы гидроксильных групп или молекулы воды в адсорбционных взаимодействиях не участвуют. Концентрация групп Si-OH в среднем составляет 2,35 групп OH/нм² [3], тогда для высокодисперсного кремнезема А - 300, используемого в исследованиях, концентрация силанольных групп в среднем равна $\alpha_{\text{SiOH}}=0,65$ ммоль/г. Эту величину мы возьмем за отправную точку в расчетах количества участвующих во взаимодействии силанольных групп по ИК-спектральным данным. Поэтому для решения поставленных задач необходимо количественно (с минимальными ошибками) оценивать изменение интенсивности полосы силанольных групп. Это позволит определить степень участия поверхности во взаимодействии с адсорбированными молекулами.

В основе практического использования данных ИК-спектроскопии для оценки концентрации поверхностных соединений и сорбированных молекул лежит предположение о применимости закона Ламберта-Бера к тонким слоям твердого тела.

При этом должны соблюдаться некоторые условия: размер частиц твердого тела должен быть намного меньше длины волны ИК-излучения, а толщина слоя должна быть такой, чтобы потери на рассеивание лучистой энергии были минимальными.

Высокодисперсный кремнезем отвечает этим требованиям. Он очень удобен для проведения различных ИК-спектральных исследований: размер частиц лежит в пределах 10-100 нм, легко прессуется в тонкие пластинки, прозрачные в широком диапазоне длин

волн и имеет интенсивную полосу поглощения свободных силиanolных групп, что позволяет легко наблюдать за всеми изменениями в процессе адсорбции. Спектр исходного высокодисперсного кремнезема представлен на рис. 1.

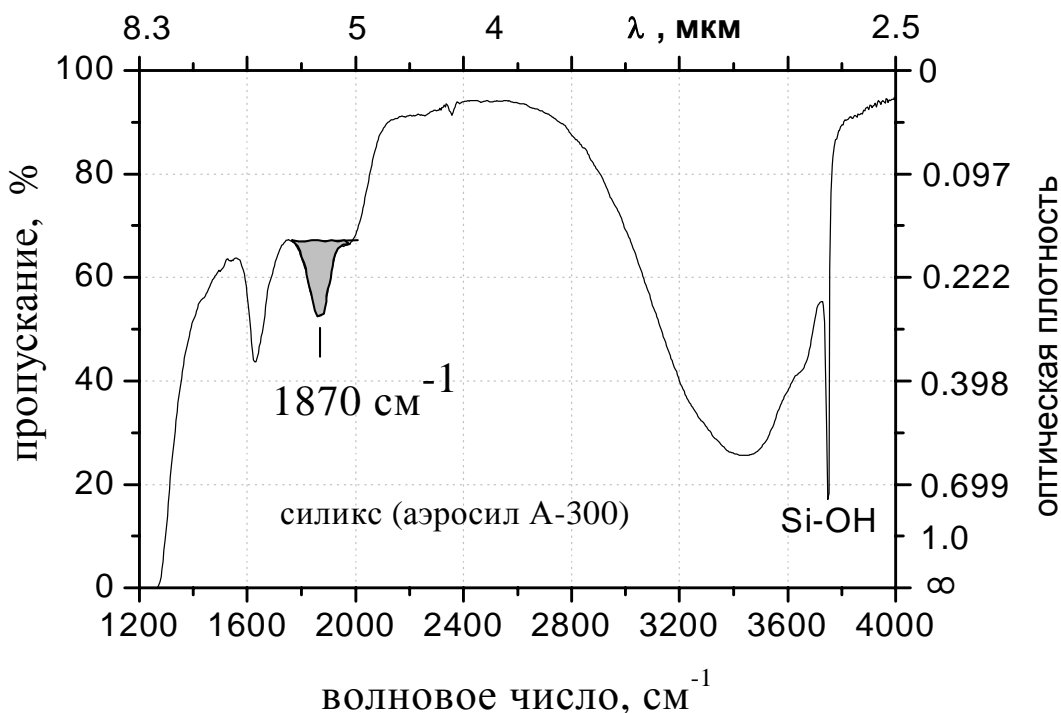


Рис. 1. ИК-спектр пластинки высокодисперсного кремнезема массой 20 мг, средний размер частиц около 10 нм.

Согласно закону Ламберта-Бера (1) оптическая плотность (D) полосы поглощения пропорциональна мольной экстинкции (ϵ), длине оптического пути (l) и концентрации (C). Однако прямое применение закона для твердых тел невозможно, так как экстинкция часто неизвестна, а длину пути определить затруднительно или невозможно. Если же измерения проводить на одной и той же пластинке образца кремнезема, то изменение оптической плотности полосы поглощения групп Si-OH пропорционально изменению их концентрации. Тогда долю участвующих во взаимодействии силиanolных групп (Θ) можно определить из отношения конечной и начальной оптической плотности по формуле (2):

$$-\lg \frac{I}{I_0} = D = \epsilon l c \quad (1)$$

$$\Theta = 1 - C_1/C_0 = 1 - \epsilon_0 l_0 D_1 / \epsilon_0 l_0 D_0$$

$$\Theta = 1 - D_1 / D_0 \quad (2)$$

где C_0 – исходная концентрация силиanolных групп; C_1 – концентрация силиanolных групп после взаимодействия; Θ - степень взаимодействия.

