

О.Ю. Наджафова, М.В. Дроздова, И.В. Чурилова

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ОКСИДА КРЕМНИЯ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Спектрофотометрическим методом с использованием катионного красителя родамина 6Ж (Р6Ж) изучены сорбционные характеристики композитных пленок на основе оксида кремния и органических полимеров — полистиролсульфокислоты (ПССК), поливинилсульфокислоты (ПВСК) или нафiona, полученных по золь–гель технологии в присутствии катионного (цетилтриметиламмоний бромида) или неионогенных (Triton X-100 или Tween 20) поверхностно-активных веществ в качестве темплатов. Наилучшими сорбционными характеристиками по Р6Ж обладает пленка, содержащая ПВСК, полученная в присутствии 0,025–0,035 моль/л Tween 20. Максимальная емкость такой пленки по монослою Р6Ж составляет (1.1 ± 0.2) мкмоль/г.

Низкотемпературная золь–гель технология является перспективным методом получения модифицированных сорбентов на основе оксида кремния с целью их дальнейшего применения в аналитической практике [1–4]. В последнее время синтез сорбентов осуществляют в присутствии специально введенных целевых молекул–темплатов, что приводит к получению более химически и механически стабильного конечного продукта с упорядоченной структурой и большим объемом пор. Наиболее распространенными молекулами–темплатами могут быть катионные и неионогенные поверхностно-активные вещества (кПАВ и нПАВ) при их содержании на уровне ККМ в растворе золя оксида силиция [5, 6]. Удаление ПАВ из конечного продукта позволяет получить сорбенты с размерами пор, коррелирующими с размерами мицелл–темплатов, что дает возможность получать сорбенты с заданными химико-аналитическими характеристиками [6]. Наиболее широко среди катионных поверхностно-активных веществ в настоящее время используются бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ), додецилтриметиламмоний хлорид (ДТАХ) и хлорид цетилпиридиния (ЦПХ) [1, 7–11]. Для получения оксида силиция, модифицированного органическими молекулами, перспективно также применение нПАВ, поскольку после завершения синтеза темплат нПАВ легче удалить вымыванием органическими растворителями, тогда как для удаления кПАВ в большинстве случаев применяют выжигание, что мало приемлемо для сорбентов, модифицированных термически нестабильными соединениями — белками, органическими полимерами и т.д. [12]. Среди нПАВ наиболее часто используют Pluronic P123, а также молекулы полиоксиэтилированных эфиров алкилфенолов, в частности, Triton X-100 [13, 14], имеющих линейную структуру. Более перспекти-

вными в использовании могут быть ПАВ семейства Tween, которые менее токсичны, чем Triton X-100 и имеют более разветвленную структуру молекул, что в свою очередь приводит к образованию мицелл большего размера, а, следовательно, и большей пористости сорбента. Ранее в работах детально исследовалось влияние ПАВ, в частности ЦТАБ и Triton X-100, на структуру и пористость ксерогелей, а также пленочных покрытий и была отмечена перспективность их применения в полупроводниковой технике и в качестве нанокompозитных каталитических слоев [6, 13, 15]. Возможности дальнейшего применения синтезированных таким образом сорбентов в аналитической практике, в частности, в качестве чувствительных элементов оптических сенсоров в литературе изучались недостаточно.

Золь–гель технология позволяет получать покрытия в виде пленок с требуемыми электрическими, оптическими, химическими и другими свойствами. Введение в пленку органических полимеров, имеющих в своем составе ионообменные группы, дает возможность получать композитные покрытия с ионообменными свойствами. Это позволяет модифицировать поверхность пленки органическими аналитическими реагентами противоположного заряда для дальнейшего использования в анализе как активных покрытий различных типов электрохимических и оптических сенсоров [4, 14]. В качестве модификаторов–катионообменников перспективно использование органических полиэлектролитов (ПЭ) — поливинилсульфокислоты (ПВСК), полистиролсульфокислоты (ПССК) и нафiona [16–18]. Для исследования катионообменных свойств упомянутых композитных покрытий в качестве спектрофотометрической метки могут быть использованы основные красители, а именно родамин 6Ж (Р6Ж), применяемый в фотомет-

рическом и люминесцентном методах анализа, в частности для определения иодатов [19]. Благодаря особенностям структуры молекулы Р6Ж в меньшей степени сорбируются поверхностью немодифицированного оксида кремния по сравнению с другими основными красителями, такими как кристаллический фиолетовый, фуксин, родамин С. Полученные композитные покрытия после сорбции упомянутого выше красителя Р6Ж в дальнейшем могут быть использованы также для твердофазно-спектрофотометрического определения иодатов в растворах.

