

НАНОПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 544.72:544.023

Ю.Н. Больбух

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины
г. Киев, ул. Генерала Наумова, 17, Украина, 03164

ВЫСОКОДИСПЕРСНЫЕ КРЕМНЕЗЕМЫ С БИНАРНЫМИ АМИНОМЕТИЛЬНЫМИ И КРЕМНИЙГИДРИДМЕТИЛЬНЫМИ МОДИФИЦИРУЮЩИМИ СЛОЯМИ

Ключевые слова: кремнезем, бифункциональные модифицирующие слои, метильные группы, аминопропильные группы, кремнийгидридные группы, структура привитого слоя

В статье рассмотрен опыт, накопленный при синтезе и использовании высокодисперсных кремнезёмов с бифункциональными модифицирующими слоями, а также перспективы дальнейшего развития таких систем. По данным ИК-спектроскопии проанализированы особенности формирования бифункциональных слоев, содержащих аминопропильные или кремнийгидридные группы, на частично гидрофобизованной триметилсилильными группами поверхности высокодисперсного кремнезёма. Показана эффективность их применения в синтезе наноконпозитов заданной морфологии.

Введение

Наличие гидроксильных групп на поверхности частиц кремнезёма способствует их агрегации и агломерации, а также обуславливает реологическую эффективность этих частиц, основанную на способности формировать перколяционную сетку. При использовании кремнезёмов в качестве наполнителей гидрофильность поверхности снижает диспергируемость частиц в органических мономерных и полимерных средах. Необходимые параметры поверхности может обеспечить химическое модифицирование органическими или кремнийорганическими соединениями, что позволяет придать поверхности требуемую лиофильность. В последние годы достигнуты значительные успехи в получении на поверхности высокодисперсных кремнезёмов ковалентно связанных модифицирующих слоев и описаны основные принципы их формирования [1–3]. Вместе с тем при решении ряда научных и прикладных задач требуется со-

© Ю.Н. БОЛЬБУХ, 2011

здание слоев, содержащих смесь функциональных групп различного состава и химической активности. Такие бифункциональные (или бинарные) модифицирующие слои (БМС) могут обеспечить не только контролируемое изменение реакционной активности вводимых групп и гидрофобно/гидрофильных характеристик поверхности, но и формирование заданной топографии. Наиболее широкое применение кремнезема с привитыми БМС получили в хроматографии, а также в сорбционных процессах разделения, концентрирования и очистки. Потенциал таких материалов раскрыт еще не полностью, в частности при синтезе нанокомпозитов.

Закономерности формирования БМС

Существуют два основных подхода к получению БМС – модифицирование поверхности кремнезема смесью реагентов с группами различной природы или последовательная обработка различными реагентами.

При использовании органосиланов получил распространение одностадийный процесс конкурентной хемосорбции смеси модифицирующих реагентов. Такой подход был успешно реализован при получении на кремнеземах различных сочетаний поверхностных групп: алкил/алкил [4], алкил/арил [5], сложный эфир/алкил [6], нитрил/алкил [7] и т. д. В ряде случаев смешанные слои можно получить путем обработки поверхности смесью органосилана с соединением, способным только к физической адсорбции, например смесью алкилтрихлорсилана и жирной кислоты [8, 9], алкилтрихлорсиланов и органических красителей [10] и др.

Основная трудность при одностадийном методе состоит в отклонении состава получаемого поверхностного слоя от состава используемой модифицирующей смеси. Это обусловлено различной скоростью хемосорбции компонентов [11, 12], что может привести к фазовому расслоению с образованием на поверхности доменной структуры. В условиях первоначального формирования в модифицирующем растворе димеров (олигомеров, пленок) с последующим закреплением образовавшихся структур на по-

верхности характеристики такого слоя существенно зависят от природы подложки и условий модифицирования [13].

Метод постадийного модифицирования также позволяет получить широкий спектр привитых к поверхности функциональных групп. В этом случае распределение компонентов в бинарном слое во многом определяется распределением привитых молекул первого модифицирующего реагента. Различают распределение *случайное* – оно реализуется, когда молекулы закрепляемого реагента не оказывают взаимного влияния, при этом к поверхности могут прививаться как отдельные молекулы, так и кластеры, и два типа отклонения от случайного распределения – *островковое* и *равномерное*. В первом случае прививка последующих молекул осуществляется в непосредственной близости от предыдущих с формированием на поверхности островков (кластеров) модифицирующего реагента, а во втором – последующие молекулы прививаются в отдалении от предыдущих [14, 15].

В принципе, к постадийному модифицированию относится и способ формирования бинарных слоев на основе направленного воздействия на первоначально привитый монослой [16]. Так, метод литографии предусматривает «прожигание» в монослое заданного рисунка при воздействии ультрафиолетового или рентгеновского излучения с дальнейшим модифицированием «очищенных» участков поверхности. Еще один подход заключается в формировании монослоя на поверхности с первоначально адсорбированными молекулами-шаблонами (метод молекулярных отпечатков). Используя такие приемы, можно синтезировать смешанные слои с заданным распределением функциональных групп [17]. Так, в работе [18] описан метод получения сорбента, в котором на второй стадии силикагель с привитыми 3-глицидоксипропильными группами был подвергнут гидрофобизации введением фенильных, бутильных или октильных радикалов (путем обработки соответствующими триметоксисиланами). После гидролиза привитых оксирановых циклов был получен кремнезем с диольными группами в окружении гидрофобного покрытия.

При формировании привитых слоев свойства получаемого материала зависят не только от распределения привитых групп, но и от взаимной ориентации привитых молекул (упорядоченности или разупорядоченности поверхностных структур) [19]. Высокоупорядоченные слои, которые характеризует одинаковое расстояние между привитыми радикалами, однонаправленная ориентация их относительно друг друга и поверхности, обладают большей термической и гидролитической стабильностью, придают поверхности уникальные сорбционные свойства. В случае хемосорбированных монослоев упорядоченность обеспечивают поперечные связи между закрепленными молекулами [15]. Для БМС упорядоченность слоя в целом зависит, помимо наличия поперечных связей, от окружения каждой из привитых групп. Более того, окружение функциональных групп в смешанных слоях обуславливает активность их участия в дальнейших реакциях, например экранировании привитыми полимерными цепями или активизации определенных реакционных центров путем блокирования других в силу стерического фактора либо лиофильности.

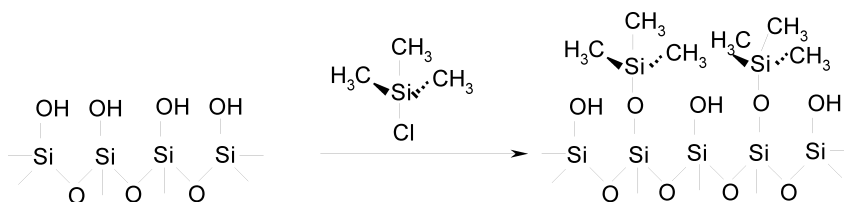
Упорядоченность хемосорбированного на кремнеземе слоя зависит как от особенностей структуры, функциональности и способности привитых молекул ко взаимной ориентации, так и от степени гидратации поверхности. Так, при формировании слоя октадецилтрихлорсилана на кремнеземах [20] упорядоченность образующегося гидрофобного покрытия увеличивается с ростом гидрофильности подложки. Полученные данные позволили предположить, что сборка упорядоченного монослоя происходит в приповерхностной пленке воды с последующей стабилизацией за счет образования горизонтальных силосановых связей.

Изучению роли воды в процессах формирования модифицирующих слоев на поверхности кремнезема при обработке соответствующими хлорсиланами посвящено несколько работ [21–24]. Согласно полученным результатам, в условиях недостатка воды формируются разупорядоченные слои, в ее отсутствие при умеренных температурах реакция практически не идет,

а избыток воды ведет к неуправляемой поликонденсации хлорсилана с последующим закреплением на поверхности разупорядоченных структур [25, 26]. Следовательно, существует оптимум гидратированности поверхности. Значительное влияние на структуру привитого слоя оказывает природа растворителя. В частности, авторами работы [27] продемонстрировано, что наиболее высокая плотность привитого слоя алкилтрихлорсилана достигается при использовании ароматических растворителей (бензола, толуола). Роль растворителя заключается в экстрагировании части слабосвязанной воды в объем, где проходит гидролиз хлорсилана. Образованные силанолы конденсируются на поверхности кремнезема с формированием плотноупакованного слоя [3].