К сожалению, проводить большинство экспериментов на одной пластинке невозможно. В исследованиях взаимодействия кремнезема с полимерами или биологически активными препаратами используется исходный не спрессованный высокодисперсный кремнезем, а адсорбция проводится, как правило, из жидкой фазы. Подготовка полученных образцов для спектрального эксперимента предъявляет при этом дополнительные требования:

- сушка образца до полного удаления растворителя; в случае использования воды, необходимо сушить при максимально возможной температуре;
- измельчение образца, желательно до размеров частиц меньших, чем длина волны ИК излучения ($< 2,5$ мкм);
- взятие одинаковых навесок образцов для записи ИК-спектра;
- для всех образцов давление прессования должно быть одним и тем же, позволяющим получить прозрачные пластинки.

Эти условия позволяют снизить влияние рассеивания ИК-излучения и разброс в толщинах пластинок. Однако они полностью не исключают погрешности вносимые в измеряемую оптическую плотность из-за многостадийности подготовки образцов.

Поэтому предлагается нормировать полученные спектральные данные с использованием внутреннего стандарта. В качестве этого стандарта можно использовать полосу 1870 см^{-1} – обертона валентных колебаний кремний-кислород кремнеземной матрицы (см. рис. 1). В этой области спектра нет других, мешающих полос поглощения, а сама полоса не изменяет своего положения и формы даже при прогреве кремнезема до $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ [4]. Интегральная интенсивность этой полосы пропорциональна количеству кремнезема в луче, т. е. толщине пластинки.

Дополнительные требования, предъявляемые к подготовке образцов и обработке ИК-спектров, заметно усложняют проведение спектрального эксперимента. Однако, полученные с использованием рассмотренного методического подхода спектральные данные позволяют количественно с минимальной погрешностью оценить степень участия силанольных групп при взаимодействии с адсорбированными молекулами или, другими словами, определить степень заполнения поверхности. Зная количество сорбированных молекул, можно также рассчитать число активных групп адсорбированной молекулы, которые взаимодействуют с силанольными группами поверхности кремнезема.

Разработанный подход был применен при проведении исследований модифицирования поверхности кремнезема различными классами соединений: олигомеров, полимеров, оксикарбоновых кислот.

Высокодисперсный кремнезем используется в качестве наполнителя композиционных фотоотверждаемых материалов, применяемых в стоматологии. Модифицирование поверхности кремнезема позволяет повысить степень наполнения полимеров и прочность композиционных материалов. В качестве модификаторов поверхности использовали олигомеры, структурные формулы которых представлены на рис. 2. Молекулы олигомеров имеют в своем составе гидроксильные, аминные и сложноэфирные группы, способные образовывать водородную связь с силанольной группой. Эти олигомеры имеют большие молекулярные массы и длину цепи. В процессе исследования мы попытались ответить на вопрос, возможно ли полное покрытие поверхности при модифицировании.

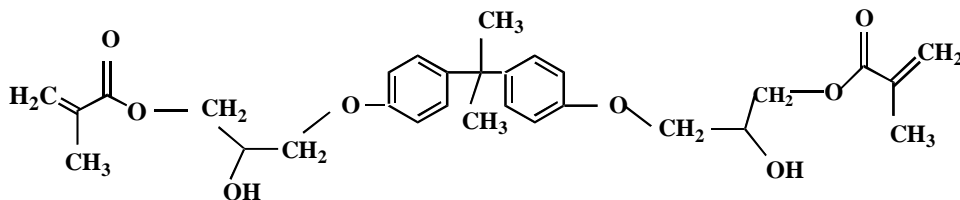
Модифицирование кремнезема проводилось адсорбционным методом из спиртовых растворов олигомеров при комнатной температуре. В качестве примера на рис. 3 представлены ИК-спектры кремнезема А-300, модифицированного олигомером ЭПО. Содержание олигомеров на поверхности образцов изменялось в пределах 5-20% от массы кремнезема.

По ИК-спектральным данным (формула (2)) была рассчитана доля силанольных групп взаимодействующих с молекулами олигомеров т. е. степень заполнения поверхности в зависимости от содержания олигомера. Результаты расчетов представлены на рис. 4.

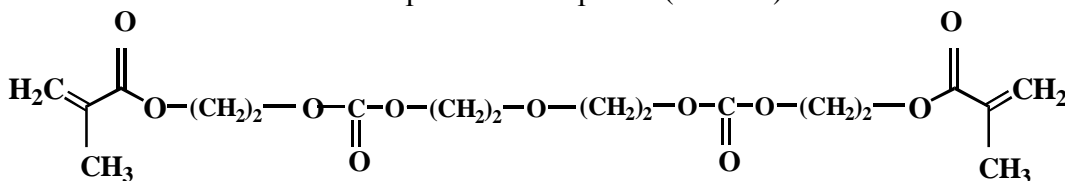
Используя данные по количеству сорбированного олигомера, было рассчитано число силанольных групп, взаимодействующих с 1 молекулой олигомера или другими словами – число активных групп молекулы связанных с поверхностью (см. таблицу).

Число активных групп олигомера соответствует числу сложноэфирных групп в молекуле. Это число мало изменяется в зависимости от степени заполнения, что может говорить о полном распределении молекул олигомеров по поверхности.

