

УДК 541.128

Е.Г. Сиренко, С.Л. Прокопенко, В.В. Осипов, В.Н. МищенкоИнститут химии поверхности НАН Украины им. А.А.Чуйко
ул. Генерала Наумова, 17, г. Киев, 03164, Украина**ОЗОНОЛИЗ КРЕМНЕЗЕМА, МОДИФИЦИРОВАННОГО
ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ,
СОДЕРЖАЩИМИ АМИНОГРУППУ****Ключевые слова:** модифицирование, кремнезем, озонлиз

Исследовались образцы кремнезема, модифицированные азотсодержащими соединениями — γ -аминопропилтриэтоксисиланом (АМП/ SiO_2) и карбамидом (ПА/ SiO_2). Обработка озоном в течение 3 мин приводит к заметному увеличению адсорбции белка на обоих образцах, а ИК-спектры образца АМП/ SiO_2 показали наличие в слое модификатора имина и нитрила, образующихся в результате свободнорадикальных процессов при окислении аминогруппы. Установлено, что система ПА/ SiO_2 обладает более высокой адсорбционной емкостью и стойкостью к стерилизации озоном.

Введение

Взаимодействие озона с органическими молекулами, привитыми к поверхности кремнезема, как правило, приводит к изменению ее физических или химических свойств. Но иногда может быть важным определение параметров озонлиза, при которых такие изменения не наступают, например при использовании окислителя для стерилизации медицинских сорбентов на основе кремнезема.

Некоторые результаты взаимодействия озона с кремнеземами и кремнийорганическими соединениями уже обсуждались в работах [1–3]. Было отмечено, что поверхность кремнезема способна стимулировать реакции активированного окисления вследствие образования гидроксильных радикалов, а превращения, в которых участвовали молекулы адсорбционного слоя, протекали в несколько стадий: гидрофильная поверхность сначала приобретала смешанный гидрофильно-гидрофобный характер, после чего постепенно восстанавливала свойства нативной поверхности кремнезема.

В настоящей работе рассматриваются реакции озонлиза на примере модельных систем, состоящих из кремнезема в качестве подложки и различных азотсодержащих модификаторов — γ -аминопропилтриэтоксисилана и карбамида. Выбор объектов изучения продиктован необходимостью определения их озоностойкости как потенциальных медицинских сорбентов или прекурсоров, закрепление антител на которых в дальнейшем должно проходить в стерильных условиях.

Методы и материалы

Объектами исследования являлись макропористый кремнезем — силохром марки С-120, содержащий поверхностные аминопропильные группы, полученные модифицированием поверхности SiO₂ γ-аминопропилтриэтоксисиланом [4] (АМП/SiO₂), и пирогенный непористый диоксид кремния марки А-300 производства Калужского завода, модифицированный полиамидными соединениями (ПА/SiO₂), полученными изомеризацией карбамида на поверхности кремнезема [5].

Обработка образцов проводилась в кислородно-озоновой смеси с концентрацией озона 2,4%. Озон синтезировался в барьерном ВЧ-разряде. Фидерным газом служил поток сухого воздуха (точка росы -73 °С) с содержанием кислорода до 85%. Временные рамки исследования (время озонирования) устанавливались на основании качественной оценки рН сухих образцов АМП/SiO₂ по изменению цвета водного раствора стандартного индикатора, наносимого на его поверхность до и после обработки озонем. В этом случае для исходного образца рН ≈ 9,

а для образцов, обработанных озонем в течение 3–4 мин, рН ≈ 7±6 соответственно.

Наличие структурных изменений функциональных поверхностных групп после обработки озонем устанавливалось по ИК-спектрам отражения (спектрометр “Thermo Nicolet Nexus”) и данным по адсорбции белка (нормальные глобулины человека). Для измерения количества адсорбированного белка навеску кремнезема 30 мг заливали 5 мл раствора белка в 0,15 М растворе NaCl (х. ч.) с оптической плотностью 0,9. Последующее уменьшение оптической плотности в результате адсорбции определялось после выдерживания в этом растворе кремнезема при периодическом перемешивании в течение 1 часа и центрифугирования при 1000 об./мин. Кроме этого, количество неповрежденных окислителем функциональных групп на поверхности кремнезема АМП/SiO₂ определялось методом титрометрического анализа [6].