Хорошей основой для изучения особенностей получения смешанных привитых слоев являются кремнеземы, модифицированные триметилхлорсиланом, благодаря значительному количеству данных об условиях образования, особенностях взаимодействия с поверхностью и свойствах привитого монослоя [28, 29]. Наличие только одной группы, способной реагировать с поверхностью, обеспечивает формирование ковалентно привитого монослоя, где каждая молекула силана взаимодействует с одной силанольной группой. Плотность прививки в таком слое обуславливается размером триметилсилильной группы. Однако в случае частично дегидратированного кремнезема определяющим параметром плотности получаемого слоя является не размер молекулы, а количество поверхностных силанольных групп [30]. При модифицировании хлорсиланами распределение алкилсилильных групп на поверхности кремнезема зависит от наличия катализатора (к примеру, органического амина), температуры, концентрации прививаемых молекул и содержания адсорбированной воды [15]. В отсутствие адсорбированной воды (при прогреве образца до 200 °С) при газофазном модифицировании заполнение поверхности кремнезема триметилсилильными группами происходит в стехиометрическом соотношении силана и силанольной группы 1:1 [31] (схема 1).

Схема 1



С увеличением степени модифицирования поверхности кремнезема (рис. 1 [32]) в ИК-спектрах образцов интенсивность полос асимметричных и симметричных колебаний С–Н-связи в метильной группе при 2966 и 2908 см⁻¹ монотонно возрастает с уменьшением интенсивности полосы поглощения свободных силанольных групп при 3745 см⁻¹. Топография привитого слоя, обуславливающая среди прочего и смачиваемость поверхности, зависит от количества модификатора. С увеличением концентрации привитых триметилсилильных групп происходит уплотнение модифицирующего слоя [33, 34].

В спектрах (рис. 1, кривые образцов с 20–50% замещения ОН-групп) полоса симметричных колебаний С–Н-связи смещается от 2919 к 2908 см⁻¹. При максимальном замещении гидроксильных групп в спектре проявляются полосы ножничных колебаний Si–CH₃ при 1456 и 1415 см⁻¹. Для кремнезема, модифицированного триметилсилильными группами, изменение смачиваемости водой происходит при 10% и 50% замещения гидроксильных групп поверхности. В интервале 20–40% замещения объем поглощаемой воды не меняется, однако при 30% отмечается экстремум скорости смачивания образ-

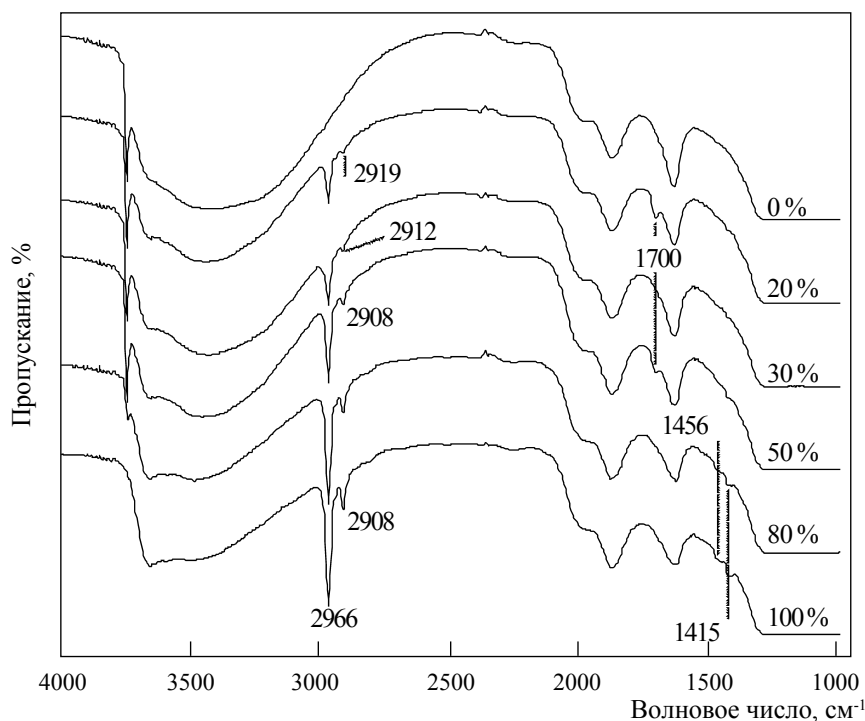


Рис. 1. ИК-спектры кремнезема с разной степенью модифицирования триметилсилильными группами, полученного газофазным модифицированием хлорсиланом при 220 °С [32]

ца [35]. Представляет интерес появление в спектрах образцов со степенью модифицирования 20% и 40% полосы в области 1700 см^{-1} . Наличие этой полосы может указывать на присутствие в образце адсорбированного CO_2 [36]. Немодифицированному кремнезему данный процесс не свойствен. В то же время в работе [37] обсуждается факт адсорбции углекислого газа при истирании силикатов в ступке. Согласно представленным в работе [37] исследованиям, данный процесс реализуется при наличии на поверхности основных центров, на которых адсорбируется кислый диоксид углерода, а также катионов, позволяющих молекулам CO_2 диффундировать вглубь структуры и удерживаться в ней. В исследуемых образцах такие центры могут формироваться при координации воды на атоме кремния в приповерхностном слое, а также при образовании H_3O^+ [39, 40]. Наличие таких структур для образцов со степенью замещения гидроксильных групп 20% и 40% указывает на формирование в поверхностном слое сходных по структуре кластеров на границах гидрофильно/гидрофобного перехода и для данной серии образцов (газофазное модифицирование в реакторе с перемешиванием) свидетельствует в пользу «случайного» распределения молекул триметилхлорсилана.

В большинстве случаев при отсутствии сильного взаимодействия модификатора с подложкой и наличии латеральных взаимодействий силан–силан реализуется островковое распределение. Однако конечная лиофильность материала зависит не только от природы закрепленных молекул, плотности прививки и распределения, но и от ориентации молекул, организации и архитектуры привитого слоя [41], что

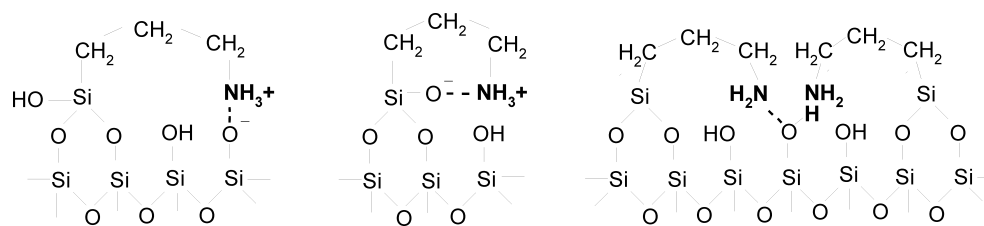
особенно важно при формировании БМС. Окружение функциональных групп в смешанных слоях обуславливает степень их участия в дальнейших реакциях.

БМС, содержащие аминогруппы

Кремнеземы с привитыми аминогруппами нашли широкое применение, в частности, в сорбционных процессах [15, 16] или как наполнители эпоксидных смол [42]. Несмотря на значительный массив данных, аминированные кремнеземы вызывают живой интерес исследователей в силу изменения их реакционной способности в зависимости от топографии, структуры привитого слоя, концентрации аминогрупп, условий хемосорбции [43].

При модифицировании поверхности кремнезема аминопропилтриэтоксисиланом между аминогруппой и поверхностными силанолами образуется водородная связь. С одной стороны, это снижает основность аминогруппы, с другой – обеспечивает ее гидролитическую стабильность [44]. Поскольку взаимодействие алкоксисилана с поверхностью кремнезема осуществляется преимущественно по двум этоксильным группам, также возможно возникновение внутримолекулярной водородной связи после гидролиза остаточной этоксильной группы [43–46]. В литературе рассматриваются три типа водородных связей, в том числе и гомосопреженные (см. схему 2), которые могут реализовываться как непосредственно с гидроксильными группами поверхности, так и через молекулу (или молекулы) воды [44, 47, 48]. При этом аминосодержащие группы в виде иона NH_3^+ приближены к поверхности, а гидрофобные алкильные «ножки» отдалены от нее. Следует

Схема 2



отметить, что даже при полной гидратации поверхности кремнезема арочная структура привитого слоя сохраняется, лишь немного разрыхляется [49, 50].