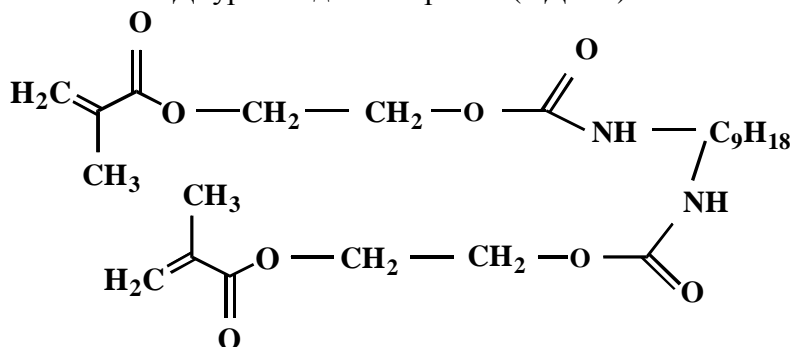
Бисфенол-а-диглицилметакрилат (БИС-ГМА)



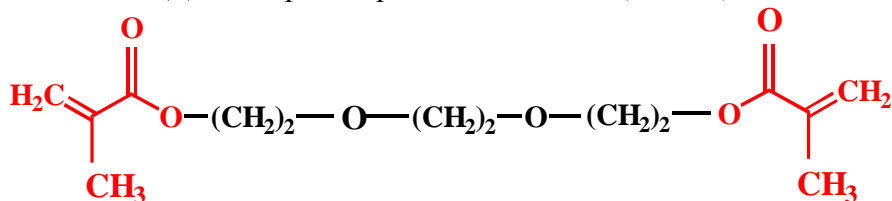
Олигокарбонатметакрилат (ОКМ-2)



Диуретан-диметакрилат (УДМА)



Диметакрилаттриэтиленгликоль (ТГМ-3)



Диакрил ЭПО

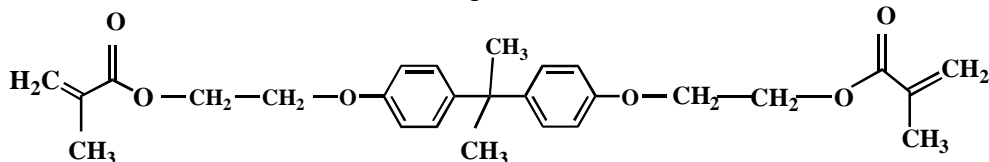


Рис. 2. Структурные формулы олигомеров, применяемых для получения композиционных материалов.

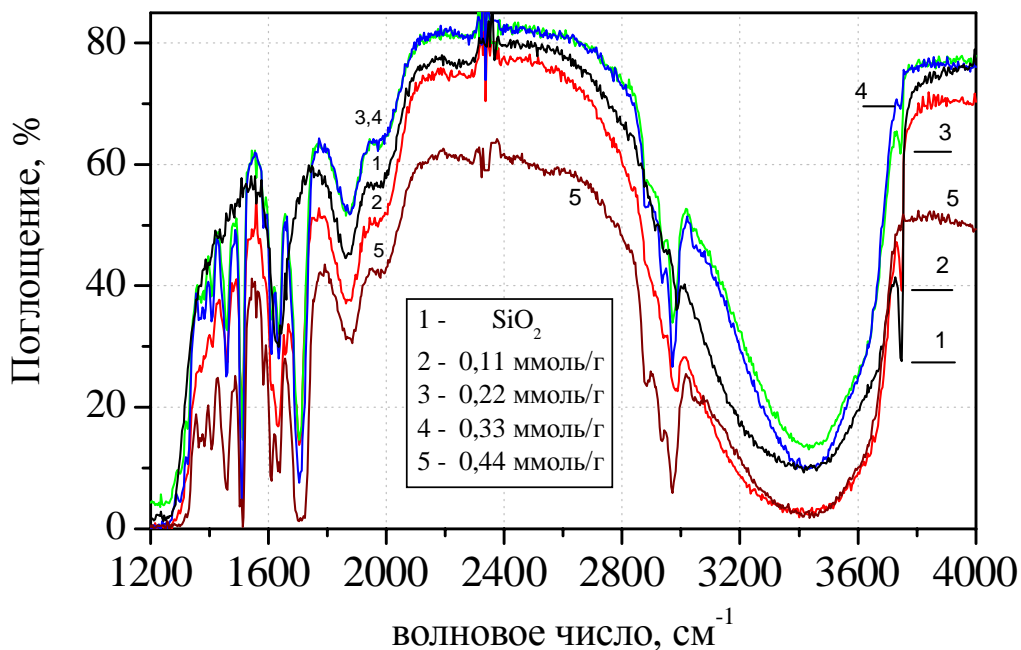


Рис. 3. ИК-спектры исходного кремнезема (1) и модифицированного олигомером ЭПО (2-5).

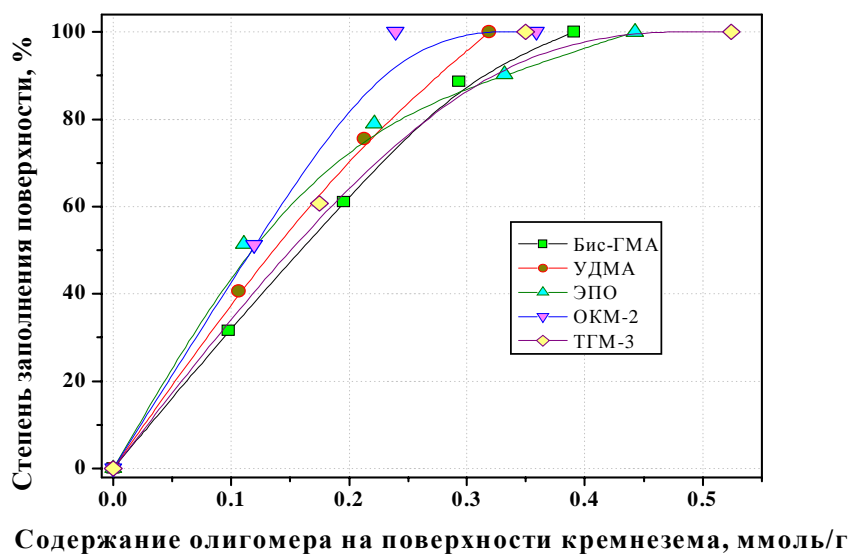


Рис. 4. Адсорбция олигомеров на поверхности кремнезема А-300.

