

Л.В. Носач, С.П. Воронін

Адсорбційне модифікування високодисперсного кремнезему нелеткими органічними сполуками в умовах газового дисперсійного середовища

Інституті хімії поверхні НАН України 03164, Київ, вул. Генерала Наумова, 17 тел. 422-96-27, E-mail: evoronin@bigmir.net

Досліджено адсорбційне модифікування високодисперсного кремнезему полімерами та нелеткими органічними сполуками в умовах газового дисперсійного середовища. Показано, що такий метод є більш ефективним ніж рідкофазний метод імпрегнації. Виявлено, що визначальним фактором, який обумовлює процес модифікування дослідженими сполуками, є сольватація молекул модифікатора.

Ключові слова: високодисперсний кремнезем, біологічно-активні сполуки, адсорбційне модифікування, агрегування, імпрегнація, сольватація, ІЧ-спектроскопія.

Стаття поступила до редакції 19.04.2006; прийнята до друку 15.06.2006.

Вступ

На сьогоднішній день високодисперсний кремнезем використовується як вихідна речовина для виготовлення медичних препаратів сорбційно-детоксикаційної дії. Імобілізація його поверхні біологічно-активних сполук (БАС) надає можливість створювати комбіновані препарати із заданими фізико-хімічними та фармакологічними характеристиками [1].

Одним з простих і ефективних методів іммобілізації БАС є адсорбційне модифікування. Воно полягає в тому, що поверхню кремнезему покривають шаром речовини, яка міцно утримується за рахунок адсорбційних сил, у першу чергу водневих зв'язків [2]. За агрегатним станом дисперсійного середовища, в якому вони проводяться, способи адсорбційного модифікування кремнезему поділяються на рідкофазні і газофазні.

Рідкофазний спосіб є універсальним і дозволяє проводити модифікування кремнезему практично будь-якими сполуками. Однак він має і ряд істотних недоліків, в основному технологічного та екологічного характеру. Після рідкофазного модифікування високодисперсний кремнезем також істотно змінює свої деякі початкові властивості, що інколи буває неприйнятним.

Більш прогресивним є газофазний метод модифікування дисперсних оксидів. Основною вимогою до модифікаторів, яка і обмежує більш широке використання газофазного способу, є їх

леткість, що не завжди має місце, особливо у випадку БАС і-полімерів.

Вирішення проблеми модифікування високодисперсного кремнезему нелеткими органічними сполуками при відсутності рідкої фази є актуальним як з наукової, так і з практичної точок зору. Тому метою роботи було дослідження взаємодії ряду полімерів і БАС з поверхнею високодисперсного кремнезему та розробка методів його модифікування в умовах газового дисперсійного середовища.

I. Методика експерименту

Як сорбент було використано високодисперсний кремнезем з величиною питомої поверхні 230 м²/г. Досліджуваний кремнезем складається з частинок сферичної форми діаметром приблизно 12 нм, на поверхні яких містяться поодинокі ізольовані гідроксильні групи ≡Si-OH (силанольні групи); гідроксильні групи, зв'язані взаємним водневим зв'язком у різних комбінаціях, а також молекулярна вода в різноманітних формах – від координаційно зв'язаної до фізично сорбованої [3]. Концентрація силанольних груп на поверхні використовуваного кремнезему становить 0,60 ммоль/г.

Як модифікатори були використані представники різних класів органічних сполук, які відрізняються молекулярною масою та розмірами, просторовою будовою та природою функціональних груп і широко застосовуються у фармацевтичній хімії, фармації та медицині [4]: полімери – полівінілпіролідон (ПВП,

M=12000), полістирол (ПС, M=40000), поліоксіетилен (ПОЕ, M=20000), вазелінове масло (C₁₆-C₁₈); карбонові кислоти – 2-(4-ізобутилфеніл)пропіонова кислота (ібупрофен); біс-четвертинні амонієві сполуки – етилен-1,2-біс-(N-диметил-карбдецил-оксиметил)-амонія дихлорид (етоній), 1,10-декаметилен-біс-[N-диметил-(карбмент-оксиметил)-амоній] дихлорид (декаметоксин); поліфеноли – 4-диметиламіно-1,4,4а,5,5а,6,11,12а-октагідро-3,6,10,12,12а-пентагідрокси-6-метил-1,11-діоксо-2-нафтаценкарбоксамід (тетрациклін); сахариди та поліолі – глюкоза, маніт, сорбіт, галактоза, лактоза, крохмаль, гліцерин.