Для слоя привитого аминопропилтриэтоксисилана характерно островковое распределение молекул, что не изменяется, согласно работе [49], ни при смене топографии поверхности, ни в присутствии силанизирующих реагентов. Островковая топография обуславливается тем, что закрепление аминогруппы создает вблизи точки контакта условия, способствующие прививке следующей молекулы [50, 51]. Следствием островкового распределения является неравномерность прививки: плотность прививки выше внутри, чем вне островков. В свою очередь, плотность прививки внутри островков и их размер зависят от условий подготовки поверхности и методики синтеза.

Концентрация привитого модификатора влияет на степень протонирования аминогрупп внутри и по краям островков. Группы внутри остров-

ков оказывают друг на друга сильное влияние, включая реакцию гомосопряжения (см. схему 2), когда одна гидроксильная группа взаимодействует с двумя аминогруппами. При концентрации до 0,25 ммоль/г, когда происходит формирование островков [49, 51], гомосопряжение не наблюдается и степень протонизации привитых групп одинакова: все привитые аминогруппы находятся в виде иона NH_3^+ . В спектре образца, содержащего 0,15 ммоль/г аминогрупп (рис. 2, спектр 1), отмечаются две полосы при 1530 см^{-1} и 1469 см^{-1} , которые отвечают колебаниям связей N–H и C–N в аминопропильных группах, взаимодействующих с силанольными группами поверхности [52, 53]. Присутствие в спектре полосы колебаний при 1700 см^{-1} , также наблюдавшейся в спектрах аминокремнезема авторами работы [54], скорее всего обусловлено удерживанием CO_2 основными центрами участков поверхности кремнезема, не занятых молекулами модификатора. С увеличением концентрации происходит изменение

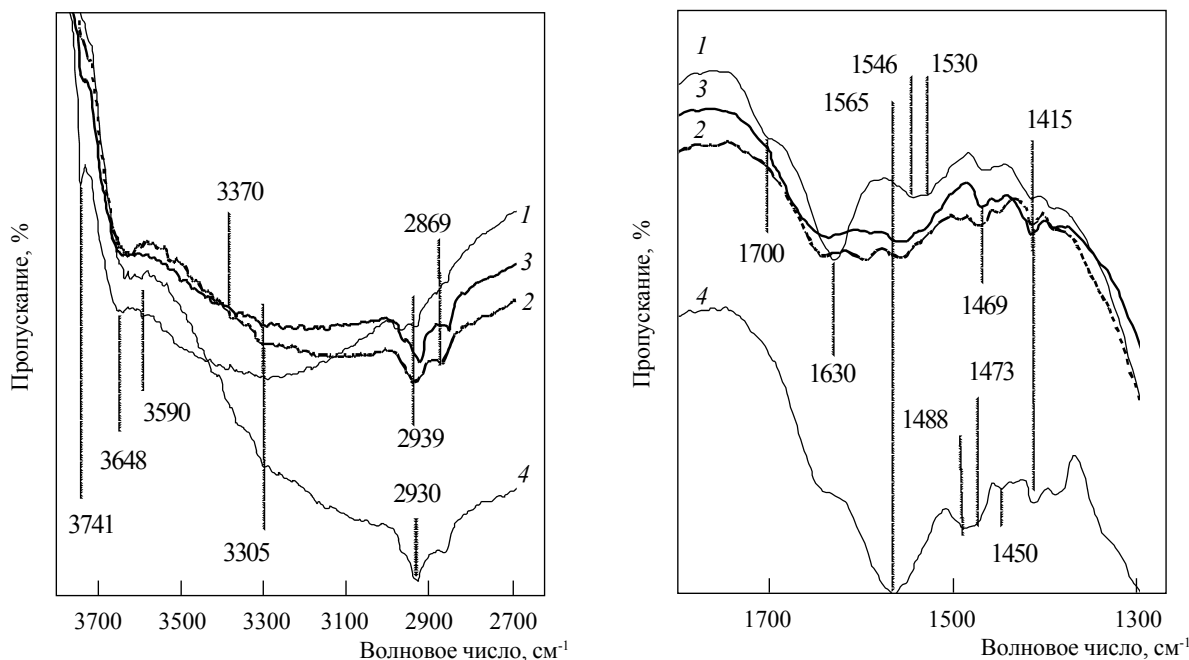


Рис 2. ИК-спектры кремнезёмов с содержанием привитых аминопропильных групп 0,15 (1); 0,36 (2); 0,53 (3) и 0,8 ммоль/г (4), полученных из раствора АПТЭС в толуоле при 40 °С

степени протонирования. Находящиеся внутри островков группы имеют более высокую константу протонизации вследствие малого количества свободных силанольных групп [49]. Модифицирующий слой уплотняется в результате более близкого расположения привитых молекул. Спектр образца с концентрацией привитых аминогрупп 0,36 ммоль/г (рис. 2, спектр 2) содержит полосы при 1488 см⁻¹ (–CH₂–), а также при 1643, 1600, 1558 см⁻¹, отвечающие колебаниям –NH– в аминогруппах с разной степенью протонирования [54], в том числе в циклических структурах, образованных двумя аминопропильными радикалами через молекулу воды или спирта (1643 и 1600 см⁻¹) [55, 56]. При этом доля аминогрупп вне островков меньше, чем внутри островков.

При степени замещения силанольных групп поверхности близкой к 80% (0,53 ммоль/г) происходит изменение типов координации аминогрупп. В спектре доминирует полоса при 1565 см⁻¹, но полоса при 1643 см⁻¹ также присутствует. Формируется более упорядоченный слой, на что указывает смещение полос колебаний CH₂-групп [57]: деформационных – от 1488 к 1469 см⁻¹, валентных симметричных – от 2869 к 2854 см⁻¹ и асимметричных колебаний – от 2939 к 2930 см⁻¹. При упорядочении слоя аминогруппы меньше возмущены водородной связью: в спектре образца полоса валентных колебаний аминогрупп при 3300 см⁻¹ [58] смещается в область больших волновых чисел (3400–3425 см⁻¹). Следует отметить, что с ростом концентрации привитых аминогрупп снижается интенсивность широкой полосы колебаний адсорбированной воды при возрастании интенсивности полосы в интервале 3200–3000 см⁻¹. Это может указывать на наличие в слое связанных молекул спирта, образовавшегося при гидролизе этоксигрупп [52].

С уменьшением количества адсорбированной воды и увеличением содержания спирта становятся интенсивнее полосы асимметричных и симметричных колебаний –CH₃ (2980, 2962 и 2888 см⁻¹) (рис. 2). На поверхности аминокремнезёмов при концентрации NH₂-групп 0,8 ммоль/г формируется слой, состоящий из сши-

тых между собой иммобилизованных на поверхности олигомерных молекул. В спектре проявляются две полосы колебаний связи –СН– при 1488 и 1473 см⁻¹, тогда как для равномерной пленки характерно наличие только одной полосы при 1469 см⁻¹ [54].

При силанизации поверхности кремнезема различие в степени протонирования аминогрупп в привитом слое должно нивелироваться, поскольку микроокружение всех привитых молекул становится сходным [49]. Впервые метод формирования бинарных слоев с изолированными аминогруппами был представлен в работе [59]. Он заключался в формировании на поверхности кремнезема, термообработанного при 400 °С, монослоя триметилсилильных групп (степень замещения гидроксильных групп ~50%) с последующей стадией модифицирования оставшихся силанольных групп диметилдиэтоксисиланом или хлористым тиониллом. Введение аминогрупп в поверхностный слой осуществляли через взаимодействие этоксигрупп с моноэтаноламином при 250–350 °С. Таким способом были сформированы БМС с расстоянием между аминогруппами около 14 Å. В настоящее время наибольшее распространение получили: постадийный метод (γ-аминопропилтриэтоксисилан – АПТЭС) с последующей прививкой гексаметилдисилазана); модифицирование полифункциональными силанами, в том числе содержащими группу –C=N=C–, с последующим восстановлением аминогруппы и присоединением к поверхности алкильного радикала; модифицирование смесью силанов, к примеру, аминопропил- и метилтриэт(мет)оксисилана или октадецилтрихлорсилана [54]. В работе [60] показано, что прививка защищенной группы (protection/deprotection strategy), так же как и модифицирование смесью силанов, позволяет получить изолированные аминогруппы. Однако при постадийном формировании модифицирующего слоя достигается большая однородность привитых аминогрупп. Следует отметить, что последовательность введения алкилсилильных и аминопропильных групп влияет на структуру получаемого слоя. При первоначальной хемосорбции аминосилана с последующим метили-

рованием однородность аминогрупп не достигается. Изначально сформированные островки аminosилана с бинарным распределением по степени протонизации сохраняются [60].

