

Е. О. Александрова, Б. К. Зуев, Р. В. Новичков, А. Ю. Оленин

Изучение механизма сорбции модификатора перфтордецилтриэтоксисилана на поверхности частиц диоксида кремния методом окситермографии

Представлены результаты модификации частиц диоксида кремния алкоксисилоном. Предложен новый метод оценки плотности поверхностной модификации на основе окситермографии, позволяющий определять количественное содержание модификатора на поверхности частиц диоксида кремния. Так, методом окситермографии изучен механизм сорбции модификатора перфтордецилтриэтоксисилана. Исследования подтверждают образование полимолекулярного слоя на поверхности частиц диоксида кремния и протекание в реакционной смеси двух процессов — агрегации молекул в растворе и хемосорбции молекул на поверхности частиц. Размер частиц и дисперсность контролировали методом динамического светорассеяния. Гидрофобность обработанных материалов характеризовали значением гистерезиса и краевого угла смачивания.

Ключевые слова: метод окситермографии, частицы диоксида кремния, модифицирование поверхности, модификатор перфтордецилтриэтоксисилан.

Об авторах

Зуев Борис Константинович — доктор технических наук, заведующий лабораторией сенсоров и определения газообразующих примесей Института геохимии и аналитической химии РАН им. В.И. Вернадского РАН, профессор Государственного университета «Дубна», сопредседатель Московского семинара по аналитической химии при НСАХ, член НСАХ, член редколлегии «Журнала аналитической химии».

Новичков Роман Владимирович — кандидат химических наук, доцент кафедры химии, новых технологий и материалов Государственного университета «Дубна», старший научный сотрудник Научно-исследовательского института прикладной акустики (НИИПА), научный руководитель, технолог компании ООО «Защитные покрытия», Наносервис, ОЭЗ.

Оленин Андрей Юрьевич — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник МГУ им. М.В. Ломоносова, сотрудник лаборатории сенсоров и определения газообразующих примесей Института геохимии и аналитической химии РАН им. В.И. Вернадского РАН.

Александрова Екатерина Олеговна — магистрант, инженер-исследователь лаборатории сенсоров и определения газообразующих примесей Института геохимии и аналитической химии РАН им. В.И. Вернадского РАН, лаборант кафедры химии, новых технологий и материалов Государственного университета «Дубна».

Состав и структура поверхностного слоя частиц диоксида кремния, содержащего ковалентно привитые соединения, существенным образом сказываются на физико-химических характеристиках материалов на их основе [8]. Ранее нами описаны процессы формирования наноструктур диоксида кремния и поверхностного слоя при их химическом модифицировании [5]. Метод окситермографии при этом является весьма перспективным в данном направлении, по-

скольку позволяет селективно определять органическое вещество в привитом слое даже при наличии неводных растворителей [1—4]. Основной целью данной работы являлось исследование процессов формирования поверхностных структур частиц диоксида кремния и их химического модифицирования с использованием метода окситермографии.

Экспериментальная часть

Реагенты и растворители. В работе использовались следующие реагенты и растворители: тетраэтоксисилан (Acros, 98%), 1Н,1Н,2Н,2Н — перфтордецилтриэтоксисилан (Acros, 98%), гексан (Экос-1, х.ч.), ам-

миачная вода (25%, Вектон, ч.д.а.), этанол (Экос-1, ч.д.а.).

Оборудование, используемое в работе. Распределение частиц по размерам контролировали методом динамического лазерного светорассеяния с использованием прибора *Malvern Zetasizer Nano ZS*.

Измерение краевых углов смачивания проводили на приборе *Easy Drop DSA20* на стеклах, обработанных зольем химически модифицированных частиц диоксида кремния.

Получение наночастиц диоксида кремния. Золь наночастиц диоксида кремния получали методом Штобера – Финка – Бона.

Дисперсность полученных систем определялась условиями протекания химических реакций и составом реакционной смеси.

Выделение и редиспергирование частиц золя диоксида кремния. Частицы диоксида кремния конечного золя центрифугировали при 14 000 об/мин (11 700 g) в течение 10 минут, отделяли от надосадочной жидкости и редиспергировали в тот же объем этанола. В дальнейшем полученный золь использовали без дополнительной обработки.