Цель данной работы — исследование влияния природы и концентрации ПАВ на сорбционные свойства композитных покрытий на основе оксида кремния и органического катионообменника, синтезированных по золь-гель технологии, на примере сорбции красителя Р6Ж. В качестве катионообменников были исследованы ПВСК, ПССК и нафион; как кПАВ использовали растворы ЦТАБ, как нПАВ — Triton X-100, Tween 20 и Tween 80.

В работе использовали бидистиллированную воду, тетраэтоксисилан (ТЭОС) фирмы Aldrich; 4%-й раствор ПВСК, 7,5%-й раствор ПССК, 5%-й раствор нафиона, Triton X-100, ЦТАБ фирмы Sigma, Tween 20, Tween 80 фирмы Merk; $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствор красителя Р6Ж (х.ч.); стекла покровные для микроскопов 24×24 мм.

Спектры поглощения и пропускания растворов и композитных покрытий измеряли с помощью спектрофотометра СФ-46, оптическую плотность — фотоэлектроколориметром КФК-2МП, рН растворов — на иономере И-130.

Золь-гель синтез проводили согласно работе [20], используя кислотный гидролиз ТЭОС в отсутствие и в присутствии ПАВ, которые вводили на начальной стадии золеобразования в концентрации от $1 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. После получения гомогенных растворов золи объемом 10 мкл наносили на стекла с помощью микропипетки с дозатором. Стекла сушили на воздухе в течение суток. На поверхности образовывались прозрачные пленки — полученные без ПАВ (СГ), в присутствии Triton X-100 (СГ1), Tween 20 (СГ2) или ЦТАБ (СГ3). Для синтеза аналогичных пленок, модифицированных ПЭ, исходные золи смешивали с водными растворами соответствующих органических полимеров различной концентрации в соотношении золь : раствор катионообменника = 1:1 (об.) и далее поступали, как описано выше. Толщину полученных покрытий определяли методом оптической интерференции по спектрам про-

пускания пленок в диапазоне 900—1100 нм [21].

Емкость композитных пленок определяли по сорбции протонов методом потенциометрического титрования, как описано в работе [14].

Стекла с нанесенными пленками предварительно вымачивали в 10 мл смеси $C_2H_5OH:H_2O$ (7:3) по методике [12] для удаления темплата ПАВ и несвязавшегося ПЭ.

Для оценки сорбции Р6Ж полученными пленками в стакан емкостью 50 мл помещали 15 мл раствора красителя соответствующей концентрации, опускали в него стекло с нанесенной пленкой на 5—30 мин. Затем стекло вынимали, промывали бидистиллированной водой и измеряли его оптическую плотность при 540 нм. В качестве сравнения использовали стекло, полученное в аналогичных условиях, но не контактировавшее с раствором красителя.

Все синтезированные пленки прочно удерживались на поверхности стекол, не разрушались при контакте с водными растворами изученных неорганических и органических ионов, а также были прозрачны в видимой области спектра, что давало возможность непосредственно измерять их оптическую плотность. Толщина пленок, полученных в отсутствие и присутствии полиэлектролитов составляла (15 ± 3) мкм.

Поскольку пленка в своем составе содержит катионообменник, были изучены ионообменные свойства полученного композитного покрытия на примере сорбции Р6Ж.