На рис. 3 приведены спектры кремнезёмов с БМС, полученными постадийным модифицированием триметилхлорсиланом при 220 °С (газофазным способом) и аминопропилтриэтоксисиланом из раствора в толуоле при 40 °С с последующим отмыванием и сушкой при 60 °С. На поверхности кремнезёма, метилированной на 10%, аминопропильные группы располагаются ближе друг к другу даже при малой концентрации аminosилана (0,2 ммоль/г), когда островки только формируются. В спектре, по сравнению с монослоем (концентрация NH_2 -групп 0,15 ммоль/г) (рис. 2), отмечается смещение полос валентных асимметричных и симметричных колебаний CH_2 -групп (2935 и 2865 см^{-1}) к меньшим волновым числам (2927 и 2858 см^{-1}) (рис. 3а) при значительном увеличении интенсивности полосы при 1465 см^{-1} (рис. 3б). Полоса деформационных колебаний С–Н-связи в $\text{O}-(\text{CH}_2)_3$ -группах также сдвигается к меньшим волновым числам (от 1392 к 1380 см^{-1}), что, согласно работе [54], указывает на более упорядоченную структуру привитого слоя. Метилированный аминокремнезём содержит меньшее количество координационно связанной воды, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности широкой полосы в области 3600–3000 см^{-1} . Но полоса свободных гидроксильных групп не проявляется. Как и для монослоя аминокремнезёма (кривая 1 рис. 2), в спектре присутствует полоса деформационных колебаний NH_2 -групп около 1530 см^{-1} . Перекрывающаяся её полоса со сходной интенсивностью, которая относится к менее возмущённой водородной связью аминогруппе, смещается от 1542 к 1558 см^{-1} , что обусловлено увеличением степени протонирования. Тем не менее, в спектре присутствует полоса 3300 см^{-1} , относящаяся к симметричным колебаниям возмущённого водородной связью амина, а также полосы при 3374 см^{-1} и 3475 см^{-1} (очень слабые), относящиеся к свободным аминам, которые находятся в непосредственной близости от триметилсилильных групп [61] (рис. 3а).

Принимая во внимание малые концентрации модификаторов относительно содержания поверхностных гидроксильных групп, можно заключить, что прививка молекул аminosилана происходит преимущественно возле триметилсилильных групп. Некоторые возможные типы расположения молекул аминопропилтриэтоксисилана на метилированной поверхности приведены на схеме 3.

Увеличение степени метилирования до 30% хоть и способствует даже при малой концентрации аminosилана (0,2 ммоль/г) образованию изолированных аминогрупп (схема 3, I), однако создает значительную неоднородность по степени протонирования. Внутри плотно скомпонованных островков реализуется гомосопряжение (схема 3, III). В спектре 3 (рис. 3б) появляются при 1643 и 1565 см^{-1} полосы, относящиеся к колебаниям аминогрупп при их сопряжении. Значительно возрастает интенсивность характерной для циклических структур полосы при 1600 см^{-1} (схема 3, IV). Но присутствуют и полосы около 1550–1530 см^{-1} , наблюдаемые ранее для монослоя, а также полосы при 3374 и 3274 см^{-1} (рис. 3а), которые относятся к асимметричным и симметричным колебаниям аминогрупп при полном покрытии поверхности кремнезёма пленкой модификатора [52].

Близкое расположение аминопропильных радикалов обеспечивает поперечное сшивание привитого слоя, что затрудняет деформирование расположенных внутри островков молекул. В спектре проявляется полоса деформационных колебаний –СН– в CH_2 -группах при 1450 см^{-1} , в области колебаний этоксильных групп интенсивность полос снижается, тогда как в области колебаний метильных групп она увеличивается.

Увеличение концентрации привитых на метилированную поверхность аминопропильных групп обуславливает изменение типов их координации. Так же, как и при содержании аминогрупп 0,2 ммоль/г на метилированной на 30% поверхности, при концентрации аминогрупп 0,4 ммоль/г на метилированной на 10% поверхности (рис. 3, спектр 2) отмечается полоса при 1643 см^{-1} . Полученный слой содержит как цикли-

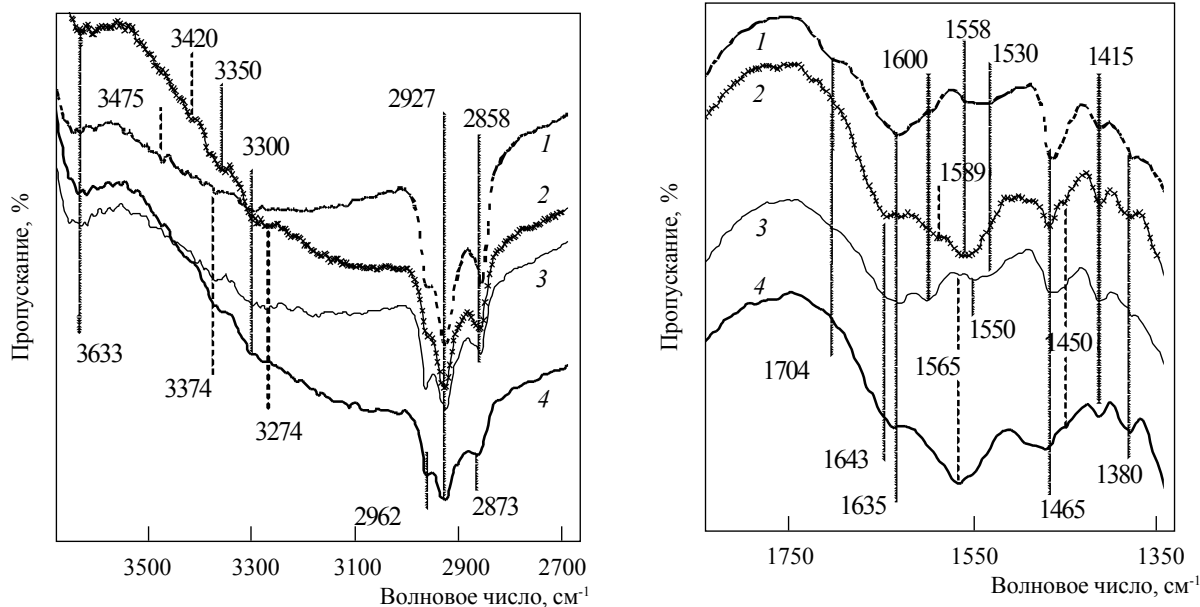


Рис. 3. ИК-спектры метилированных кремнезёмов со степенью замещения поверхностных гидроксильных групп триметилсилильными группами 10 (1, 2) и 30% (3, 4), содержащих 0,2 (1, 3) и 0,4 ммоль/г (2, 4) аминогрупп

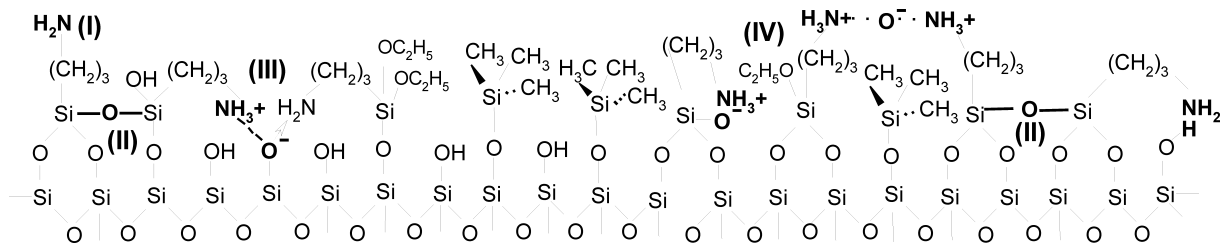
ческие, так и более свойственные ему арочные структуры (причем арочные преобладают). Об этом свидетельствует наличие в спектре полос при 1589 и 1558 см^{-1} , а также полос при 3350 и 3300 см^{-1} , которые относятся к аминогруппам, возмущенным водородной связью. Но, в отличие от рассматриваемого выше образца (рис. 3, спектр 1), в спектре 2 проявляется полоса изолированных аминогрупп при 3420 см^{-1} .