Результаты и их обсуждение

Обработка окислителями поверхности потенциальных медицинских сорбентов требует максимального сохранения их первоначальных

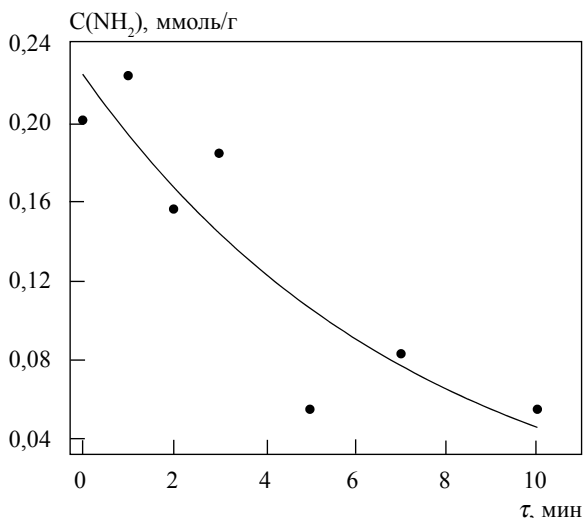


Рис. 1. Зависимость концентрации аминогрупп (C(NH₂)) системы АМП/SiO₂ от времени обработки озонем (τ) (по результатам титрометрического анализа)

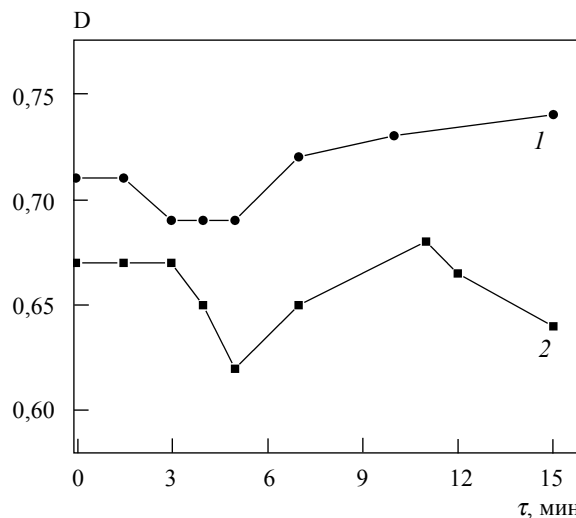


Рис. 2. Оптическая плотность (D) раствора белка АМП/SiO₂ (1) и ПА/SiO₂ (2) после адсорбции на модельных системах, подвергнутых обработке озонем на протяжении 15 минут

свойств, в том числе и тех, которые были приданы им путем химического модифицирования. Результаты проверки состояния исследуемых образцов после каждой экспозиции озоном представлены на рис. 1 (по титрованию) и рис. 2 (по адсорбции белка).

Согласно результатам титрования (рис. 1), количество аминогрупп на поверхности АМП/SiO₂, как и ожидалось, заметно уменьшается после 2–3 мин обработки, но изменение адсорбции белка оказалось несколько неожиданным. Было обнаружено (рис. 2) ее увеличение (уменьшение значений оптической плотности) на образцах АМП/SiO₂ и ПА/SiO₂ после экспозиции озоном 3 и 4 мин соответственно. Адсорбция на поверхности исходного образца ПА/SiO₂ превышает таковую на кремнеземе, модифицированном γ -аминопропилтриэтоксисиланом. При дальнейшем окислении адсорбция на образце АМП/SiO₂ постепенно уменьшается, а поведение образца ПА/SiO₂ при тех же условиях озонирования несколько нестабильно: после экспозиции 11 мин адсорбция падает, а затем снова увеличивается.

Структурные изменения функциональных поверхностных групп исследуемых образцов до и после обработки озоном исследовались по ИК-спектрам отражения. Для исходного АМП/SiO₂ (рис. 3) в них присутствуют слабые сигналы, соответствующие полосам 3377 и 3302 см⁻¹, относящимся к асимметричным и симметричным валентным колебаниям N–H-связей в первичных аминогруппах, которые сохраняются в течение 5 мин обработки в среде озона. Они не наблюдаются в спектрах образцов, подвергнутых более длительному озонированию. Синхронно с убыванием интенсивности полос N–H-связей при озонировании появляется полоса 1560 см⁻¹, которая может быть отнесена к валентным колебаниям C=N-группы [7]. Поскольку при окислении аминогруппы происходят свободнорадикальные процессы (см. схему), которые начинаются образованием катион-радикала с последующим отрывом атома водорода от углеводородного остатка, то возможно образование двойной связи CH=NH имина [8]. В результате дальнейшего окисления имина происходит образование нитрила. Это сопровождается появлением и ростом интенсивности полосы 2275 см⁻¹, которая отно-