На рис. 1 показаны спектры поглощения водного раствора Р6Ж в отсутствие и в присутствии

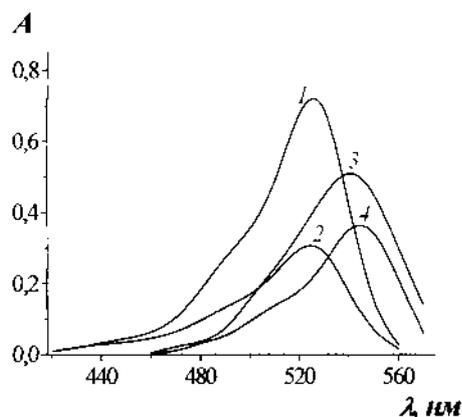


Рис. 1. Спектры поглощения водного раствора Р6Ж в отсутствие (1) и в присутствии (2) ПВСК, а также композитных покрытий СГ2-ПВСК (3) и СГ2 (4) после контакта с раствором красителя. Концентрация, моль/л: Р6Ж — $1 \cdot 10^{-5}$ (1), $5 \cdot 10^{-6}$ (2), $1 \cdot 10^{-4}$ (3,4); содержание ПВСК в водном растворе и в исходном золе — 2 % об.

ПВСК (кривые 1,2) и пленок СГ2 и СГ2-ПВСК после их контакта с раствором красителя (кривые 3,4). Видно, что краситель активно сорбируется пленкой СГ2-ПВСК и в меньшей степени СГ2, не содержащей ПЭ. Максимумы спектров поглощения пленок после их контакта с РБЖ (кривые 3,4) сдвинуты в более длинноволновую область по сравнению со спектрами водных растворов красителя (кривые 1,2). На поверхности СГ2-ПВСК после контакта с РБЖ наблюдается некоторое уширение спектра и исчезновение плеча при 490 нм, наличие которого в спектре поглощения красителя в растворе и на поверхности СГ2 может свидетельствовать об образовании димеров РБЖ при изученных концентрациях [22].

Было исследовано влияние природы полимерного катионообменника-модификатора на сорбционные характеристики композитных пленок, нанесенных на поверхность стекла. Сравнение кинетики сорбции РБЖ пленками СГ2, содержащими ПВСК, ПССК или нафион, показало, что оптимальным модификатором является ПВСК, так как оптическая плотность пленок, содержащих этот ПЭ, после контакта с РБЖ имела наибольшее значение. При увеличении содержания ПВСК в золе оксида кремния сорбция РБЖ на поверхности полученной пленки возрастала. Оптимальная концентрация ПВСК в исходном золе составляла 2%. При более высоком содержании модификатора понижалась устойчивость и повышалась мутность пленок, что делало их мало пригодными в работе.

Полученные данные позволяют сделать вывод о существенном вкладе отрицательно заряженных групп органического катионообменника в механизм адсорбции основного красителя.

Природа и количество ПАВ, введенных в золь оксида кремния, должны существенно влиять на сорбционные свойства пленок. Кинетические кривые сорбции РБЖ поверхностью композитных пленок СГ-ПВСК, синтезированных в отсутствие и в присутствии различных типов ПАВ (рис. 2), свидетельствуют, что применение в качестве темплата нПАВ Tween 20 (кривая 1) позволяет получить пленки с наилучшими сорбционными характеристиками. Для нПАВ Tween 80, отличающимся по структуре от Tween 20 лишь наличием двойной связи в углеводородной цепи бокового радикала, наблюдались аналогичные результаты. В дальнейшем работали с пленками, полученными в присутствии Tween 20.

Для улучшения сорбционных характеристик пленок необходимо полностью удалить ПАВ из объема сорбента. Минимальное время вымачи-

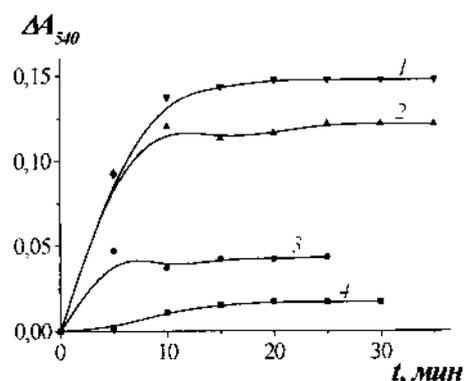


Рис. 2. Зависимость оптической плотности пленок СГ2-ПВСК (1), СГ1-ПВСК (2), СГ3-ПВСК (3) и СГ-ПВСК (4) от времени контакта с РБЖ. Исходные золи содержали, моль/л: Tween 20 — $3.5 \cdot 10^{-2}$, Triton X-100 — $2.7 \cdot 10^{-2}$, ЦТАБ — $5 \cdot 10^{-2}$; содержание ПВСК в золях — 2% об. Концентрация РБЖ $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; в качестве сравнения применялись пленки, полученные в присутствии соответствующих ПАВ, но не содержащие ПЭ.