С увеличением степени метилирования до 30% структура слоя в целом сохраняется, хотя доминирующая полоса колебаний аминогрупп при 1558 см⁻¹ смещается к 1565 см^{-1} , что указывает на увеличение степени протонизации (снижение

возмущений водородной связью) (рис. 3, спектр 4). Как и при 10-процентном метилировании, в спектре 4 отмечаются только полосы при 3374 и 3274 см^{-1} , свойственные арочным структурам. Однако полоса колебаний CH_2 -групп смещается от 2858 к 2873 см^{-1} , а полоса при 1465 см^{-1} уширяется, что может быть результатом уплотнения получаемой структуры слоя.

Таким образом, прививка аминогрупп на метилированную поверхность осуществляется в непосредственной близости от хемосорбированных триметилсилильных групп, а степень метилирования определяет тип координации аминогрупп, но при их малом содержании. При кон-

Схема 3



центрации аминогрупп, достаточной для формирования островков, степень метилирования мало влияет на степень протонизации аминогрупп, однако способствует уплотнению получаемого слоя.

БМС, содержащие кремнийгидридные группы

Интерес к этому типу наполнителей вызван возможностью проведения реакции гидросилилирования различных ненасыщенных мономеров поверхностными $\equiv\text{SiH}$ -группами под воздействием катализаторов, инициаторов и/или температуры [62, 63]. Реакция гидросилилирования является одним из основных методов формирования связи Si-C и широко применяется в кремнийорганическом синтезе. Использование этого процесса для закрепления мономера в поверхностном слое наполнителя или при формировании полимеров в присутствии гидрид-

кремнезема позволяет получать химически сшитые полимерные композиты с заданными характеристиками структуры. Впервые кремнезем, содержащий кремнийгидридные группы, был получен хемосорбцией трихлорсилана. В настоящее время существует несколько основных подходов к получению слоя с кремнийгидридными группами [64]: восстановление привитых к поверхности $\equiv\text{Si-Cl}$ -групп неорганическими гидридами (например LiAlH_4), термическое разрушение метоксигрупп и хемосорбция различных силанов. С развитием технологии синтеза силанов различной структуры спектр соединений с кремнийгидридными группами значительно расширился. Исследуемый в данной работе гидрид-кремнезем получали модифицированием поверхности раствором триэтоксисилана в этаноле с последующей трехкратной отмывкой и высушиванием образца при температуре 80–100 °С [65]. В ИК-спектре образцов (рис. 4) наблюдается интенсивная полоса с мак-

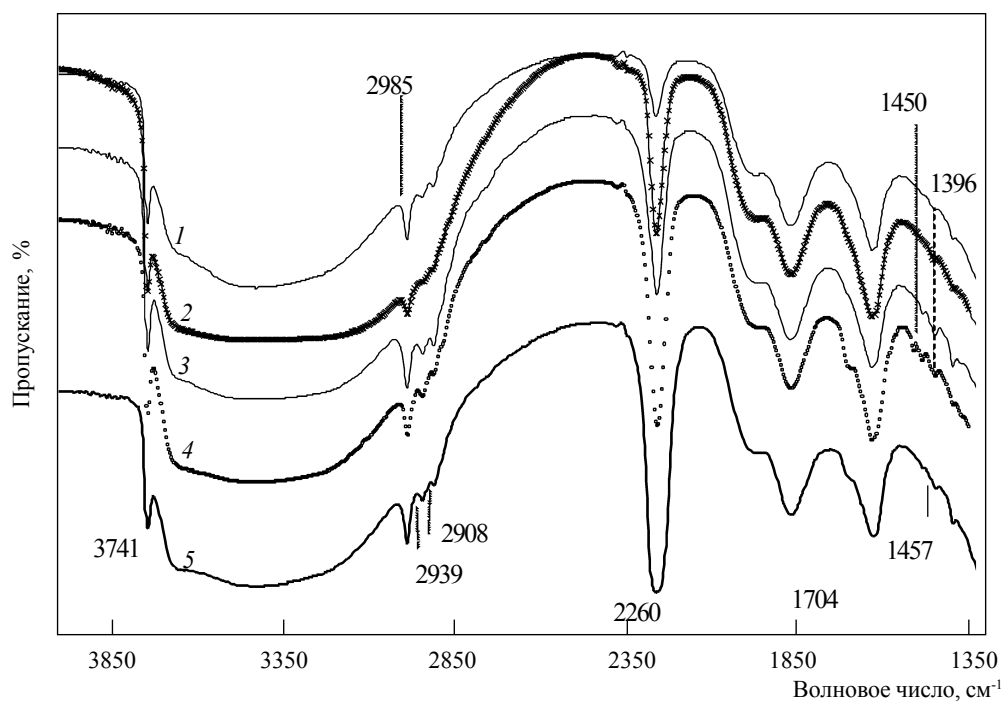
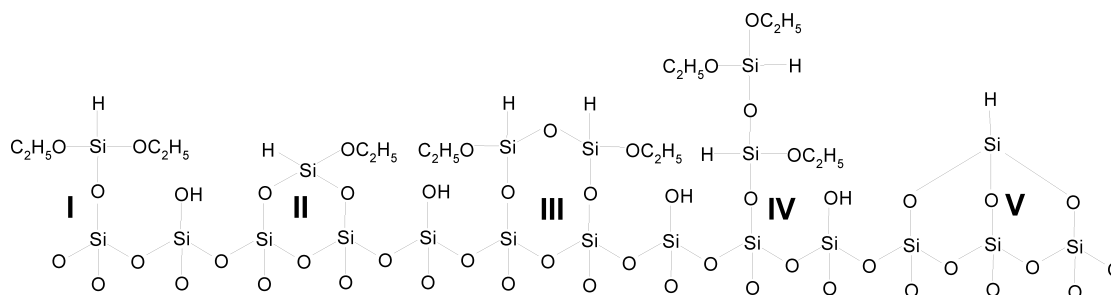


Рис. 4. ИК-спектры кремнеземов, содержащих 0,12 (1); 0,21 (2); 0,35 (3); 0,49 (4) и 0,77 ммоль/г (5) кремнийгидридных групп

Схема 4



симумом поглощения при 2260 см^{-1} , которая отвечает валентным колебаниям $\equiv\text{Si-H}$ в поверхностных группах.

Наличие в молекуле триэтоксисилана трех этоксигрупп хоть и обеспечивает высокую реакционную способность, однако при хемосорбции приводит к образованию различных поверхностных структур (см. схему 4).

Согласно результатам титриметрического анализа, при концентрации кремнийгидридных групп до $0,35\text{ ммоль/г}$ в поверхностном слое преимущественно образуются структуры типа II и III [66]. При малых концентрациях привитых кремнийгидридных групп ($0,12\text{--}0,21\text{ ммоль/г}$) изменение интенсивности полос поглощения этоксигрупп $2985\text{ (CH}_3\text{)}$, $2942\text{ (CH}_2\text{)}$, $2912\text{ см}^{-1}\text{ (CH}_3\text{)}$ сопоставимо с увеличением интенсивности полосы колебания при 2260 см^{-1} . В спектрах присутствуют полосы при 1450 и 1396 см^{-1} , относящиеся к деформационным колебаниям C–H-связи в этоксигруппах при малом их возмущении. С увеличением степени модифицирования с $0,12$ до $0,21\text{ ммоль/г}$ в спектре отмечается смещение полос асимметричных колебаний CH_3 - и CH_2 -групп к меньшим волновым числам (2981 и 2939 см^{-1}), а также появляется слабо выраженная полоса при 2885 см^{-1} , относящаяся к асимметричным колебаниям C–H-связи в CH_2 -группах. Дальнейшее увеличение концентрации поверхностных кремнийгидридных групп ведет к формированию слоя, состоящего как из изолированных, так и из сшитых поперечными сшивками молекул силана (структуры типа III). В спектрах образцов появляются полосы 1488 см^{-1} при концентрации привитых кремнийгидридных

групп $0,35\text{ ммоль/г}$, а также 1488 и 1511 см^{-1} для образца с $0,49\text{ ммоль/г}$ привитых групп. Следует отметить, что при концентрации $\equiv\text{Si-H}$ $0,49\text{ ммоль/г}$ гидролиз этоксигрупп проходит более полно, не исключено и формирование олигомерных цепей (структуры типа IV).