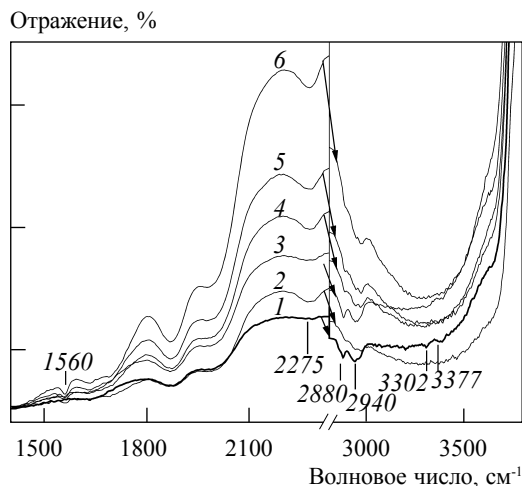


Рис. 3. ИК-спектры исходных (1) и обработанных в среде озона образцов АМП/SiO₂: 3 мин (2), 5 мин (3), 7 мин (4), 10 мин (5) и 60 мин (6) соответственно

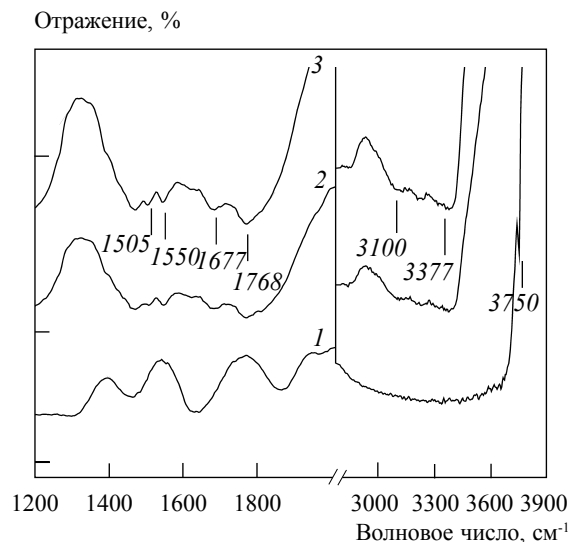
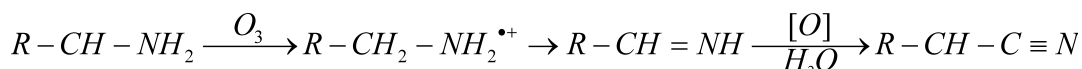


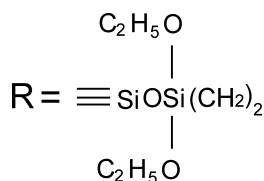
Рис. 4. ИК-спектры исходного кремнезема (1) и образца ПА/SiO₂ до (2) и после (3) обработки в среде озона (12 мин)

сится к валентным колебаниям C≡N-групп. Такой путь протекания реакции поэтапного окисления подтверждается увеличением адсорбционной способности образца АМП/SiO₂ (рис. 2) после 3 мин озонирования и ее последующим снижением при увеличении времени обработки. Это связано с тем, что в поверхностном слое кремнезема группы имина обладают более выраженными электронно-донорными свойствами,

чем аминогруппа, а нитрилы являются очень слабыми основаниями. Полосы 2880 и 2940 см⁻¹ относятся к валентным колебаниям C–H-связей метильных и метиленовых групп и присутствуют в ИК-спектре исходного и озонированных образцов. Но их интенсивность уменьшается уже после 3 мин озонирования, а для полной деструкции модификатора необходимо более чем часовое озонирование.



где:



Образец ПА/SiO₂ требует более подробного исследования, но уже на основании ИК-спектров можно установить присутствие вторичных аминов на поверхности кремнезема. Наличие модифицирующего слоя на поверхности носителя в спектре образца ПА/SiO₂ подтверждается (рис. 4) присутствием деформационных колебаний (1550 см⁻¹) и валентных колебаний в области (3100–3400 см⁻¹) вторичных аминов, а также отсутствием колебаний свободных силанольных групп поверхности кремнезема (1750 см⁻¹). Обнаруживаются также валентные колебания карбонильной группы (1677 и 1768 см⁻¹).