вания пленок в смеси этанол—вода перед работой, необходимое для получения воспроизводимых результатов по сорбции РБЖ, составляло 2 ч. При вымачивании пленок в течение суток и более наблюдается некоторое разрушение поверхности. В дальнейшем работали с пленками, предварительно вымоченными 2 ч в водно-спиртовом растворе.

Кинетика сорбции РБЖ поверхностью СГ2-ПВСК до и после ее обработки водно-спиртовым раствором заметно отличается (рис. 3, кривые 1 и 2). После обработки наблюдается некоторое уменьшение количества адсорбированного красите-

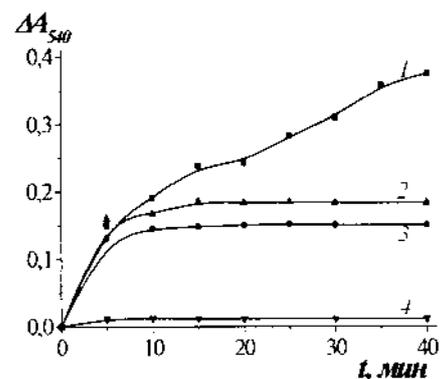


Рис. 3. Зависимость оптической плотности пленок СГ2-ПВСК (1,2) и СГ-2 (3,4) от времени контакта с РБЖ. Пленки без предварительной обработки (1,3) и после обработки смесью этанол—вода (2,4). Концентрации: РБЖ — $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, исходный золь содержал: Tween 20 — 0.035 моль/л, ПВСК 2% об.

ля пленкой СГ2-ПВСК, в то же время существенно сокращается период установления сорбционного равновесия. Для пленки СГ2 после обработки водно-спиртовым раствором время установления сорбционного равновесия изменяется незначительно, а количество адсорбированного РБЖ уменьшается (рис. 3, кривые 3,4). Разрушения поверхности пленок при этом не наблюдается. Полученные данные могут свидетельствовать о том, что при контакте пленки с водно-спиртовым раствором происходит вымывание несвязавшихся с полимерной матрицей неполностью прогидролизовавшихся мономеров ТЭОС, а также молекул ПВСК, что приводит к уменьшению количества адсорбированного красителя, в то же время происходит вымывание молекул Tween 20, что облегчает доступ молекул красителя в первую очередь к адсорбционным центрам СГ2-ПВСК и приводит к сокращению времени установления сорбционного равновесия. Аналогичный эффект был ранее отмечен нами для порошка СГ1-ПССК, синтезированного в присутствии Triton X-100, на примере адсорбции азота [23].

Для выбора оптимальной концентрации Tween 20 в исходном золе была исследована кинетика сорбции РБЖ пленками СГ2-ПВСК, полученными из золь-гелей оксида кремния с различным содержанием этого нПАВ. Было отмечено, что при увеличении концентрации Tween 20 от $1 \cdot 10^{-3}$ до 0.025 моль/л в исходном золе сорбция РБЖ возрастает и выходит на постоянное значение при содержании Tween 20 в диапазоне 0.025—0.05 моль/л. При больших содержаниях нПАВ в золе синтезированные пленки малостойкие. Такое влияние концентрации Tween 20 на сорбционные свойства композитных пленок, очевидно, связано с изменением формы мицелл нПАВ, и, следовательно, структуры получаемой пленки, что описывалось ранее для порошков оксида кремния, синтезированных в присутствии ЦТАБ [6]. Время установления сорбционного равновесия по РБЖ составляет 10 мин для пленок, полученных при содержании Tween 20 в диапазоне $1 \cdot 10^{-3}$ —0.035 моль/л в исходном золе; при увеличении содержания нПАВ до 0.05 моль/л время установления равновесия увеличивается до 20 мин. Это может быть результатом неполного удаления нПАВ при его высоких концентрациях из пленки во время промывания водно-спиртовой смесью, а также изменения структуры композитной пленки. Для работы использовали пленки, полученные при концентрации Tween 20 в золе 0.035 моль.