С дальнейшим увеличением содержания кремнийгидридных групп ($0,77\text{ ммоль/г}$) интенсивность полос в интервале $2985\text{--}2912\text{ см}^{-1}$ изменяется незначительно. На поверхности формируется слой, состоящий преимущественно из сшитых олигомерных кластеров. Наличие в спектре полосы при 3741 см^{-1} указывает на неполное замещение гидроксильных групп поверхности (несмотря на концентрацию кремнийгидридных групп, сопоставимую с концентрацией свободных гидроксильных групп на исходном кремнеземе), а следовательно, на формирование частично прикрепленной к поверхности пленки триэтоксисилана. Снижение интенсивности полос при 1511 и 1488 см^{-1} свидетельствует об уплотнении сформированных кластеров. Степень прививки при данных условиях синтеза (жидкофазное модифицирование из раствора этанола) составляет $50\text{--}60\%$ от концентрации вводимого модификатора. Следует отметить, что при избытке модификатора содержание привитых к поверхности кремнийгидридных групп обуславливается количеством растворителя. Уменьшение содержания растворителя способствует возрастанию концентрации поверхностных кремнийгидридных групп, определяемых титриметрически, что может быть отнесено к уплотнению привитого слоя. Таким образом, заполнение поверхности кремнезема

триэтоксисиланом происходит равномерно с дальнейшим формированием упорядоченных сшитых поперечными сшивками кластеров, прикрепленных к поверхности и формирующих впоследствии пленку модификатора. При избытке модификатора возможно формирование пленки над поверхностью с иммобилизацией по терминальным группам. На поверхности даже при значительной концентрации привитых кремнийгидридных групп содержатся свободные гидроксильные и остаточные этоксигруппы. При этом с изменением степени модифицирования поверхности профиль и положение полосы при 2260 см^{-1} не изменяются, что может свидетельствовать о сходном окружении привитых групп.

Формирование модифицирующего слоя, содержащего $0,15\text{ ммоль/г}$ кремнийгидридных групп на гидрофобизованной гексаметилдисилазаном на 50% поверхности, проходит с полным гидролизом этоксигрупп, образуется сшитая однородная пленка. В ИК-спектре (рис. 5а) присутствуют только полосы колебаний кремнийгидридных групп (2260 см^{-1}), асимметричных и симметричных колебаний метильных групп (2966 и 2908 см^{-1}), а также слабые полосы деформационных колебаний C–H-связи при 1457 и 1419 см^{-1} . Полоса свободных гидроксильных групп не проявляется.

При снижении степени метилирования с 50% до 30% поверхностный слой содержит гидроксиль-, метиль-, этокси- и кремнийгидридные группы. В спектре образца (рис. 5б), содержащего $0,05\text{ ммоль/г}$ кремнийгидридных групп, наряду с полосами поглощения метильных групп при 2966 и 2908 см^{-1} , появляется малоинтенсивная полоса при 2985 см^{-1} (рис. 5б), отмечаемая для монослоя триэтоксисилана. С увеличением содержания кремнийгидридных групп от $0,05$ до $0,18\text{ ммоль/г}$ интенсивность полосы 2260 см^{-1} увеличивается, но полосы этоксильных групп мало изменяются, что указывает на частичное сшивание привитых молекул между собой. Следует отметить значительное увеличение интенсивности полосы поглощения кремнийгидридных групп на метилированной поверхности по сравнению с монослоем, что указывает на изменение дипольного момента $\equiv\text{Si-H}$ -связи. На ме-

тилированной поверхности эффективность прививки выше, чем при формировании монослоя в тех же условиях. Эффективность прививки возрастает с увеличением концентрации модификатора и на метилированной на 30% поверхности составляет 70% и 90% от концентрации вводимого силана при получении материалов с $0,05$ и $0,18\text{ ммоль/г}$ привитых групп соответственно. При избытке триэтоксисилана относительно концентрации поверхностных гидроксильных групп содержание привитых кремнийгидридных групп равно $0,55\text{ ммоль/г}$, что вместе с метильными группами (30-процентное замещение гидроксильных групп или около $0,25\text{ ммоль/г}$ триметилсилильных групп) составляет величину, близкую к количеству реакционных центров на поверхности исходного кремнезема ($0,7\text{--}1\text{ ммоль/г}$ OH-групп), как и для образца, содержащего $0,15\text{ ммоль/г}$ аминогрупп на метилированной на 50% поверхности (рис. 5а, спектр 2). Однако в спектре присутствует интенсивная полоса при 3745 см^{-1} (рис. 5б, спектр 4), указывающая на наличие свободных гидроксильных групп. Изменение соотношения интенсивности полос колебаний $-\text{CH}_3$ этоксигрупп (2985 см^{-1}), триметилсилильных групп (2908 см^{-1}), $-\text{CH}_2$ этоксильных групп (2935 см^{-1}) и полосы при 2966 см^{-1} ($\nu_{\text{ас}}\text{CH}_3$) свидетельствует о значительном содержании в образце спиртовых остатков. Наличие двух полос при 1450 и 1396 см^{-1} (ранее отмеченных в спектрах образцов с $0,1$ и $0,2\text{ ммоль/г}$ $\equiv\text{Si-H}$ -групп) вместе с полосой при 1488 см^{-1} , характерной для образца с $0,49\text{ ммоль/г}$ $\equiv\text{Si-H}$ -групп, позволяет предположить присутствие на поверхности разных структур, в том числе и кластерного типа с низкой степенью гидролиза этоксигрупп. А наличие в спектре полос 2784 и 2750 см^{-1} , более характерных для диметилэтоксильных групп, свидетельствует о взаимном влиянии триметилсилильных и этоксильных групп. Отмеченные особенности указывают на изменение механизма формирования модифицирующего слоя на метилированной поверхности: закрепление молекул модификатора и формирование поперечных связей происходят непосредственно на поверхности, а не над ней с последующей хемосорбцией образо-

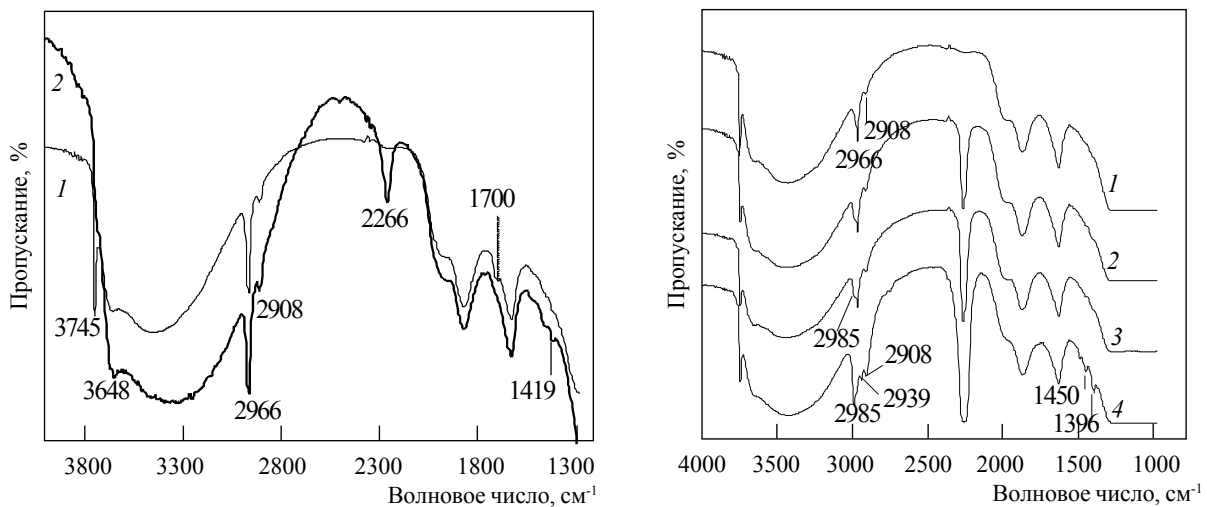


Рис. 5. ИК-спектры: *а* – метилированного на 50% кремнезема (1) и полученного на его основе гидрид-кремнезема (2); *б* – метилированного на 30% кремнезема (1) и полученных на его основе гидрид-кремнезёмов с содержанием $\equiv\text{Si-H}$ -групп 0,05 (2); 0, 18 (3) и 0,55 ммоль/г (4)

вавшейся пленки, как отмечалось при формировании монослоя триэтоксисилана на немодифицированном кремнеземе.

Следовательно, в этой системе структуру модифицирующего слоя обуславливает структура гидратного покрова кремнезема. Чем больше на поверхности кремнезема метилсилильных групп, а следовательно, меньше адсорбированной воды, тем полнее проходит гидролиз этоксильных групп, формируется более упорядоченный слой. С увеличением концентрации вводимого триэтоксисилана, скорее всего, происходит наслаивание последующих молекул модификатора по функциональным группам закрепленных на поверхности молекул.