Таким образом, вся поверхность кремнезема взаимодействует с олигомерами, а степень заполнения поверхности зависит от количества введенного модификатора, что позволяет регулировать свойства получаемых композиционных материалов.

Подобный вопрос о возможности полного покрытия поверхности кремнезема возникает и при модифицировании полимерами. Рассмотрим это на примерах поливинилпирролидона (ПВП) и полистирола (ПС).

ИК-спектральные и адсорбционные исследования модифицирования поверхности поливинилпирролидоном [5, 6] показали, что ПВП адсорбируется за счет образования водородных связей между кислородом карбонильной группы С=О и водородом группы Si-OH, а полное заполнение поверхности кремнезема по ИК-данным соответствует монослойному покрытию, рассчитанному по уравнению Ленгмюра из изотермы адсорб-

ции. Из ИК-спектров по формуле (2) рассчитывалась величина Θ , а затем количество участвующих во взаимодействии силанольных групп α_{OH} :

$$\alpha_{\text{OH}} = \alpha_{\text{SiOH}} * \Theta \quad (3)$$

где α_{SiOH} – исходная концентрация свободных силанольных групп, ммоль/г

Так как количество взаимодействующих силанольных групп соответствует количеству звеньев ПВП, содержащих группы C=O (α_{CO}), это позволило рассчитать параметр P – долю сегментов полимерной цепи, участвующих во взаимодействии с поверхностью:

$$P = \alpha_{\text{SiOH}} * \Theta / \alpha_{\text{CO}} \quad (4)$$

где α_{SiOH} и α_{CO} в ммоль/г SiO_2

Число активных групп молекулы олигомера, связанных с поверхностью

Олигомер	Степень заполнения поверхности Θ , %	Число групп Si-OH, взаимодействующих с одной молекулой олигомера
БИС-ГМА	30	2,3
	60	2,2
	90	2,1
	100	1,8
УДМА	40	2,7
	75	2,5
	100	2,2
ЭПО	50	3,3
	80	2,5
	90	1,9
	100	1,6
ОКМ-2	50	3,0
	100	2,9
ТГМ-3	60	2,4
	100	2,0

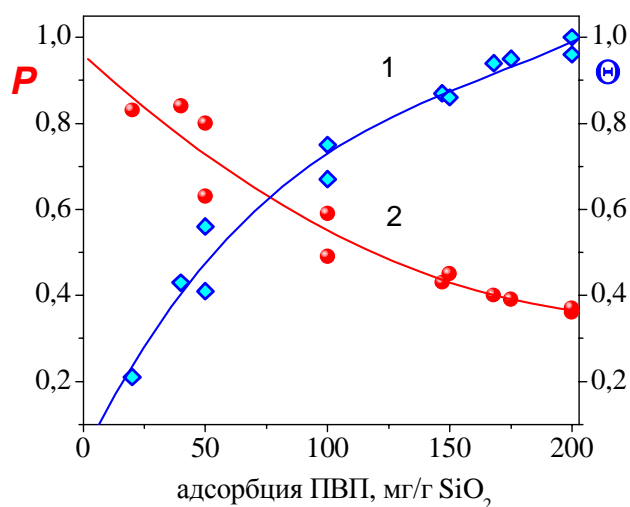


Рис. 5. Зависимость степени заполнения поверхности Θ (1) и доли связанных карбонильных групп P (2) от величины адсорбции ПВП.

Результаты расчета величин Θ и P для исследованных образцов приведены на рис. 5. Зависимость параметра P от содержания ПВП указывает на изменение характера адсорбционного слоя от сжатого до образования менее плотной структуры.

Если полимер не содержит активных групп, например полистирол, но может образовывать слабые водородные связи за счет взаимодействия с π -электронной системой ароматических колец, то характер связывания с поверхностью меняется.

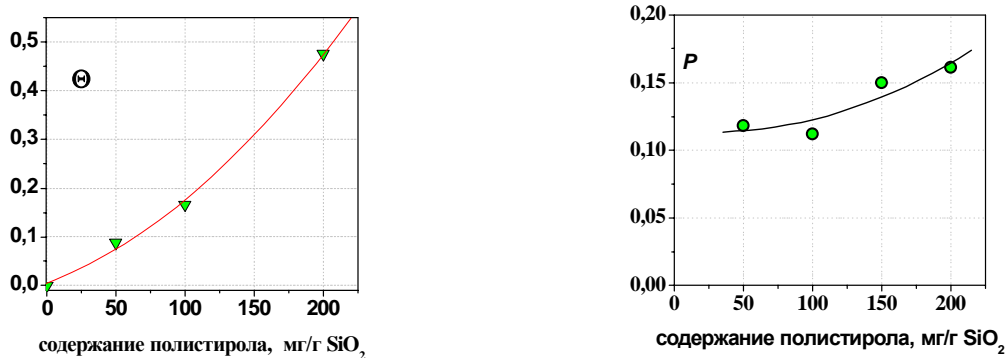


Рис. 6. Зависимость степени заполнения и доли связанности ПС с поверхностью.

Это число оказалось равным 1,5–2 при максимальных степенях заполнения поверхности. Вероятно, коричная кислота находится на поверхности преимущественно в димерной форме.

Выполненные исследования адсорбции полистирола [6], позволили рассчитать значения Θ и P (рис. 6). Так как степень заполнения поверхности не превышает 50%, а величина параметра P мала и практически постоянна во всем исследованном диапазоне, это позволяет предположить, что полимер сохраняет на поверхности глобулярную структуру.

