

УДК 541.183

Е.Г. Сиренко, В.В. ОсиповИнститут химии поверхности НАН Украины им. А.А. Чуйко
ул. Генерала Наумова, 17, г. Киев, 03164, Украина**ФОТООЗОНОЛИЗ МЕТИЛЬНЫХ ГРУПП,
ХЕМОСОРБИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ
ПИРОГЕННОГО КРЕМНЕЗЕМА****Ключевые слова:** кремнезем, фотоозонолиз

Исследование химических превращений в модифицирующем слое при фотоозонолизе проводили на образцах пирогенных кремнезёмов с различным количеством химически закрепленных на поверхности метильных групп. Обнаруженные в этом ряду различия в скорости гидрофилизации и изменения интенсивности полос поглощения валентных колебаний Si–OH во время обработки отличались от ожидаемых. Сделан вывод о зависимости скорости деструкции метильных групп на поверхности пирогенного кремнезема не только от концентрации, но и от способа их размещения — топографии.

Введение

Химические превращения органических веществ на поверхности твердых тел в присутствии окислителей, в частности озона, представляют интерес во многих случаях. Это могут быть реакции химического модифицирования поверхности, направленные на получение новых сорбентов [1], или обработка поверхности носителя с целью полной деструкции адсорбированных органических веществ, например в производстве полупроводников [2]. Важной задачей является также организация безнагревной стерилизации медицинских сорбентов, при решении которой возникает необходимость контроля возможных процессов деструкции. Это нужно для максимального сохранения ее первоначальных свойств, в том числе и тех, которые были приданы ей путем химического модифицирования. Инактивация биоты при стерилизации озоном не должна сопровождаться заметными повреждениями адсорбционного слоя, поэтому целью исследования становится поиск условий неразрушающей обработки. Они могут быть определены при изучении закономерностей последовательной деструкции органических веществ, как адсорбированных, так и химически связанных с поверхностью твердотельного носителя, в том числе и на примере модельных систем.

Целью настоящей работы являлось исследование химических превращений в модифицирующем слое при фотоозонолизе. В качестве объектов рассмотрения были выбраны образцы пирогенных кремнезёмов с химически закрепленными на поверхности метиль-

© Е.Г. СИРЕНКО, В.В. ОСИПОВ, 2009

ными группами, концентрация которых изменялась в широких пределах.

Методы и материалы

В работе использовался дисперсный диоксид кремния марки МАС производства Калушского завода с различным содержанием хемосорбированных метильных групп, причем в зависимости от содержания CH_3 -групп его удельная поверхность несколько отличалась и составляла: для образца 1 — $300 \text{ м}^2/\text{г}$ ($0,16 \text{ ммоль}/\text{г}$ CH_3); для образца 2 — $312 \text{ м}^2/\text{г}$ ($0,42 \text{ ммоль}/\text{г}$ CH_3); для образца 3 — $296 \text{ м}^2/\text{г}$ ($0,68 \text{ ммоль}/\text{г}$ CH_3); для образца 4 — $254 \text{ м}^2/\text{г}$ ($0,93 \text{ ммоль}/\text{г}$ CH_3) и для образца 5 — $240 \text{ м}^2/\text{г}$ ($1 \text{ ммоль}/\text{г}$ CH_3).

Обработка образцов проводилась в кислородно-озоновой смеси с концентрацией озона $2,4\%$ при УФ-облучении ($\lambda = 254 \text{ нм}$, ртутная лампа низкого давления с электрической мощностью 6 ватт). Озон синтезировался в барьерном ВЧ-разряде. Фидерным газом являлся поток сухого воздуха (точка росы $-73 \text{ }^\circ\text{C}$) с содержанием кислорода до 85% .

Контроль изменений, происходящих в поверхностном слое во время обработки, осуществлялся измерением углов смачивания, регистрацией ИК-спектров отражения и оценкой значений рН сухих образцов. Углы смачивания определялись по форме неподвижной капли с массой не более 10^{-1} мкг . Для регистрации ИК-спектров использовался спектрометр “Thermo Nicolet Nexus”. рН образцов определяли по цвету стандартного индикатора, водный раствор которого наносился на исследуемую поверхность в виде капли.