Модифікування високодисперсного кремнезему нелеткими органічними сполуками в умовах газового дисперсійного середовища проводили у реакторі інтенсивного перемішування (РІП), який являє собою скляну колбу ємністю 0,5-1 л і має лопасну мішалку. Число обертів мішалки можна плавно регулювати від 0 до 1000 хв⁻¹.

Модифікування проводили таким чином. В реактор послідовно завантажували кремнезем, наважку модифікатора і вмикали мішалку. При досягненні 300-500 об/хв. суміш переходила у псевдозріджений стан. Потім поступово в реактор зі швидкістю 1-2 краплі за секунду додавали розчинник – воду, етиловий спирт, їх суміш (50:50 % об.) або гексан. Кількість речовини становила 50 або 100 % мас. від вмісту кремнезему, який при цьому залишався сипучим внаслідок своєї високої маслоємності (400 % [5]), тобто здатності поглинати рідину без втрати сипучості.

Час модифікування становив від 1-2 до 10 год. залежно від природи модифікатора. Для дослідження залежності ступеня модифікування кремнезему від часу в процесі експерименту відбирались проби через 1-2 год. Модифікований кремнезем вивантажували і прогрівали в сушильній шафі при 80 °С протягом 2 год. для видалення залишкових молекул розчинника.

Крім того, для порівняння було використано рідкофазний спосіб модифікування кремнезему шляхом імпрегнації (просочування). Для цього у 10%-ну суспензію кремнезему додавали наважку модифікатора, витримували 2 години, а потім висушували на повітрі, подрібнювали та прогрівали в сушильній шафі при 80 °С.

Спектральні дослідження проводилися на спектрометрі з Фур'є-перетворенням "Термо-Ніколет" (Nicolet Instrument Corporation, США). Зразки досліджуваних кремнеземів пресували в пластинки розміром 8×28 мм та масою 20±0,5 мг у спеціальній пресформі.

II. Результати та обговорення

Оскільки головні сорбційні центри високодисперсного кремнезему – вільні силанольні групи – статистично рівномірно розташовані на поверхні первинних частинок і проявляються в ІЧ-

спектрах у вигляді вузької інтенсивної смуги 3750 см⁻¹ [2,3], то ступінь їх збурення внаслідок взаємодії з адсорбованими молекулами характеризує ступінь покриття поверхні і може бути розрахованим із співвідношень оптичних густин смуги 3750 см⁻¹ до і після адсорбції (відповідно D₀ і D) за формулою [6]: $\Theta = 1 - D/D_0$, де D = lg I₀/I; а I₀ і I – інтенсивності ІЧ-випромінювання відповідно "базової лінії" та в максимумі смуги 3750 см⁻¹.

Оскільки модифікування – це цілеспрямована заміна одних активних центрів поверхні на інші, то для цього достатньо нанести моношарове покриття модифікатора, що у нашому випадку для низькомолекулярних сполук дорівнює вмісту силанольних груп – 0,6 ммоль/г, а для полімерів становить 180-200 мг/г (розраховано з ізомерм адсорбції [6]). По мірі збільшення концентрації модифікатора на поверхні кремнезему в ІЧ-спектрах спостерігається поступове зниження інтенсивності смуги поглинання вільних силанольних груп 3750 см⁻¹ внаслідок їх збурення і зсуву у область більш низьких частот і поява власних смуг поглинання, головним чином у областях 2800-3000 та 1300-1800 см⁻¹ (рис. 1).