Наиболее интересные результаты, на наш взгляд, дали ИК-спектральные исследования адсорбции оксикарбоновых кислот – коричной и кофейной- основных компонентов фитопрепарата «Фитосиликс» [8, 9]. Сорбция этих кислот из растворов практически не идет – концентрация на поверхности составляет 10^{-4} – 10^{-5} моль/г кремнезема. Потому в исследованиях был использован метод импрегнации – введение кремнезема в раствор кислоты и последующее удаление растворителя. На рис. 7 представлены спектры образцов с различным содержанием коричной кислоты. По ИК-спектральным данным рассчитали степень взаимодействия силанольных групп Θ в зависимости от содержания коричной кислоты на поверхности кремнезема (рис. 8). По степени связанности силанольных групп и содержанию кислоты было определено число молекул кислоты (n), приходящихся на 1 силанольную группу, которое вычислили по формуле:

$$n = \alpha_{\text{CIN}} / \alpha_{\text{SiOH}} * \Theta \quad (5)$$

где α_{CIN} – концентрация коричной кислоты в ммоль/г SiO₂.

Для проверки этого предположения необходимо было получить спектр коричной кислоты, находящейся на поверхности кремнезема. Это выполнили, после нормировки спектров приготовленных образцов, путем вычитания спектра исходного кремнезема из спектра образца (спектр 3, рис. 9). Идея заключалась в следующем. Так как взаимодействие коричной кислоты с поверхностью, вероятно, происходит через карбоксильную группу, то мы должны наблюдать смещение частоты колебаний $\nu_{\text{C=O}}$ в карбоксильной группе. Для сопоставления были записаны спектры (рис. 9) коричной кислоты:

1. в неполярном растворителе CCl_4 , где молекулы кислоты преимущественно в мономерной форме, а частота колебаний связи $\text{C}=\text{O}$ максимальна (1728 см^{-1});

2. в смеси с KBr , где молекулы находятся в ассоциированной форме и частота $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ минимальна (1684 см^{-1}).

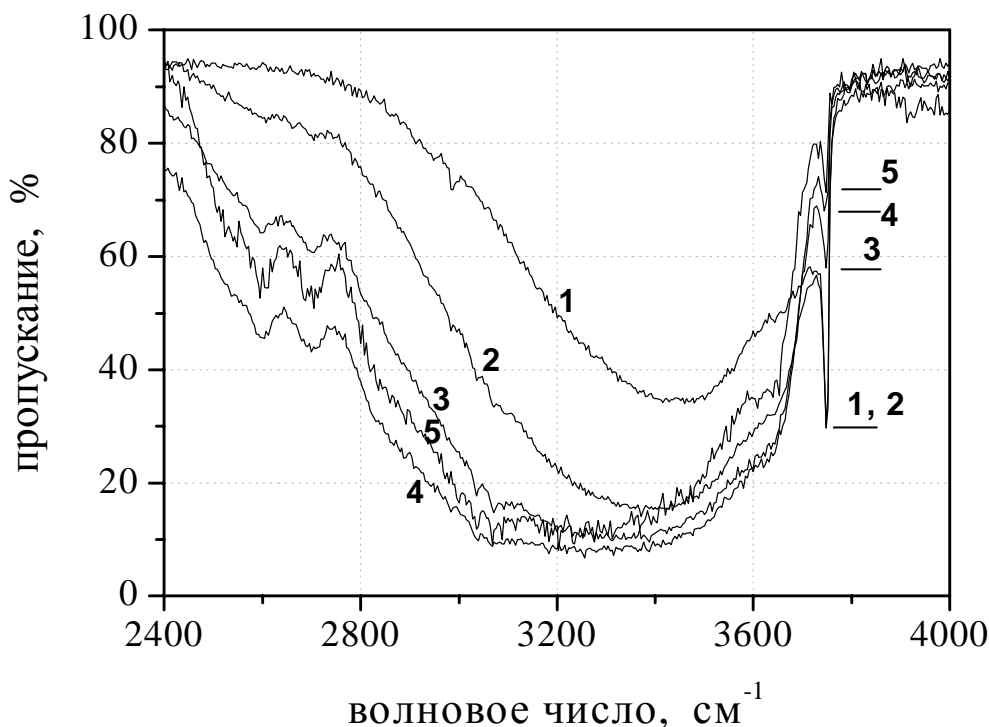


Рис. 7. Спектры образцов исходного кремнезема (1) и после адсорбции 0,18 (2), 0,34 (3), 0,68 (4) и 1,02 ммоль/г (5) коричневой кислоты.

Как видно из рис. 9, положение максимума частоты колебаний связи $\text{C}=\text{O}$ (1710 см^{-1}) находится между двумя крайними положениями, что предполагает возможность образования димеров кислоты на поверхности SiO_2 .

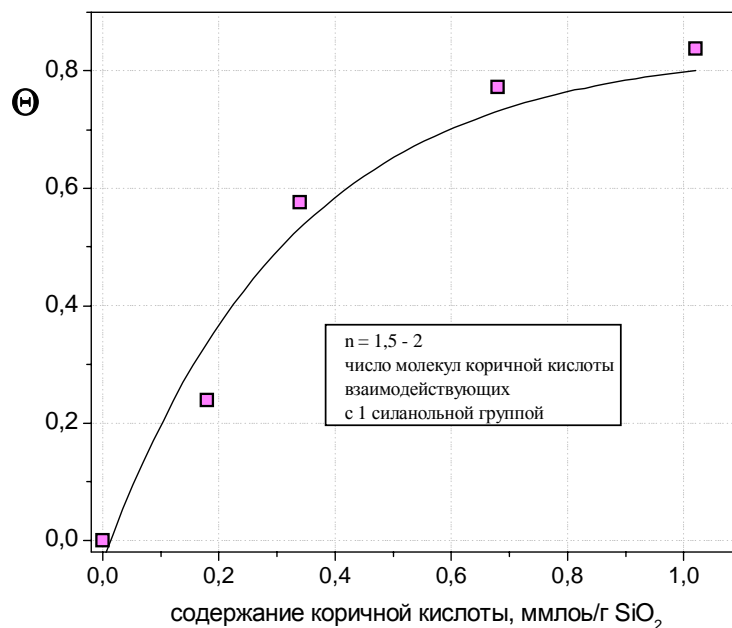


Рис. 8. Зависимость степени взаимодействия силанольных групп Θ от концентрации коричневой кислоты.