Результаты и обсуждение

Ожидалось, что при длительном фотоозонировании будет происходить постепенное разрушение метильных групп с промежуточным образованием карбоновых кислот. При дальнейшей обработке они полностью минерализуются, что приводит, в конечном счете, к восстановлению свойств нативной поверхности кремнезема [1, 2]. По мере окисления метильных групп

и дальнейшего их полного разложения соответственно должна возрастать гидрофильность образцов. Действительно, постепенная гидрофилизация при УФ+озон-обработке (рис. 1) обнаруживалась для образцов 3, 4 и 5, которые изначально не смачивались водой (образцы 1 и 2 были исходно гидрофильны).

При изучении смачивания образцов 3, 4 и 5 прежде всего привлекает внимание близость их начальных значений (рис. 1). Обнаруживаются также значительные различия в скорости постепенной гидрофилизации исследуемых систем, что противоречит ожидаемому увеличению скорости бимолекулярной реакции ($\text{O}_3 + \text{CH}_3$) при увеличении концентрации модификатора (в данном случае озон находится в избытке и его концентрация остается постоянной). С уменьшением концентрации CH_3 -групп скорость гидрофилизации возрастает, т. е. увеличение площади свободной (без модификатора) поверхности кремнезема приводит к увеличению скорости деструкции гидрофобизирующего покрытия. Но концентрация метильных групп, определенная с учетом удельной поверхности для образцов 3, 4 и 5, изменяется не более чем в 2 раза и равна $2,3$, $3,6$ и $4,2 \text{ мкмоль}/\text{м}^2$ соответственно. Это не

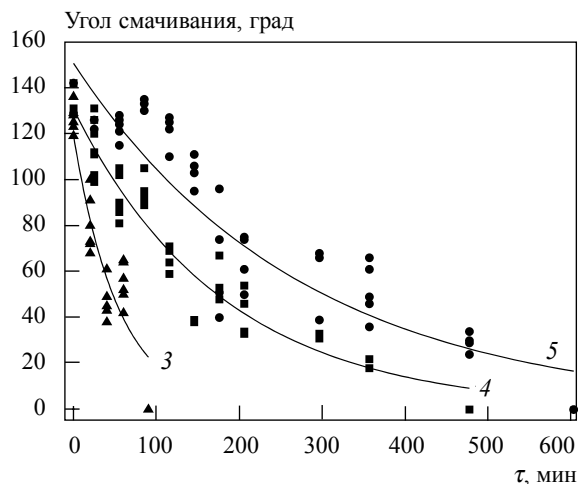


Рис. 1. Изменение угла смачивания при фотоозонлизе образцов 3, 4 и 5. Описание каждого облака экспериментальных точек представлено в двухэкспоненциальном приближении

позволяет связать изменение скорости деструкции только с удельной концентрацией модификатора. Возможным объяснением полученных экспериментальных зависимостей может быть кластерная (островковая) модель заполнения поверхности привитыми молекулами [3].

Островковое распределение в виде компактных групп может объяснить снижение скорости деструкции с увеличением размера кластеров, поскольку происходит уменьшение их относительного периметра ($L \sim R$) в сравнении с количеством размещенных на поверхности привитых молекул ($Q \sim R^2$). При заполнении поверхности молекулами модификатора на 50% и более обязательно происходят слияние отдельных островковых образований и уменьшение реакционного объема. А поскольку реакция с модификатором, вероятнее всего, протекает с участием адсорбированного озона и гидроксильных радикалов, образующихся в результате цепной реакции озона с силанольными группами на поверхности кремнезема [4, 5], то соответственно уменьшается количество наиболее эффектив-

ных агентов окисления — гидроксильных радикалов.