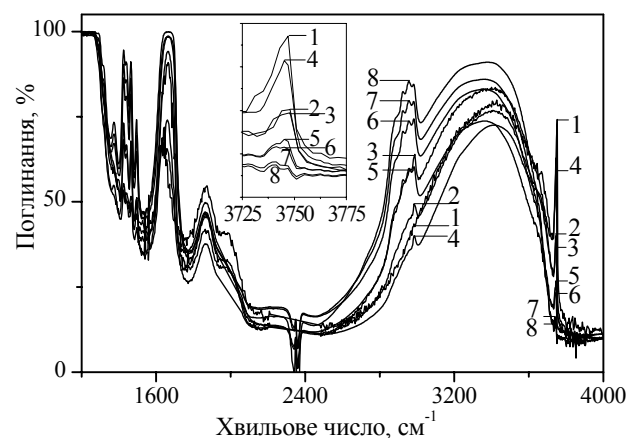


Рис. 1. ІЧ-спектри високодисперсного кремнезему, модифікованого полівінілпіролідом у РІП ($\tau=6$ год). Вміст ПВП: 0 (1), 25 (2), 50 (3), 75 (4), 100 (5), 125 (6), 150 (7) і 175 мг/г (8).

Ступінь покриття поверхні кремнезему при однаковому вмісті модифікатора можна вважати критерієм ефективності методів модифікування при їх порівнянні. З даних, наведених у табл. 1, видно, що метод імпрегнації дає змогу одержати моношарове покриття у випадку високомолекулярних сполук (ПВП, ПОЕ) або таких, що характеризуються слабкою міжмолекулярною взаємодією (ібупрофен, етоній, декаметоксин) у конденсованому стані. Для низькомолекулярних сполук, які утворюють між собою багатоцентрові водневі зв'язки (поліолі, моно- та олігосахариди), при вмісті 0,6 ммоль/г ступінь покриття поверхні складає у середньому лише 30-40 %. Тобто частина таких молекул взаємодіє не з силанольними групами поверхні, а з уже адсорбованими молекулами з утворенням поверхневих кластерів.

Таблиця 1

Залежність ступеня покриття поверхні кремнезему (θ) від способу модифікування.

Речовина	α		θ	
	мг/г	ммоль/г	Імпрегнація	РІП
ПВП	200		1	1
ПОЕ	200		1	1
Вазелінове масло	200		-	0,94
Ібупрофен		0,60	1	-
Етоній		0,30	1	1
Декаметоксин		0,35	1	1
Тетрациклін		0,60	0,80	0,85
Глюкоза		0,60	0,58	0,90
Маніт		0,60	0,29	0,90
Сорбіт		0,60	0,34	0,85
Галактоза		0,60	0,37	0,90
Лактоза		0,60	0,33	0,90
Крохмаль	300		0,95	0,75
Гліцерин		0,60	-	1

Модифікування в РІП виявилось значно ефективнішим. Покриття поверхні кремнезему полімерами як і у випадку імпрегнації було повним, а сахарами та поліолами значення θ зросло щонайменше вдвічі і досягло 0,85-0,9.

При рідкофазному модифікуванні розчинник

виконує одночасно дві функції: 1) сольватуючого агенту, внаслідок чого відбувається значне ослаблення взаємодій між молекулами та їх перехід у розчин; 2) роль транспортного середовища. Це створює сприятливі умови для адсорбційної взаємодії на поверхні кремнезему, що і забезпечує утворення моношарового покриття у випадку модифікаторів, молекули яких міцно сорбуються. Видалення розчинника при модифікуванні методом імпрегнації призводить до поступового зростання концентрації модифікатора у розчині і збільшення величини адсорбції. Молекули, які утворюють між собою численні зв'язки (наприклад, моносахариди), можуть сорбуватися з концентрованих розчинів, як індивідуально, так і у вигляді асоціатів. Це супроводжується виникненням на поверхні кремнезему кластерів і меншою ніж при утворенні моношарового покриття ефективністю модифікування.