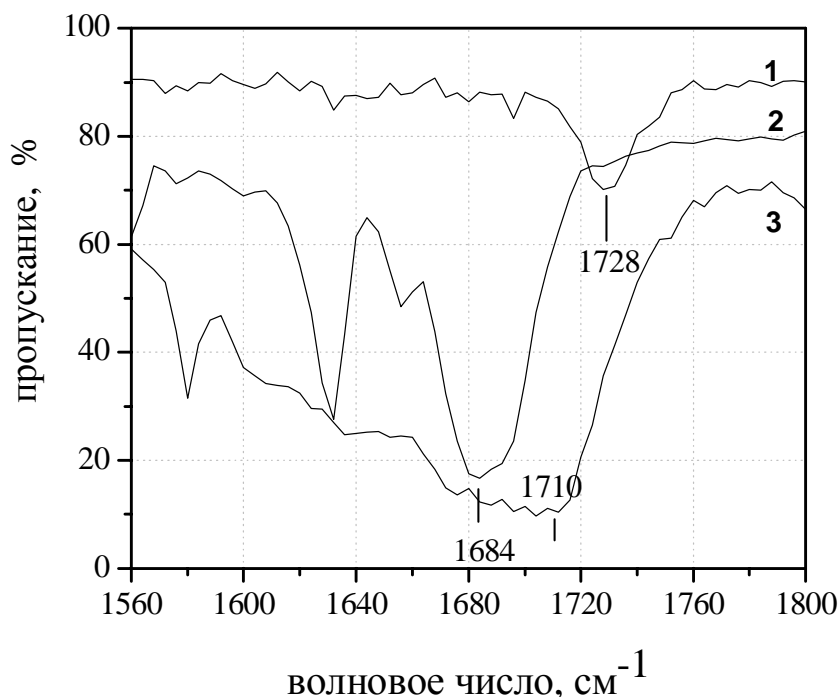


Рис. 9. Спектры коричной кислоты в CCl_4 (0,001 М раствор) (1), в смеси с КВг (1:10) (2) и на поверхности кремнезема (3).

Возможное строение сорбционных комплексов димеров коричной кислоты может быть представлено в виде линейной и циклической структур [8].

Следует отметить, что в спектрах образцов (4) и (5) с максимальной степенью заполнения поверхности (рис. 7) наблюдаются две полосы поглощения 2600-2700 cm^{-1} , относящиеся к колебаниям ν_{OH} в связанной карбоксильной группе [7]. Это также предполагает наличие димеров коричной кислоты на поверхности кремнезема.

В некоторых случаях не удается получить пластинки кремнезема с хорошим пропусканием (более 50%), особенно в тех случаях, когда образцы модифицировались методом импрегнации. При этом кремнезем сильно уплотняется, а модификатор может ассоциироваться и образовывать отдельную фазу. В этом случае у образцов увеличивается рассеивание лучистой энергии и получить достоверные данные о степени взаимодействия силанольных групп не представляется возможным.

Подобное явление наблюдалось при проведении исследований адсорбции кофейной кислоты [9]. При записи спектров пропускания образцов, содержащих сорбированную кофейную кислоту, рассеивание энергии было тем сильнее, чем короче длина волны (область 4000 cm^{-1}) и больше концентрация кислоты (рис. 10). Это косвенно может говорить о том, что кофейная кислота не распределяется по поверхности, а находится в виде ассоциатов.

Применив метод разбавления в КВг (1:5), на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием Thermo Nicolet с использованием приставки диффузного отражения были записаны спектры образцов, содержащих кофейную кислоту (рис. 11). При этом отпала необходимость прессовать прозрачные таблетки, а взятие точных навесок образцов автоматически нормировало спектры, что хорошо видно по полосе 1870 cm^{-1} .

Рассчитанная по ИК-спектрам зависимость степени возмущения силанольных групп Θ постоянна во всем диапазоне исследованных концентраций кислоты (рис. 12), а

число молекул кофейной кислоты ($n = 5$), приходящихся на 1 силанольную группу (вычислено по формуле (5)), свидетельствует о сильной ассоциации молекул кислоты.