ИК-спектры образца ПА/SiO₂, подвергнутого озонолузу в течение 12 мин (рис. 4), показали отсутствие изменений в слое модификатора. А усиленную адсорбционную способность этого образца в сравнении с АМП/SiO₂ обуславливает повышенная основность вторичных аминов.

По результатам работы можно сделать выводы, что сорбенты на основе кремнезема, содержащие на поверхности первичные (АМП/SiO₂) и вторичные (ПА/SiO₂) амины, в среде озона претерпевают значительные изменения при относительно длительной экспозиции (более 10 мин). Их обработка в те-

чение 3 минут, достаточная для стерилизации [9], приводит лишь к слабым изменениям без заметного уменьшения концентрации аминогрупп на поверхности образца АМП/SiO₂ и заметному увеличению адсорбции белка на обоих образцах. При последующей обработке (до 10 мин) адсорбционные свойства образцов меняются нерегулярным образом. Сравнительный анализ образцов АМП/SiO₂ и ПА/SiO₂ показал преимущество последнего, которое заключается в его более высокой адсорбционной емкости и стойкости к стерилизации озоном.

Досліджувалися зразки кремнезему, модифіковані азотомісними сполуками — γ-амінопропілтриетоксисиланом (АМП/SiO₂) і карбамідом (ПА/SiO₂). Обробка озоном протягом 3 хв призводить до помітного збільшення адсорбції білка на обох зразках, а ІЧ-спектри зразка АМП/SiO₂ показали наявність у шарі модифікатора іміну та нітрилу, утворених унаслідок вільнорадикальних процесів при окисленні аміногрупи. Установлено, що система ПА/SiO₂ має вищу адсорбційну ємність та стійкість до стерилізації озоном.

Ключові слова: модифікування, кремнезем, озоноліз

The silica samples modified with nitrogen containing substances — γ-aminopropyltriethoxysilane (AMP/SiO₂) and carbamide (PA/SiO₂) were investigated. Their processing by ozone within 3 minutes, results in appreciable increase in adsorption of fiber at both samples, and IR spectra of AMP/SiO₂ have shown the presence of imine and nitriles in the adsorbed layer which formed as a result of the free radical reactions processes at oxidation of an amino group. It was found, that PA/SiO₂ possesses higher adsorption capacity and stability to sterilization with ozone.

Key words: *surface modification, silica, ozonolysis*

1. *Efimenko K., Wallace W.E., Genzer J.* Surface modification of Sylgard-184 poly (dimethyl siloxane) networks by ultraviolet/ozone treatment // *J. Colloid Interface Sci.* — 2002. — **254**, № 2. — P. 306–315.
2. *UV-ozone induced growth of a SiO_x surface layer on a cross-linked polysiloxane film: characterization and gas separation properties / Ouyang M., Muisener R.J., Boulares A., Koberstein J.T.* // *Journal of Membrane Science.* — 2000. — **177**, № 1–2. — P.177–187.
3. *Graubner V.-M., Jordan R., Nuyken O.* Photochemical Modification of Cross-Linked Poly (dimethyl siloxane) by Irradiation at 172 nm // *Macromolecules.* — 2004. — **37**. — P.5936–5943.
4. *Адсорбция бензойной и салициловой кислот на модифицированных кремнеземах / Белякова Л.А., Власова Н.Н., Головкова Л.П. и др.* // *Журнал физической химии.* — 2001. — **75**, № 7. — С. 1739–1743.
5. *Михайлова В.М., Громыко Т.И.* Исследование кинетики разложения карбамида — первой стадии получения огнестойкой древесины // *Технология и оборудование, заготовка и переработка древесины.* — 1991. — № 6. — С.71–73.
6. *Сиггиа С., Ханна Дж.* Количественный анализ органических соединений по функциональным группам. — М.: Химия, 1983. — 385 с.
7. *Плаксин И.Н., Солнышкин В.И.* Инфракрасная спектроскопия поверхностных слоев реагентов на минералах. — М.: Наука, 1966. — 200 с.
8. *Нейланд О.Я.* Органическая химия. — М.: Высшая школа, 1990. — 398 с.
9. *Horvath M., Bilitzky L., Huttner J.* Ozone. — Budapest: Akademiai kiado, 1985. — 420 p.