При модифікуванні кремнезему в РІП молекули розчинника виконують тільки роль сольватаційних агентів, які ослаблюють міжмолекулярні взаємодії у модифікаторі, що знаходиться у конденсованому стані. Контакт молекул модифікатора з поверхнею наночастинок кремнезему у цьому випадку відбувається за рахунок їх безперервного зіткнення у процесі інтенсивного перемішування. Як відомо [7], наночастинок кремнезему здатні агрегуватися з утворенням вторинних структур різної будови

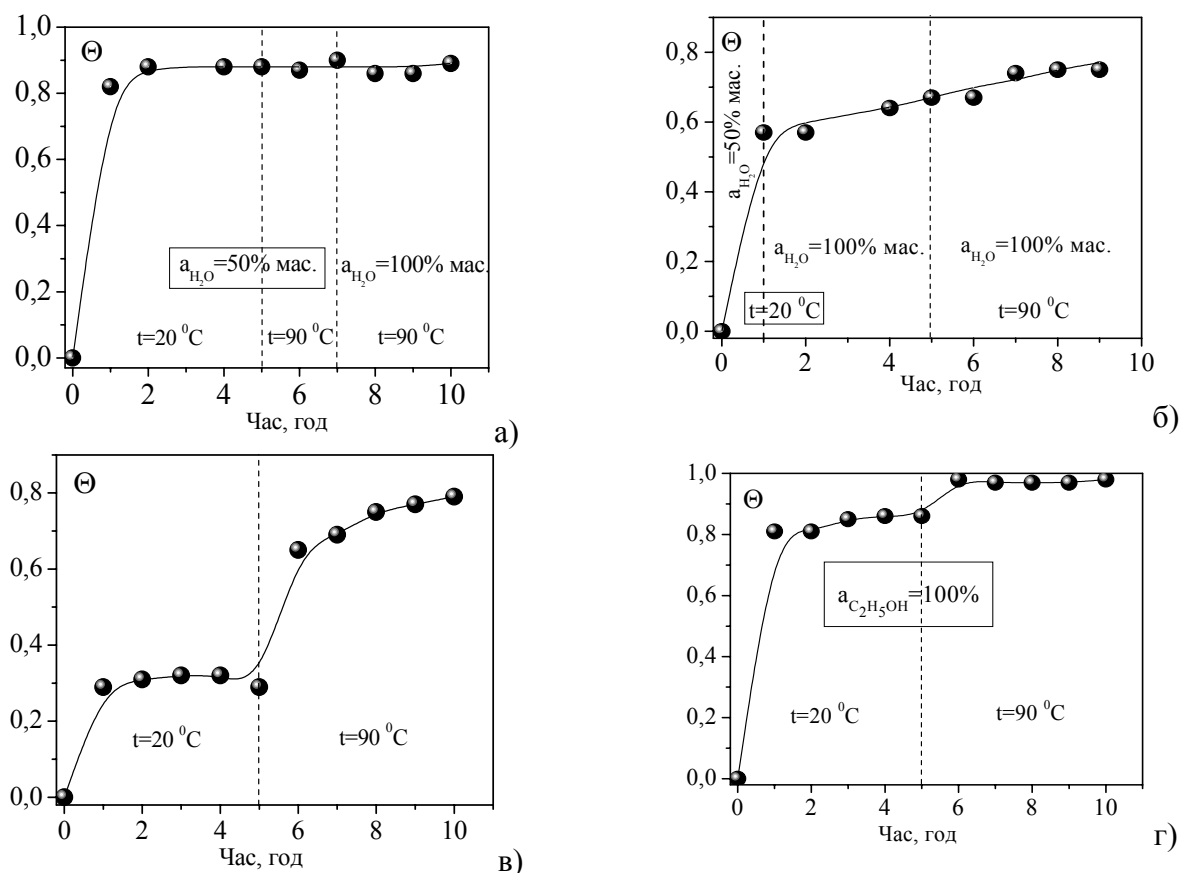


Рис. 2. Залежність ступеня збурення вільних силанольних груп глюкозою (а), крохмалем (б) та гліцерином (в, г) від часу і умов модифікування у РІП.