Химическое модифицирование частиц диоксида кремния. Химическое модифицирование поверхности частиц диоксида кремния проводили в тефлонированной посуде при постоянной температуре (60 °С) в течении трех суток. Очистку от прекурсоров осуществляли путем центрифугирования и дальнейшего редиспергирования в этиловый спирт.

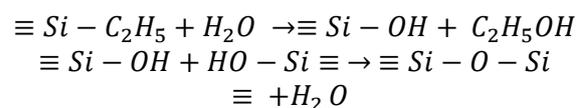
Определение хемосорбированного органического вещества методом окситермографии. Состав сорбционного слоя на поверхности частиц диоксида кремния анализировали методом окситермографии, описанным ранее [5].

Точную навеску твердого образца (~3 мг) вносили в лодочку, после чего ее перемещали в область программируемого нагрева для удаления легколетучих компонентов. После этого образец 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).

Результаты и их обсуждение

В основе метода Штобера – Финка – Бона, взятого в качестве базового для получения наночастиц диоксида кремния, лежат два типа химических превращений: гидролиз кремнийорганических соединений и конденсация его продуктов. В результате первой реакции формируются соединения, содержащие фрагмент Si – OH, а второй — Si – O – Si.



В результате формируется трехмерная сетка, состоящая из силоксановых элементарных ячеек. К данным системам могут быть применены подходы, разработанные для полимеров, получаемых путем поликонденсации [6; 7]. Единичная наночастица может быть представлена как макромолекула полимера. Распределения частиц по размерам и массе аналогичны соответствующим параметрам высокомолекулярных соединений. Так же, как и при описании высокомолекулярных соединений, кроме среднего размера частиц в качестве основной характеристики коллоида может быть введен индекс полидисперсности, определяемый как отношение значений максимумов распределений масс и числа частиц.

На средний размер наночастиц оказывают влияние кинетические факторы. Так, если константа скорости реакции гидролиза превышает константу скорости реакции конденсации, то в конечной дисперсии будут присутствовать более мелкие частицы с большим индексом полидисперсности и наоборот в случае медленного гидролиза и быстрой конденсации коллоид будет содержать крупные частицы с меньшим индексом полидисперсности.

Экспериментальные данные (табл. 1), полученные для образцов зольей диоксида кремния, показывают существенное влияние температуры на средний размер и индекс полидисперсности конечного продукта. С ростом температуры наблюдается уменьшение среднего размера частиц с одновременным увеличением индекса полидисперсности. Из этого может быть сделано заключе-

ние о том, что константа скорости реакции гидролиза изменяется существенно больше с температурой по отношению к константе скорости реакции конденсации. Для получения более мелких частиц, но с широким распределением предпочтительна более высокая температура и наоборот ее снижение способствует более крупным и монодисперсным частицам.

Таблица 1. Влияние температуры синтеза на средний размер и индекс полидисперсности наночастиц диоксида кремния

Температура синтеза, °С	Средний размер частиц, нм	Индекс полидисперсности
20	200	0,04
30	160	0,06
40	80	0,08
50	50	0,11

Необходимым условием для дальнейшего исследования свойств полученного материала, химического модифицирования поверхности, определения количественных характеристик хемосорбированного слоя органического вещества является очистка частиц диоксида кремния. Наиболее простым и технологичным способом для этого служит центрифугирование.

Первичные коллоиды, сформированные по методу Штобера – Финка – Бона, в дальнейшем подвергались процедуре доращивания согласно [9].

Данная процедура заключалась в добавлении к исходному золю тетраэтоксисилана и выдерживании реакционной массы при постоянной температуре в течение нескольких часов.

Таким образом получены частицы порядка 0,45, 0,41 и 0,37 мкм.

В процессе формирования золя в приповерхностном слое частиц возможно ускоренное протекание конденсации силанольных и алкокси-групп из-за отсутствия диффузных ограничений, что в свою очередь приводит к уплотнению поверхностной структуры.