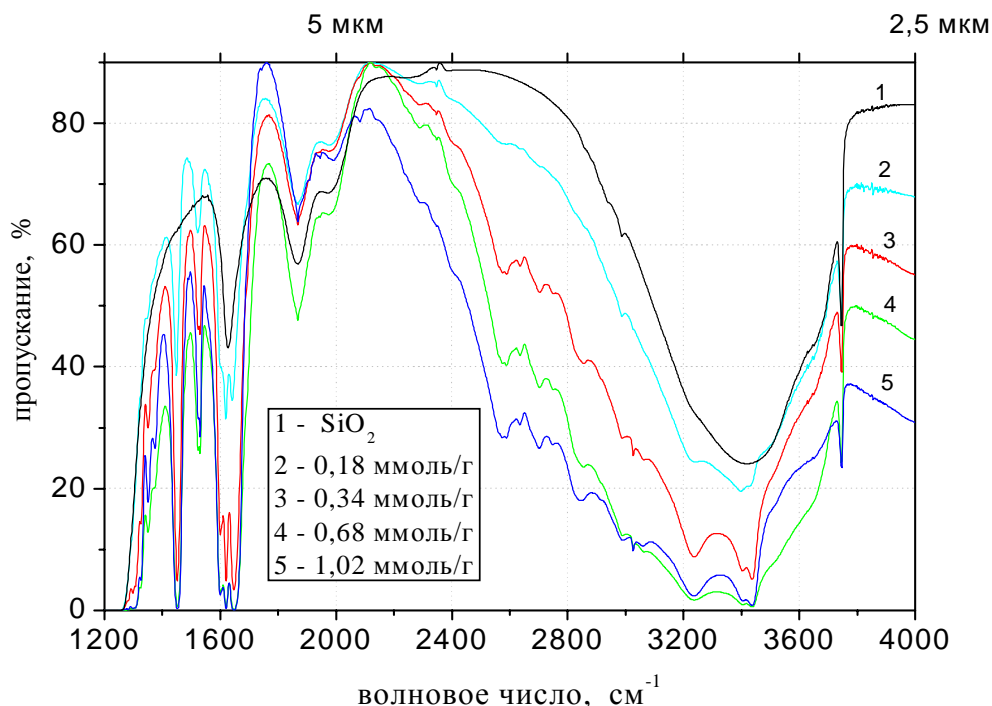


Рис. 10. ИК-спектры пропускания исходного кремнезема (1) и образцов, содержащих сорбированную кофейную кислоту (2-5).

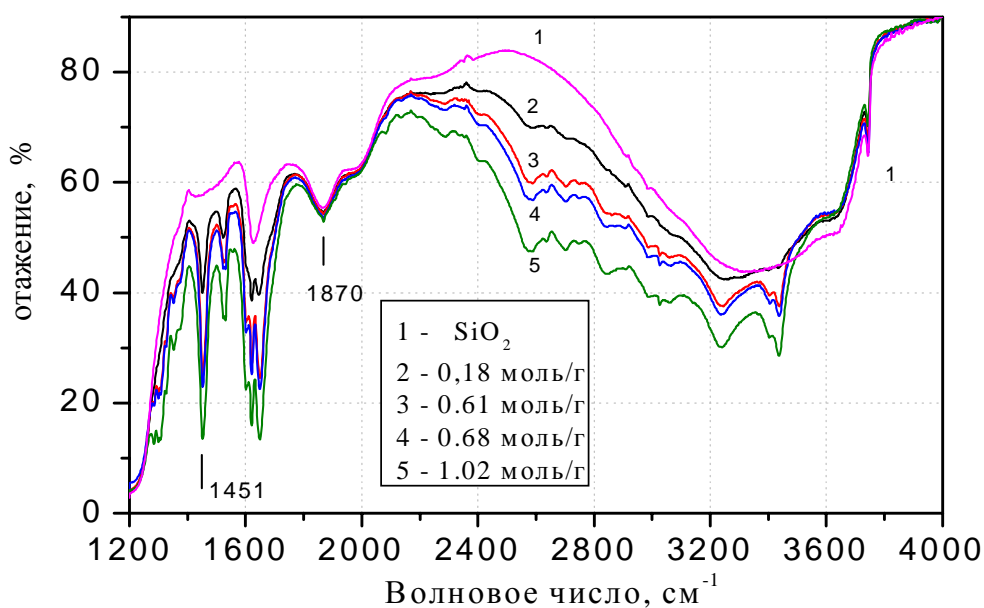


Рис. 11. Спектры диффузного отражения исходного кремнезема (1) и образцов, содержащих кофейную кислоту (2-5).

В пользу ассоциации молекул кофейной кислоты свидетельствует и то, что частота колебания связи С=О карбоксильной группы для молекулы на поверхности кремнезема (рис. 13, спектр 2) практически совпадает с частотой для кофейной кислоты, находящейся в ассоциированном состоянии (рис. 13, спектр 1).

Предложенный подход позволяет контролировать ход выполнения спектрального эксперимента, как на стадии обработки спектральных данных, так и на предыдущих

этапах, например, при определении содержания сорбированных молекул на поверхности кремнезема и исправлять допущенные ошибки. Это может достигаться путем построения графика зависимости концентрации от оптической плотности какой-нибудь характеристической полосы поглощения – деформационных колебаний С-Н, валентных колебаний связи С=С или С-С и других таких, которые не участвуют во взаимодействии с поверхностью и определяют общее содержание сорбированных молекул на поверхности. Так при обработке спектральных данных, полученных в результате адсорбции кофейной кислоты, обнаружилось ошибочное значение концентрации кислоты в одном из образцов. Эту ошибку исправили путем построения калибровочной зависимости оптической плотности полосы 1451 см^{-1} (деформационные колебания связи С-Н) от концентрации кофейной кислоты (рис. 14). Согласно закону Бугера-Ламберта-Бееера эта зависимость должна быть прямолинейной. Отклонения указывают на ошибку в определении концентрации или оптической плотности.

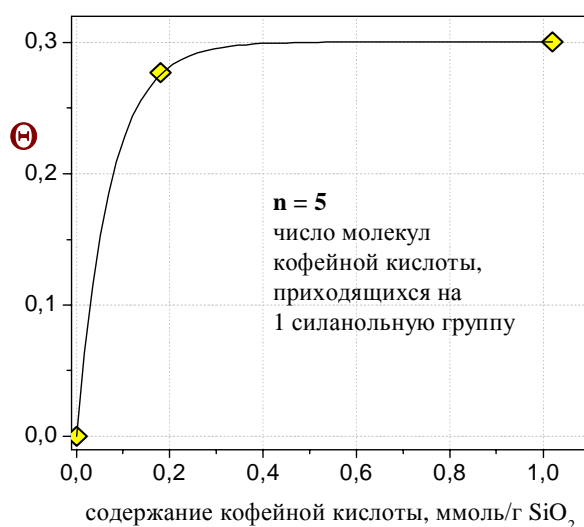


Рис. 12. Зависимость степени покрытия поверхности кремнезема от содержания кофейной кислоты.