Более подробная информация об отдельных этапах реакции может быть получена из ИК-спектров. Наиболее характеристическими являются полосы поглощения свободных силанольных (3750 см^{-1}) и CH_3 -групп — антисимметричные (2910 см^{-1}) и симметричные (2965 см^{-1}) валентные колебания соответственно; антисимметричное деформационное колебание 1420 см^{-1} ; симметричное деформационное колебание 1285 см^{-1} (рис. 2). Увеличение их интенсивности при синхронном уменьшении интенсивности колебаний силанольных групп в ряду образцов 1, 3 и 5 подтверждает присутствие большего количества метильных групп. Уменьшение интенсивности колебаний в области $2860\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3, а, б и в) при фотоозонолизе указывает на постепенную деструкцию CH_3 -групп. Последующее образование муравьиной или других карбоновых кислот [1] подтверждается ростом интенсивности сигнала в области $1650\text{--}1750 \text{ см}^{-1}$ (валентное колебание карбонильной группы [6]) и уменьшением интенсивности полосы Si—OH колебаний 3750 см^{-1} . Значение pH поверхности всех образцов после одного часа фотоозонолиза уменьшалось от 7÷8 до 6, что подтверждало факт начала окислительной деструкции метильных групп.

Изменения вида ИК-спектров, наблюдаемые при длительной обработке большинства образцов, следует связывать как с образованием, так и с последующей деструкцией продуктов окисления — кислот. Такие изменения не удается заметить на образце 1 (рис. 3, а) с наименьшим количеством метильных групп и максимальной скоростью их деструкции. То, что деструкция метильных групп все же происходит, может быть подтверждено образованием кислых продуктов, наиболее уверенно наблюдаемым через 3 ч. обработки только на образце 5. Их удаление с поверхности носителя без разложения в результате возгонки или испарения вряд ли возможно в силу малой летучести и склонности к агрегации.

Как было отмечено ранее, скорость деструкции метильных групп на поверхности кремне-

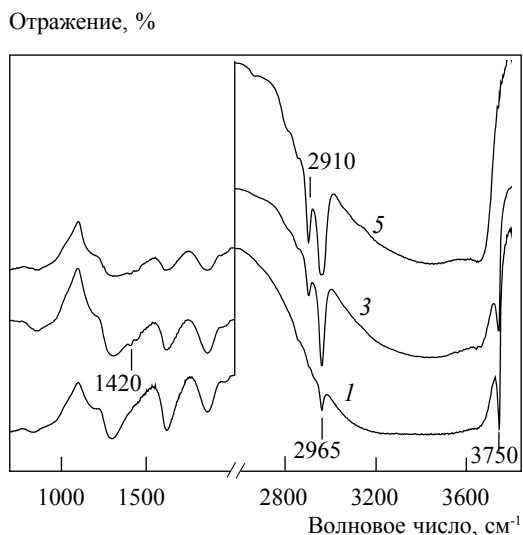


Рис. 2. ИК-спектры исходных образцов с различным заполнением поверхности: для образца 1 — $300 \text{ м}^2/\text{г}$ ($0,16 \text{ ммоль}/\text{г} \text{ CH}_3$); для образца 3 — $296 \text{ м}^2/\text{г}$ ($0,68 \text{ ммоль}/\text{г} \text{ CH}_3$) и для образца 5 — $240 \text{ м}^2/\text{г}$ ($1 \text{ ммоль}/\text{г} \text{ CH}_3$)