Синтезированные образцы диоксида кремния в дальнейшем подвергались поверхностному химическому модифицированию с использованием перфтордецилтриэтоксисилана. Количество модификатора, вводимого в

реакционную массу, производилось из расчета 4.6—4.9 гидроксильных групп на nm^2 поверхности [8] при условии стехиометрии взаимодействия $\text{ОН}:\text{Силан}$ 1:1.

После завершения процесса модификации из реакционной массы периодически отбирали пробы, которые после центрифугирования и отмывки от органических компонентов подвергали исследованию методом окситермографии. Для определения содержания модификатора, хемосорбированного на поверхности диоксида кремния, была построена градуировочная зависимость площади пика потребления кислорода от концентрации модификатора в этаноле (рис. 1).

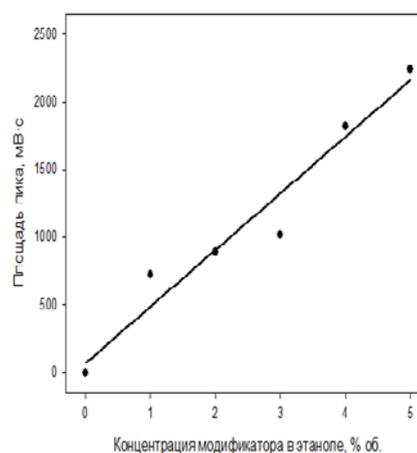


Рис. 1. Зависимость площади пика потребления кислорода от концентрации модификатора в этаноле

Конструкция экспериментальной установки позволяет до внесения образца в высокотемпературную область испарить растворитель. Количественные характеристики, полученные в дальнейшем, вычислены по поглощению кислорода, израсходованного только на окисление органического вещества модификатора. Аналогичная методика, примененная к образцам химически модифицированного диоксида кремния, позволяет определять органическое вещество, ковалентно связанное с поверхностью, в присутствии органического растворителя.

При окислении органического вещества, хемосорбированного на поверхности диоксида кремния, наблюдается два пика поглощения кислорода. Типичный вид окситермограммы такого рода образцов приведен на рис. 2.

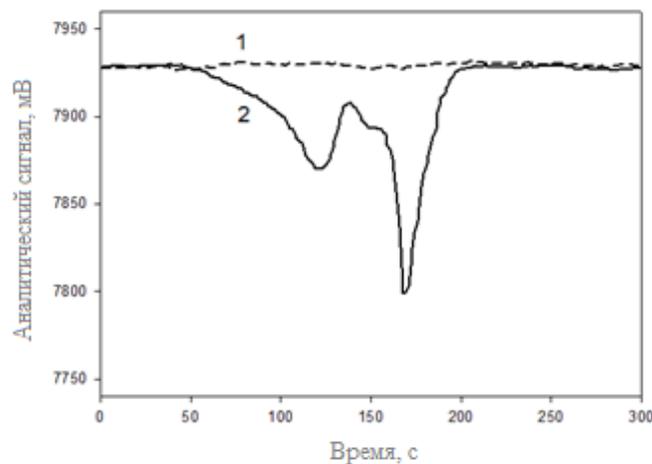


Рис. 2. Типичный вид окситермограмм фона (1) и химически модифицированных частиц диоксида кремния (2)

Первый пик ассоциируется с окислением вещества на поверхности частиц, непосредственно доступного кислороду, второй — с окислением модификатора, содержащегося во внутреннем объеме. Формирование второго пика может быть связано с деструкцией и окислением органического вещества, находящегося либо в порах частиц, либо под более плотными слоями частицы диоксида кремния, сформированными при доращивании.

На основании полученных методом окситермографии результатов анализа количества органического вещества на поверхности частиц диоксида кремния, взятых в различное время проведения реакции модификации, были получены кинетические кривые хемосорбции перфтордецилтриэтоксисилана на частицах диаметра 0,41 мкм и 0,45 мкм (рис. 3, кривые 1 и 2 соответственно), так же

в течение реакции проводили измерение ζ -потенциала частиц диаметром 0,45 мкм (рис. 4, кривая 2). Ход кривой ζ -потенциала от времени (рис. 4, кривая 2) совпадает с изменением на кинетической кривой сорбции (рис. 4, кривая 1), что подтверждает предположение о конденсации модификатора в объеме раствора с последующей сорбцией на поверхности с образованием рыхлых адсорбционных слоев.