Изотермы сорбции РБЖ на поверхности СГ2

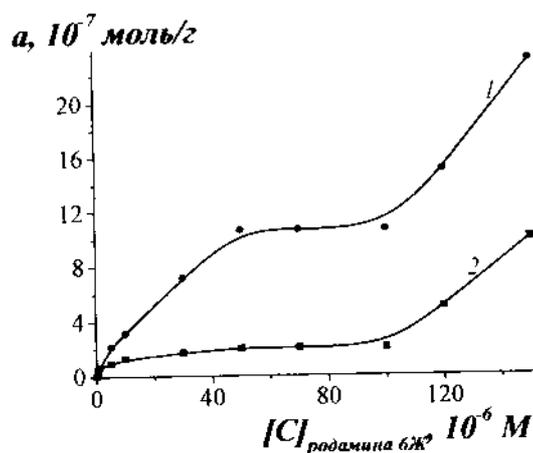


Рис. 4. Изотермы сорбции РБЖ на поверхности СГ2-ПВСК (1) или СГ2 (2). Масса пленки на поверхности стекла — (31.4 ± 0.2) мг, объем водной фазы 10 мл.

и СГ2-ПВСК представлены на рис. 4. По виду изотерм можно сделать вывод, что на поверхности пленок вначале сорбируется монослой РБЖ, затем происходит сорбция полислоев красителя. Емкость по монослою РБЖ составляет: для СГ2-ПВСК — $(1.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$ моль/г, для СГ2 — $(2.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-7}$ моль/г. Емкость композитных покрытий по протонам, измеренная методом потенциометрического титрования, для СГ2-ПВСК — $(3.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$ моль/г, для пленки СГ2 — $(0.9 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$ моль/г. Как видно из приведенных данных, емкость по красителю РБЖ в 25 раз меньше, чем по протонам, что, очевидно, связано с более крупными размерами молекулы РБЖ. Емкость СГ2-ПВСК как по протонам, так и по РБЖ в 4—5 раз выше, чем для СГ2, что еще раз подтверждает существенный вклад отрицательно заряженных групп ПВСК в механизм адсорбции изученного красителя композитной пленкой.

Таким образом, электростатическое взаимодействие играет существенную роль в механизме сорбции РБЖ поверхностью композитных пленок на основе оксида кремния и органического катионообменника, полученных по золь-гель технологии. Среди изученных ПЭ оптимальным модификатором была выбрана ПВСК. Композитные пленки на основе оксида кремния и ПВСК, полученные в присутствии нПАВ Tween 20 в качестве темплата, обладают лучшими сорбционными характеристиками, чем аналогичные покрытия, синтезированные в отсутствие ПАВ, в присутствии Triton X-100 или ЦТАБ.

Концентрация Tween 20 в исходном золе, а также предварительная обработка композитной

пленки водно-спиртовым раствором существенно влияют на ее сорбционные свойства, что имеет важное значение для синтеза композитных пленок с заданными химико-аналитическими характеристиками и дальнейшего их применения в качестве селективных покрытий химических сенсоров.

РЕЗЮМЕ. Спектрофотометричним методом з використанням катіонного барвника родаміну 6Ж (Р6Ж) вивчено сорбційні характеристики композитних плівок на основі оксиду силіцію і органічних полімерів — полістиролсульфокислоти (ПССК), полівінілсульфокислоти (ПВСК) або нафіону, отримані за золь-гель технологією в присутності катіонної (цетилтриметиламмонію броміду) чи нейоногенних (Triton X-100 або Tween 20) поверхнево-активних речовин в якості темплатів. Найкращі сорбційні характеристики по Р6Ж має плівка, яка містить ПВСК та одержана у присутності 0.025—0.035 моль/л Tween 20. Максимальна ємність такої плівки по моношару Р6Ж складає (1.1 ± 0.2) мкмоль/г.