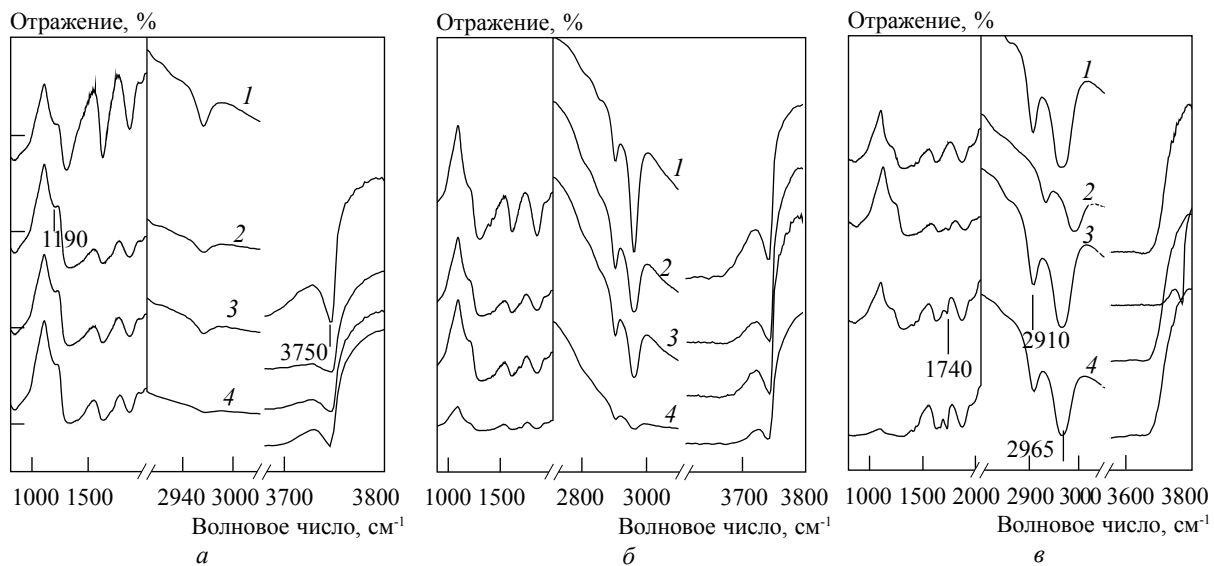


Рис. 3. Изменение ИК-спектров образцов 1 — а, 3 — б, 5 — в в процессе УФ+озон-обработки колебаний Si–O–Si (1190 см⁻¹). Нумерация спектров: исходный образец — (1); после обработки озоном при УФ-облучении в течение 1 ч. — (2), 3 ч. — (3) и 17 ч. — (4)

зема зависит от их концентрации. Это обнаруживается и в различных зависимостях интенсивности полос поглощения валентных колебаний Si–OH от времени обработки (рис. 4), определенной по отношению ко внутреннему стандарту, которым была выбрана интенсивность полосы объемных колебаний Si–O–Si (1190 см⁻¹).

Прежде всего следует отметить их подобие, которое определяется первоначальным возрастанием интенсивности, последующим ее существенным уменьшением и постепенным увеличением, заметными как тенденция для образцов 1 и 3 и ожидаемыми для образца 5. Первоначальное возрастание интенсивности можно связать с разрывом связей Si–CH₃, что подтверждается исчезновением после часа озонирования колебания Si–(CH₃)₃ (1255 см⁻¹) на рис. 3 (в) и некоторым первоначальным увеличением количества структур Si–OH. Последующее падение интенсивности указывает на уменьшение количества силанольных групп в результате взаимодействия с продуктами окисления метильных групп. Накопление последних связано с разрывами связи C–H и образованием карбоновых

кислот и альдегидов. Ввиду высокой активности •ОН-радикалов (и равной вероятности разрыва связей Si–CH₃ и C–H) их количество на

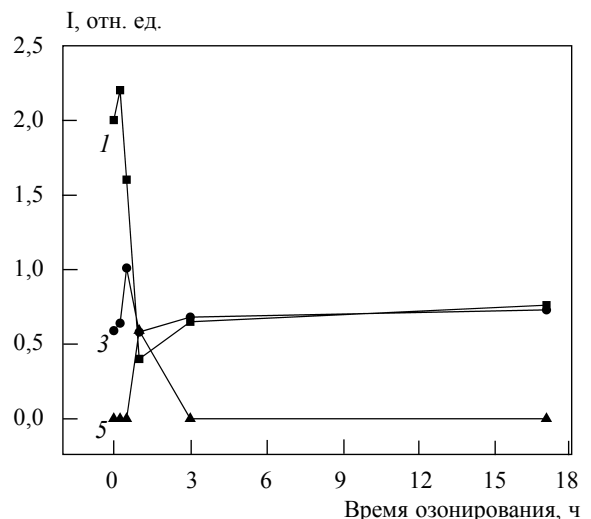


Рис. 4. Изменение отношения интенсивности полосы 3745 см⁻¹ валентных колебаний Si–OH к интенсивности внутреннего стандарта (полосы 1190 см⁻¹ объемных колебаний Si–O–Si) при обработке образцов 1, 3 и 5