Исследование полученных кривых показало ступенчатый характер зависимости, обусловленный постепенным заполнением адсорбционного слоя и процессами конденсации модификатора, протекающими в объеме раствора. Как видно из полученных зависимостей, локальное равновесие наступает через 50 часов после начала процесса конденсации.

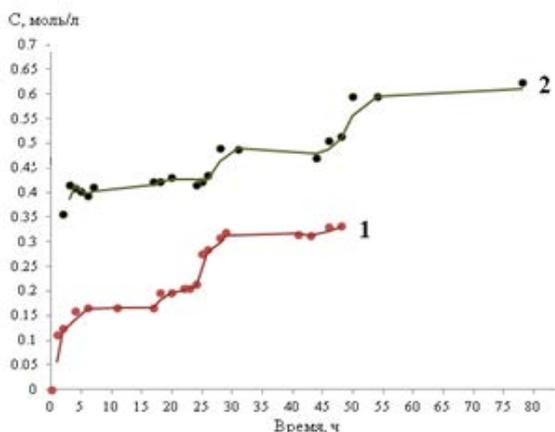


Рис. 3. Кинетические кривые хемосорбции модификатора на частицах диаметром 0,41 мкм (1) и 0,45 мкм

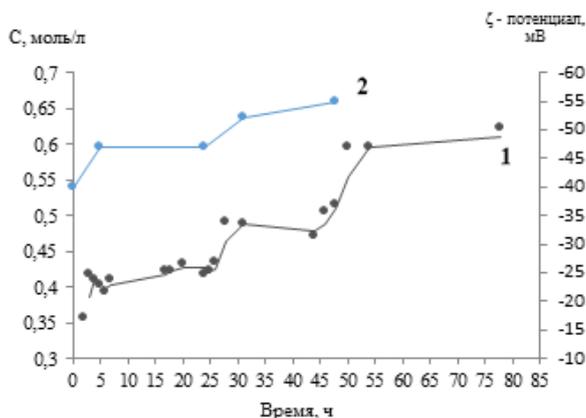


Рис. 4. Кинетические кривые хемосорбции модификатора на частицах диаметром 0,45 мкм (1) и изменение ζ-потенциала данных частиц (2)

Так, количество кислорода, израсходованного на окисление органического вещества модификатора, изменяется от времени реакции ступенчато. Первой ступени соответствует органическое вещество, содержащееся во внешнем, наиболее доступном слое частицы. Доля этого органического вещества составляет примерно 60—65% от общего количества. Для преодоления более плотных поверхностных слоев доразщивания модификатору необходимо определенное время, порядка 20—25 часов. Кроме того, уплотненный слой доразщивания обеднен силанольными группами, способными к химической реакции с модификатором. Данное

обстоятельство должно способствовать формированию ступенчатого характера и подтверждается литературными данными [10].

Достижение локального равновесия химической реакции модификации наступает по истечении 50 часов. Данное время было выбрано для получения модифицированных частиц при изучении изотермы сорбции. По результатам экспериментальной работы получена изотерма сорбции перфтордецилтриэтоксисилана на поверхности частиц диоксида кремния диаметром 0,37 мкм при τ , равном 50 ч (рис. 5).