(агрегати, агломерати тощо), які при механічному навантаженні легко руйнуються [8], тому при інтенсивному перемішуванні виникає динамічна рівновага між процесами агрегації та дезагрегації, що забезпечує доступність поверхні кожної наночастинки для взаємодії з молекулами модифікатора. Рушійною силою переходу сольватованих молекул модифікаторів із конденсованого стану у поверхневий шар виступає енергія адсорбційної взаємодії.

Слід зазначити, що послаблення міжмолекулярних взаємодій у модифікаторі можна досягти також за рахунок нагрівання. Але з аналізу даних, наведених на рис. 2, випливає, що підвищення температури є значно менш ефективним фактором ніж сольватація. У випадку глюкози підвищення температури з 20 до 90 °С ніяк не впливає на ступінь покриття поверхні (рис. 2, а), а для крохмалю цей показник зростає з 0,75 всього до 0,85 (рис. 2, б).

У випадку модифікування гліцерином вплив температурного та сольватаційного факторів виявився практично однаковим. Виявилось, що вже після інтенсивного перемішування у РПІ при кімнатній температурі в умовах відсутності розчинника ступінь покриття поверхні склав 0,3. Нагрівання суміші до 90 °С призвело до значного

зростання ступеня модифікування, який досягнув значення 0,8 (рис. 2, в).

При перемішуванні суміші кремнезем-гліцерин у атмосфері розчинника уже при кімнатній температурі ступінь покриття поверхні склав 0,85, а після нагрівання при 90 °С досягнув значення 0,98 (рис. 2, г).

Висновки

Таким чином, наведені результати свідчать про те, що метод адсорбційного модифікування високодисперсного кремнезему полімерами та нелеткими органічними сполуками в умовах газового дисперсійного середовища при інтенсивному перемішуванні є значно ефективнішим ніж рідкофазний метод імпрегнації. Виявлено, що визначальним фактором, який обумовлює процес модифікування високодисперсного кремнезему дослідженими сполуками, є сольватація молекул модифікатора.

Носач Л.В. – мол.наук.співробітник;

Воронін Е.П. – канд.хім.наук, ст.наук.співр.

- [1] А.А. Чуйко. *Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния*. Наукова думка, К. 416 с. (2003).
- [2] А.В. Киселёв. *Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии*. Высшая школа, М. 360 с. (1986).
- [3] А.А. Чуйко. *Химия поверхности кремнезёма*: В 2 ч. УкрИНТЭИ, К. 1236 с. (2001).
- [4] М.Д. Машковский. *Лекарственные средства*: В 2 т. Торсинг, Харьков. 1152 с. (1997).
- [5] Н.Н. Мельников, К.В. Новожилов, Т.Н. Пылова. *Химические средства защиты растений (пестициды)*. Справочник. Химия, М. 288 с. (1980).
- [6] Н.В. Гузенко, Е.М. Пахлов, Н.А. Липковская, Е.Ф. Воронин. Адсорбционное модифицирование высокодисперсного кремнезёма поливинилпирролидоном // *Журн. прикл. химии*, **74**(12), сс. 1957-1961 (2001).
- [7] H. Bartel. Surface interaction of dimethylsioxy group–modified fumed silica // *Coll.Surf. A.*, **101**, pp. 217-226 (1987).
- [8] Н.В. Гузенко, Е.Ф. Воронин, В.М. Гунько, Р. Лебода, В. Януш. Дослідження водних дисперсій пірогенного кремнезему методом лазерної кореляційної спектроскопії // *Зб. наук. праць "Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології"*. **1**(2), сс. 669-680 (2003).

L.V. Nosach and E.F. Voronin

Adsorption Modification of High-disperse Silica with Non-volatile Organic Compounds in the Gaseous Dispersion Medium

Institute of Surface Chemistry, 17 General Naumov Street, 03164 Kiev, Ukraine, tel.: 422-96-27, E-mail: e.voronin@bigmir.net

An adsorption modification has been examined of high disperse silica with polymers and non-volatile organic compounds in a gaseous dispersion medium. This method has been shown to be more effective one than that of liquid phase impregnation. The solvation of modifier molecules has been found to be the main factor governing the process of modifying high disperse silica with polymers and bioactive compounds.