этом этапе должно возрастать быстрее, чем количество вновь образуемых структур Si–OH. Продукты окисления метильных групп могут адсорбироваться как на Si–OH-группах свободной от модификатора поверхности кремнезема, так и на участках, где происходит их образование. С этим связано наблюдаемое падение интенсивности поглощения колебаний Si–OH. В дальнейшем после полной деструкции метильных групп должно произойти восстановление свойств нативной поверхности кремнезема [1]. Соответственно должен наблюдаться постепенный рост интенсивности полосы поглощения Si–OH. В условиях данного эксперимента это наблюдается как тенденция только для образцов с минимальным покрытием и максимальной скоростью деструкции.

Таким образом, из анализа экспериментальных данных следует, что скорость деструкции метильных групп на поверхности пирогенного кремнезема зависит как от их концентрации, так и от топографии поверхностного слоя, поскольку именно свободная гидратированная поверхность носителя может приводить к активации процессов образования гидроксильных радикалов — основных агентов окисления. Полная гидрофилизация образцов при фотоозонлизе наступает за 1,5, 8 и 10 часов в зависимости от количества модификатора (2,3, 3,6 и 4,2 мкмоль/м² соответственно). Сложность последовательных изменений свойств поверхности во время УФ-+озон-обработки объясняется различной эффективностью разрыва связей Si–C и C–H.

Дослідження хімічних перетворень у модифікувальному шарі при фотоозонолізі здійснювали на зразках пірогенних кремнеземів із різною кількістю хімічно закріп-

лених на поверхні метильних груп. Виявлені в цьому ряді розходження щодо швидкості гідрофілізації та зміни інтенсивності смуг поглинання валентних коливань Si–OH під час обробки відрізнялися від очікуваних. Зроблено висновок про залежність швидкості деструкції метильних груп на поверхні пирогенного кремнезему не тільки від концентрації, але й від способу розміщення їх — топографії.

Ключові слова: кремнезем, фотоозоноліз

Investigation of chemical transformations in the adsorbed layer of fumed silica with different number of methyl groups under condition of photoozonolysis was carried out. The noticed hydrophylyzation rates and the changes of intensity of Si–OH valent vibration absorption bands differed from expected ones. The conclusion was drawn about dependence of destruction rate of methyl groups in adsorbed layer of fumed silica not only on their number, but on their topography.

Key words: silica, photoozonolysis

1. Сиренко Е.Г., Прокопенко С.Л., Мищенко В.Н., Осипов В.В., Чуйко О.О. Фотохимическое модифицирование поверхности кремнезема полиорганосилоксанами в присутствии озона // Доповіді НАН України. — 2006. — № 10. — С. 153–157.
2. Moser A.E., Eckhardt C.J. A method for reliable measurement of relative frictional properties of different self-assembled monolayers using frictional force microscopy // Thin solid Film. — 2002. — 382, 1–2. — P. 202–213.
3. Зайцев Н. Комплексообразующие кремнеземы. Синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. — Х.: ФОЛИО, 1997. — 239 с.
4. Michel A.T., Usher C.R., Grassian V.H. Reactive uptake of ozone on mineral oxides and mineral dusts // Atmospheric Environment. — 2001. — 37. — P. 3201–3211.
5. Jianjun L., Akimasa K., Tsuyoshi N. Effective catalysts for decomposition of aqueous ozone // Applied Catalysis B: Environmental. — 2002. — 39. — P. 157–165.
6. Драго Р. Физические методы в неорганической химии. — М.: Мир, 1967. — 216 с.