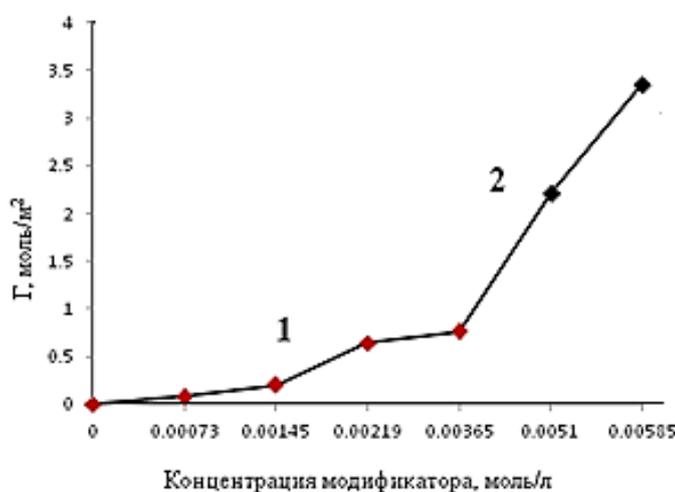


Рис. 5. Изотерма сорбции модификатора перфторцедилтриэтоксисилана на поверхности частиц диоксида кремния, $\tau = 50$ ч

Представленную зависимость условно можно разделить на две области. Для первой области изотермы сорбции характерно преобладание процесса адсорбции над агрегацией молекул модификатора в объеме раствора (рис. 5, область 1).

С увеличением количества модификатора во второй области изотермы (рис. 5, область 2) преобладает образование ассоциатов молекул модификатора в объеме раствора.

Данный переход наблюдается при минимуме значения ζ -потенциала, что свиде-

тельствует о начале образования рыхлого полислоя при концентрации адсорбата $3,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л (рис. 6). Образующийся рыхлый полислой в силу стерических взаимодействий имеет в своей структуре не скомпенсированные силанольные группы, способные при диссоциации вносить дополнительный отрицательный заряд. Поэтому при увеличении толщины данного слоя растет величина ζ -потенциала (рис. 6, кривая 1).

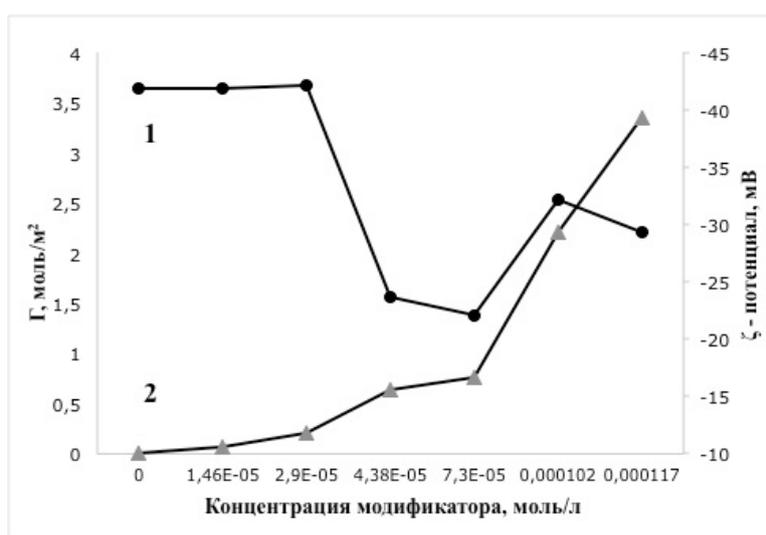


Рис. 6. Изменение ζ -потенциала (1) и изотерма сорбции модификатора (2)

На рис. 7 кривая 1 характеризует зависимость изменения размера частиц от концентрации вводимого модификатора. Данная кривая имеет аналогичную описанной выше точку излома при концентрации модификатора $3,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Наличие данной точки подтверждает высказанное ранее предположение об изменении характера сорбции перфтордецилтриэтоксисилана, что является причиной агрегации модифицированных частиц. Так, из кривой 1 видно увеличение размеров частиц дисперсной фазы от 0,37 до 1,8 мкм.

Таким образом, экспериментальные данные, а именно увеличение размера частиц и изменение ζ -потенциала, подтверждают протекание в реакционной смеси двух процессов — агрегации молекул в растворе и хемосорбции молекул на поверхности частиц. С увеличением количества вводимого модификатора в реакционную смесь лимитирующей стадией процесса модификации является агрегация молекул перфтордецилтриэтоксисилана с дальнейшей адсорбцией агрегатов на поверхности частиц диоксида кремния и снижением их устойчивости.