SUMMARY. Sorption characteristics of the composite films based on silica and organic polymer — poly(styrenesulfonic acid) (PSSA), poly(vinylsulfonic acid) (PVSA) or nafion obtained by sol-gel technology in the presence of cationic surfactant (cetyltrimethylammomium bromide) or nonionic surfactants (Triton X-100 or Tween 20) as template were investigated spectrophotometrically using sorption of cationic dye Rhodamine 6G (R6G). The best sorption characteristics towards R6G possessed the film which contained PVSA and was synthesized in the presence of 0.025—0.035 mol/l Tween 20. Maximum sorption capacity of the monolayer of R6G onto the surface of such composite film was 1.1 ± 0.2 mol/g.

1. Моросанова Е.И., Азарова Ж.М., Золотов Ю.А. // Журн. аналит. химии. -2002. -57, № 7. -С. 499—503.
2. Моросанова Е.И., Великородный А.А., Золотов Ю.А., Скорняков В.И. // Там же. -2000. -55, № 12. -С. 1265—1270.

3. Lev O., Tsionsky M., Rabinovich L. et al. // Anal. Chem. -1995. -67. -P. 22A—30A.
4. Collinson M. // Critical Rev. in Analyt. Chem. -1999. -29, № 4. -P. 289—311.
5. Matsuyama I., Susa K., Satoh S., Suganuma T. // Amer. Ceram. Soc. Bull. -1984. -63. -P. 1408—1411.
6. Raman N.K., Anderson M.T., Brinker C.J. // Chem. Mater. -1996. -8. -P. 1682—1701.
7. Zhang J.-L., Li W., Meng X.-K. et al. // J. Membrane Science. -2003. -222. -P. 219—224.
8. Nishiyama N., Saputra H., Park D.-H. et al. // Ibid. -2003. -218. -P. 165—171.
9. Connolly J., Singh M., Buckley C.E. // Phisica B: Condensed Matter. -2004. -350. -P. 224—226.
10. Li G.-J., Kawi S. // Talanta. -1998. -45. -P. 759—766.
11. Zhong Sh.-H., Li Ch.-L., Li Q., Xiao X.-F. // Separation and Purification Technology. -2003. -32. -P. 17—22.
12. Butler T.M., MacCraith B.D., McDonagh C. // J. Non-Crystalline Solids. -1998. -224. -P. 249—258.
13. Bao X., Zhao X.S., Li X., Li J. // Appl. Surface Science. -2004. -237. -P. 380—386.
14. Наджафова О.Ю., Гордиенко В.В. // Укр. хим. журн. -2004. -70, № 6. -С. 113—119.
15. Шулова О.А., Шулов В.В. // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. -2003. -1, № 1. -С. 9—83.
16. Gutierrez J.A.R., Dominguez M.D.P., Macnas J.M.P. // Anal. Chim. Acta. -2004. -524. -P. 339—346.
17. Yi Ch., Tao Y., Wang B., Chen X. // Ibid. -2005. -541. -P. 73—81.
18. Zoppi R.A., Nunes S.P. // Electroanalyt. Chem. -1998. -445. -P. 39—45.
19. Liang A.-H., Jiang Zh.-L., Zhang B.-M. et al. // Analyt. Chim. Acta. -2005. -530. -P. 131—134.
20. Brinker C.J., Scherer G.W. Sol-gel sciences — the physics and chemistry of sol-gel processing. -London.: Academ. Press, 1990.
21. Goodman A.M. // Appl. Opt. -1978. -17, № 17. -P. 2779—2787.
22. Основы аналитической химии. Учебник для вузов / Под ред. Ю.А. Золотова. -2-е изд., перераб. и доп. -М.: Высш. шк., 2002.
23. Nadzhafova O.Yu., Zaitsev V.N., Drozdova M.V. et al. // Electrochem. Comm. -2004. -6. -P. 205—209.

Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко

Поступила 29.12.2005