Значительное влияние структуры гидратного покрова кремнезема на формирование слоя триэтоксисилана отмечается при сравнении спектров образцов, полученных на основе метилированных на 30% и 20% кремнезёмов. В случае 20% метилирования кремнезема степень прививки кремнийгидридных групп значительно ниже, как и степень гидролиза этоксильных групп. В спектре 2 (рис. 6), как и в предыдущем случае при 10-процентном содержании кремнийгидридных групп (рис 5б, спектр 2), отмечается полоса асимметричных колебаний

$-\text{CH}_3$ -групп при 2966 см^{-1} . Но полоса колебаний в $-\text{CH}_3$ этоксигруппы при 2981 см^{-1} не проявляется. Полоса симметричных колебаний $-\text{CH}_3$ (2908 см^{-1}) перекрывается в силу увеличения интенсивности полосы асимметричных колебаний $-\text{CH}_2-$ при 2939 см^{-1} , и проявляется полоса симметричных колебаний в $-\text{CH}_2-$ при 2858 см^{-1} , что указывает на меньшую степень гидролиза этоксигрупп. Очевидно, что привитый слой содержит большее количество воды, чем метилированный на 30% гидрид-кремнезём. Интересным является присутствие в спектрах исходного метилированного и гидридсодержащего (как и в спектре исходного метилированного) кремнезема полосы около 1700 см^{-1} , предположительно относящейся к сорбированному на основных центрах немодифицированных участков поверхности CO_2 , а также полос колебаний C-H-связи при 1457 и 1407 см^{-1} , отмечаемых выше для образцов со значительно большей концентрацией кремнийгидридных групп в монослое ($0,49$ и $0,77\text{ ммоль/г}$). С увеличением содержания привитых кремнийгидридных групп интенсивность полос 2966 , 2941 , 2908 , 2865 см^{-1} не изменяется, а полос при 1700 и 1457 см^{-1} – значительно снижается. Следует отметить, что уменьшение интенсивности полосы при 1700 см^{-1}

вследствие дополнительного прогрева подготовленных к анализу образцов (150 °С, 1 ч) находится в обратной зависимости от степени покрытия поверхности. По сравнению с метилированным на 30% гидрид-кремнеземом, с увеличением концентрации кремнийгидридных групп на 20-процентных образцах поверхностный слой содержит меньшее количество этоксильных групп, на что указывает отсутствие в спектре полос, характерных именно для колебаний слабозмущенных $\equiv\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5$ -групп (1488, 1450 и 1396 cm^{-1}). В условиях модифицирования поверхности при избытке триэтоксисилана полоса при 1700 cm^{-1} не наблюдается, что, вероятно, связано с полным экранированием поверхности модифицирующим слоем. Однако наблюдается слабая полоса при 2981 cm^{-1} ($-\text{CH}_3$), не отмечаемая в спектрах образцов этой серии, но характерная для монослоя триэтокси-

силана, а также появляется новая полоса при 2881 cm^{-1} , которая относится к колебаниям в CH_3 -группах.

Таким образом, для данной степени метилирования принцип формирования слоя триэтоксисилана схож с таковым для гидратированной поверхности (формирование монослоя), однако присутствие метильных групп обеспечивает более полный гидролиз этоксильных групп и образование более упорядоченного слоя на поверхности, а не над ней с последующим закреплением.

Некоторые примеры использования кремнезёмов с гидридметильными и аминометильными БМС

Помимо использования кремнезёмов с бинарными слоями в процессах сорбции и разде-

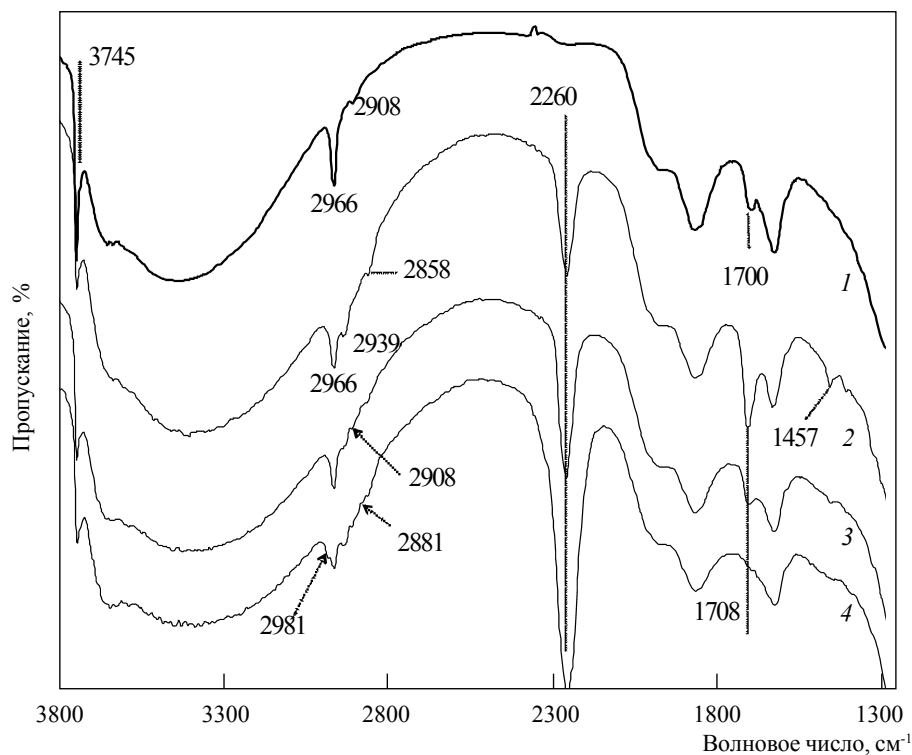


Рис. 6. ИК-спектры метилированного на 20% кремнезема (1) и гидрид-кремнезёмов, полученных на его основе, с концентрацией кремнийгидридных групп 0,07 (2); 0,14 (3) и 0,9 (4) ммоль/г

ления или закрепления биологически активных соединений, несомненно перспективным является получение на их основе наноразмерных композитов и полимерных композиционных материалов. Известно, что аминированные кремнеземы служат эффективными наполнителями эпоксилов, а гидрид-кремнеземы широко используются для получения химически структурированных композитов на основе винилсодержащих или акрилатных мономеров. В результате прохождения реакции гидросилилирования ненасыщенной С=C-связи мономера (или полимера) кремнийгидридными группами образуются гидролитически стабильные Si-C-связи наполнителя с матрицей. Однако гидрофильность поверхности частиц наполнителя усложняет его диспергирование, а следовательно, ведет к неравномерному распределению в полимерной матрице. Наличие в поверхностном слое метильных групп вместе с повышением химической активности амино- и кремнийгидридных групп значительно улучшает однородность получаемого композита, обеспечивая упорядоченность формируемой сшитой структуры [67]. Так, использование гидрид-метил-кремнеземов как наполнителей для метакрилатстирольных кополимеров обеспечивает контроль механизма полимеризации в поверхностном слое, определяющего микроструктуру материала [68]. В зависимости от соотношения и концентрации метильных и кремнийгидридных групп изменяются направление роста полимерной цепи (от или к поверхности), состав кополимера (чередование мономерных блоков), конформация образующихся макромолекул, размер и упорядоченность структуры кополимерных доменов.

Представляет интерес получение на поверхности кремнеземов с БМС наночастиц металлов (золота, серебра, платины, палладия). Как кремнийгидридные, так и аминогруппы обладают восстановительными свойствами. В случае аминокремнеземов эффективность восстановления металлов из водных растворов солей обуславливается строением привитого слоя: окружение аминогруппы может как усиливать, так и снижать ее активность, к тому же формирование частичек происходит только при аrouch-

ной структуре слоя, обеспечивающей фиксацию ионов [49]. Как было показано для монослоя аминопропилтриэтоксисилана, в присутствии поливинилпирролидона на поверхности формируются частички серебра диаметром 5–15 нм [69]. На кремнеземе, модифицированном метиламинопропилдиэтоксисилоном, т. е. при наличии в поверхностном слое метильных групп в соотношении с аминопропильными 1:1, формировались металлические частички (в данном случае золота) диаметром 3,8 нм [70]. В то же время модифицирующий слой, состоящий из триметилсилильных и аминопропильных групп, при условии сохранения арочной структуры позволяет синтезировать частички серебра диаметром менее 3 нм [71]. В случае восстановления на гидридсодержащих кремнеземах металлов, которые стоят в ряду напряжений после водорода, определяющим размер частиц фактором является не морфология привитого монослоя, а содержание кремнийгидридных групп или концентрация прекурсора металла [72, 73]. Но и в этом случае наличие в поверхностном слое кремнезема метильных групп наряду с кремнийгидридными способствует снижению размера получаемых частиц [74]. Роль метильных групп в таких системах состоит в регулировании интенсивности контакта растущих частиц металла друг с другом и с поверхностью кремнезема.