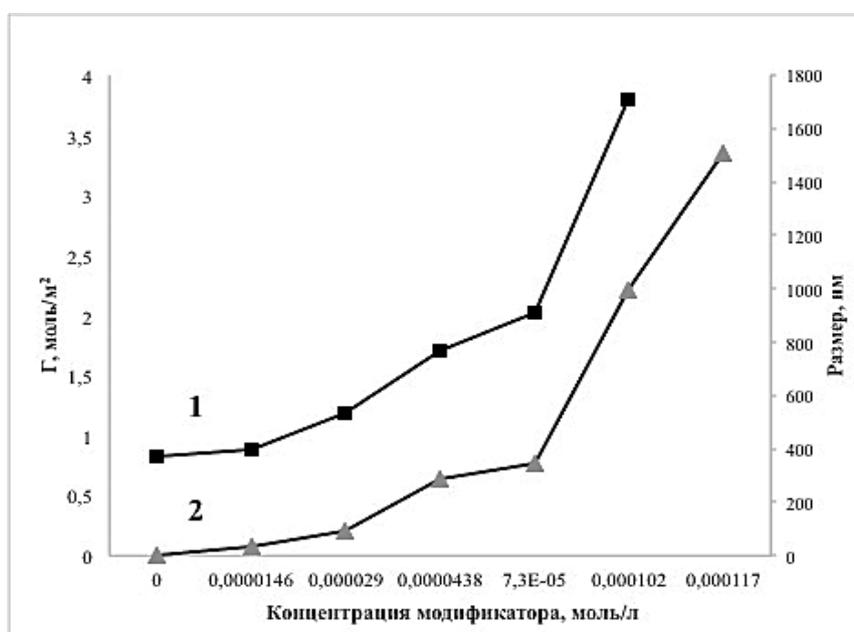


Рис. 7. Изменение размера частиц в золе (1) и изотерма сорбции модификатора (2)

Метод окситермографии может быть использован в качестве эффективного инструмента контроля процессов формирования хемосорбированного слоя органического вещества на поверхности окисных подложек.

Библиографический список

1. Зуев Б.К. Способ окситермографии // Пат. РФ № 2411509 дата приор. 15.01.2010.
2. Зуев, Б. К. Экспрессное определение химического потребления кислорода в воде с использованием высокотемпературных твердоэлектродных ячеек / Б.К. Зуев [и др.] // Журнал

аналитической химии. – 2004. – Т. 59, № 2. – С. 185–189.

3. Зуев, Б. К. Окситермография – новый метод определения органического вещества в природных объектах / Б.К. Зуев, С.В Моржухина // Вестн. Мос. гос. обл. ун-та. Сер. Естест. наук. – 2009. – № 4. – С. 47–52.

4. Зуев Б.К., Моржухина С.В., Филоненко В.Г. Устройство для определения содержания органических веществ в жидких и твердых образцах // Пат. на пол. мод. РФ № 84566 дата приор. 12.03.2009.

5. Зуев, Б. К. Получение и исследование состава поверхностного слоя химически модифицированных наночастиц диоксида кремния / Б.К.Зуев [и др.] // Рос. нанотехнол. – 2015. – Т. 10, № 1–2. – С. 49–54.

6. Коршак, В. В. Неавновесная поликонденсация / В.В. Коршак, С.В. Виноградова. – Москва : Наука, 1972. – 690 с.
7. Коршак, В. В. Равновесная поликонденсация / В.В. Коршак, С.В. Виноградова. – Москва : Наука, 1968. – 445 с.
8. Лисичкин, Г. В. Химия привитых поверхностных соединений / Г.В. Лисичкин. – Москва : Физматлит, 2003. – 592 с.
9. Масалов, В. М. Коллоидные частицы диоксида кремния для формирования опалоподобных структур / В.М. Масалов, Н.С. Сухина, Г.А. Емельченко // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53, № 6. – С. 1072–1076.
10. Vrancken K.C., Van Der Voort P., Possemiers K., Grobet P., Vansant E.F. // Chemically Modified Surfaces. The Royal Soc. of Chem. — Cambridge, UK, 1994. — P. 46.

Поступила в редакцию
15.08.2016