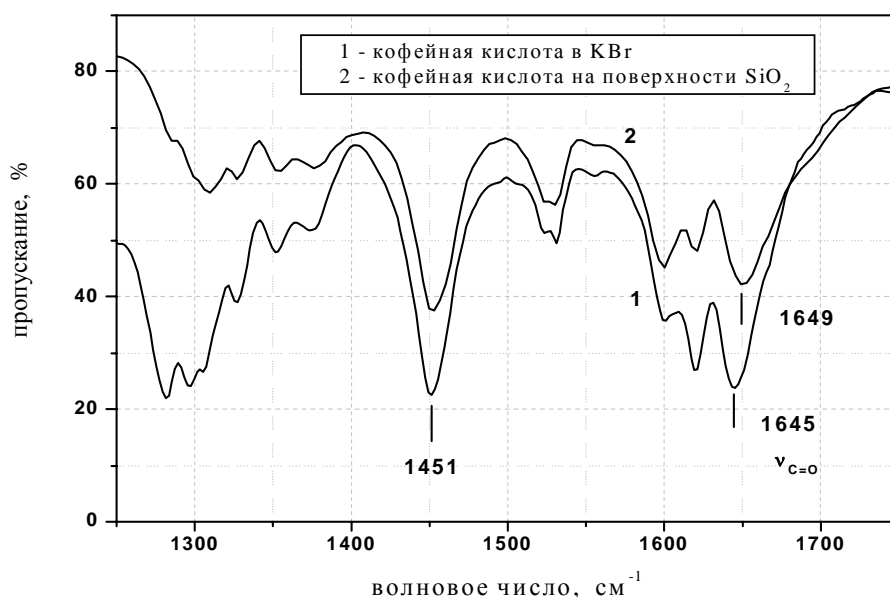


Рис. 13. Спектры кофейной кислоты в KBr (1:100) (1) и на поверхности кремнезема (разностный спектр для образца с содержанием кислоты $1,02\text{ ммоль/г SiO}_2$) (2).

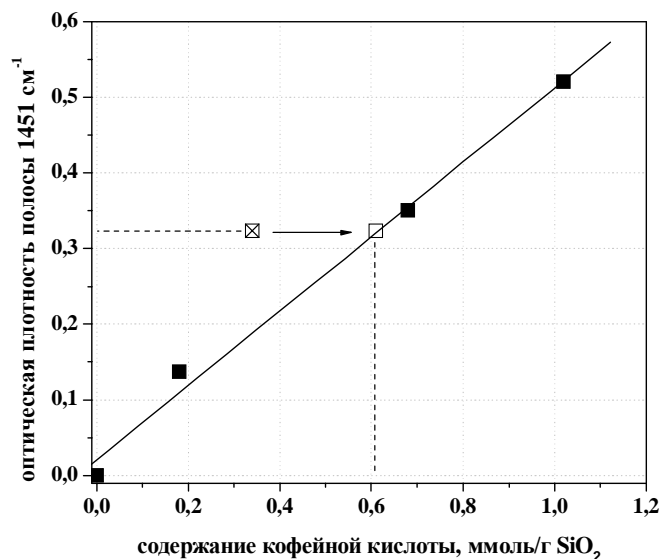


Рис. 14. Калибровочный график зависимости оптической плотности полосы 1451 см^{-1} от концентрации кофейной кислоты на поверхности SiO_2 .

Выводы

Предложенный подход к подготовке ИК-спектрального эксперимента позволяет минимизировать ошибки в определении параметров характеристических полос поглощения, контролировать ход всего адсорбционного эксперимента и, в сочетании с другими экспериментальными и расчетными методами, получить наиболее достоверные сведения о процессах протекающих в поверхностном слое высокодисперсного кремнезема.

Литература

1. Чуйко А.А., Горлов Ю.И. Химия поверхности кремнезема: строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции. - Киев: Наук. думка, 1992. – 248 с.
2. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. - М.: Наука, 1972. – 459 с.
3. Zhuravlev L.T. /The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model // Colloids and Surface. A. - 2000. – V. 173. - P.1-38.
4. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. - М.: Мир, 1969. – 514 с.
5. Адсорбционное модифицирование высокодисперсного кремнезема поливинил-пирролидоном / Н.В. Гузенко, Е.М. Пахлов, Н.А. Липковская, Е.Ф. Воронин // Журн. прикл. химии. - 2001. – Т. 74, вып. 12. - С.1957-1961.
6. Дослідження адсорбції полівінілпіролідону та полістиролу на поверхні кремнезему / Н.В. Гузенко, Л.В. Носач, М.В. Чмильов // Хімія, фізика та технологія поверхні. - 2004. - вип. 10. - С.192-197.
7. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1963. – 236 с.
8. Влияние природы растворителя на адсорбционное взаимодействие коричной кислоты с диоксидом кремния / В.К. Погорельый, В.Н. Барвинченко, Е.М. Пахлов, О.В. Смирнова // Коллоид. журнал. - 2005. – Т. 67, № 2. - С.201-205.
9. Адсорбция коричной и кофейной кислоты на поверхности высокодисперсного кремнезема из разных растворителей / В.К. Погорельый, О.А. Казакова, В.Н. Барвинченко, О.В. Смирнова, Е.М. Пахлов, В.М. Гунько // Коллоидн. журнал (в печати).