Выводы

Рассмотренные в работе частично метилированные кремнеземы с привитыми аминопропильными и кремнийгидридными группами являются лишь одними из представителей нового класса материалов. На данном этапе накопленный объем данных не позволяет четко сформулировать параметры контроля топографии и зависимость структура–свойства полученных модифицирующих слоев. И все же вариантность свойств поверхности с бифункциональным модифицирующим слоем значительно расширяет область применения кремнеземов как наноразмерных матриц, носителей или наполнителей. В этой связи детальное изучение процессов фор-

мирования бинарных слоев, исследование взаимного влияния привитых функциональных групп, систематизация данных о зависимости свойств поверхности от структуры привитого слоя откроют дополнительные возможности в синтезе высокоселективных адсорбентов, нанокатализаторов и полимерных композитов с уникальными характеристиками.

У статті розглянуто досвід, накопичений при синтезі та використанні високодисперсних кремнеземів із біфункціональними модифікувальними шарами, а також перспективи дальшого розвитку таких систем. За даними ІЧ-спектроскопії проаналізовано особливості формування біфункціональних шарів, що містять амінопропільні чи кремнійгідридні групи, на частково гідрофобізованій триметилсилільними групами поверхні високодисперсного кремнезему. Показано ефективність застосування їх у синтезі нанокompозитів заданої морфології.

Ключові слова: кремнезем, біфункціональні модифікувальні шари, метильні групи, амінопропільні групи, кремнійгідридні групи, структура прищепленого шару

In this paper the experience accumulated in preparation and utilisation of silica fillers with chemically grafted mixed-functional layer as well as perspectives of following development for such system were discussed. Features of the formation of the mixed-functional layer containing aminopropyl or silicon-hydride groups on high dispersed silica surface partially hydrophobized by trimethylsilyl group were analyzed with use the IR spectroscopy data. The effectiveness of their application in the synthesis of the nanocomposites with target morphology was shown.

Key words: silica, mixed-functional modified layers, methyl groups, aminopropyl groups, silicon-hydride groups, attached layer structure

1. Vansant E.F., Van Der Voort P., Vrancken K.C. Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface. Amsterdam: Elsevier, 1995. – 556 p.
2. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002. – 414 с.
3. Tertykh V.A. Functionalization of silica surfaces // Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology / Eds. J.A. Schwarz, C. Contesku, K. Putyera. – New York: Marcel Dekker, 2004. – P. 1269–1276.
4. Erard J.-F., Nagy L., Kovats E. The preparation of mixed organic layers chemically bonded on silicon dioxide // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Engineer. Aspects. – 1984. – 9, N 2. – P. 109–132.
5. Crowther J.B., Fazio S.D., Hartwick R.A. High-performance liquid chromatographic separation of oligonucleotides and other nucleic acid constituents on multifunctional stationary phases // J. Chromatography A. – 1983. – 282. – P. 619–628.
6. Nucleophilic Displacements in Mixed Self-Assembled Monolayers / Fryxell G.E., Rieke P.C., Wood L.L. et al. // Langmuir. – 1996. – 12, N 21. – P. 5064–5075.
7. Mixed bonded phases for high-performance liquid chromatography: I. Synthesis and physico-chemical characterization / Chartier A., Gonnet C., Morel D. et al. // J. Chromatography A. – 1988. – 438. – P. 263–271.
8. Ge S., Takahara A., Kajiyama T. Phase Separated Morphology of an Immobilized Organosilane Monolayer Studied by a Scanning Probe Microscope // Langmuir. – 1995. – 11, N 4. – P. 1341–1346.
9. Scanning force microscopic studies of surface structure and protein adsorption behavior of organosilane monolayers / A. Takahara, K. Kojo, S.-R. Ge, T. Kajiyama // J. Vac. Sci. Technol. A. – 1996. – 14, N 3. – P. 1747–1755.
10. Sagiv J. Organized monolayers by adsorption. I. Formation and structure of oleophobic mixed monolayers on solid surfaces // J. Amer. Chem. Soc. – 1980. – 102, N 1. – P. 92–98.
11. Offord D.A., Griffin J.H. Kinetic control in the formation of self-assembled mixed monolayers on planar silica substrates // Langmuir. – 1993. – 9, N 11. – P. 3015–3025.
12. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. – М.: Высшая школа, 1986. – 360 с.
13. Aoki K. Theory of phase separation of binary self-assembled films // J. Electroanal. Chem. – 2001. – 513. – P. 1–7.
14. Adsorption on Silica Surface // Surfactant Science Series, 90 / Ed. E. Papirer – New York: Marcel Dekker, Inc., 2000. – 753 p.
15. Fadeev A.Yu., Lisichkin G.V. Structure and molecular organization of bonded layers of chemically modified silicas // Chapter 1.7 in «Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents», A. Dabrowski and V.A. Tertykh (Eds.), Elsevier: Amsterdam. – 1996. – 99. – P. 191–211.
16. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина. – М.: Физматлит, 2003. – 592 с.
17. Холин Ю.В., Зайцев В.Н. Комплексы на поверхности химически модифицированных кремнеземов / Под ред. В.В. Скопенко. – Харьков: Фолио, 1997. – 287 с.
18. Haginaka J., Wakai J., Yasuda H. Synthesis of mixed-functional-phase silica supports for liquid chromatography and their applications to assays of drugs in serum // J. Chromatography A. – 1990. – 535, N 28. – P. 163–172.
19. Schmohl A., Khan A., Hess P. Functionalization of oxidized silicon surfaces with methyl groups and their characterization // Superlatt. Microstruct. – 2004. – 36. – P. 113–121.

20. *Correlation of Molecular Organization and Substrate Wettability in the Self-Assembly of n-Alkylsiloxane Monolayers* / Parikh A.N., Liedberg B., Atre S.V. et al. // *J. Phys. Chem.* – 1995. – **99**, N 24. – P. 9996–10008.
21. Влияние гидратации поверхности кремнезема на хемосорбцию диметилдихлорсилана / Чуйко А.А., Машенко В.М., Хабер Н.В. и др. // *Физ.-хим. мех. лиофил. дисп. сист.* – 1973. – № 4. – С. 43–48.
22. *Киселев А.В., Кузнецов Б.В., Ланин С.Н.* Химическое модифицирование силикагелей с различной степенью дегидроксилации поверхности // *Коллоидный журнал.* – 1976. – **38**, № 1. – С. 158–162.
23. *Пак В.Н., Туз Т.В., Кольцов С.И.* Участие адсорбированной воды в реакциях молекулярного наслаивания // *Известия вузов: Химия и хим. технология.* – 1981. – **24**, № 8. – С. 985–986.
24. *Le Grange J.D., Markham J.L., Kurkjian C.R.* Effects of surface hydration on the deposition of silane monolayers on silica // *Langmuir.* – 1993. – **9**, N 7. – P. 1749–1753.
25. *Silanation of silica surfaces. A new method of constructing pure or mixed monolayers* // P. Silberzan, L. Leger, D. Ausserre, J.J. Benattar // *Langmuir.* – 1991. – **7**, N 8. – P. 1647–1651.
26. *Игнатьева Л.А., Квливидзе В.И., Киселев В.Ф.* О механизме элементарного акта взаимодействия воды с поверхностью окислов // *Связанная вода в дисперсных системах.* – М.: Изд-во МГУ, 1970. – Вып. 1. – С. 56–73.
27. *McGovern M.E., Kallury K.M.R., Thompson M.* Role of Solvent on the Silanization of Glass with Octadecyltrichlorosilane // *Langmuir.* – 1994. – **10**, N 10. – P. 3607–3614.
28. *Лисичкин Г.В.* Химическое модифицирование поверхности минеральных веществ // *Смазочно-охлаждающие жидкости.* – 1996. – № 4. – С. 52–59.
29. *Основные закономерности взаимодействия силанольных групп кремнезема с алкилхлорсиланами* / В.А. Тертых, В.В. Павлов, К.И. Ткаченко, А.А. Чуйко // *Теор. и эксперим. химия.* – 1975. – **11**, № 2. – С. 174–181.
30. *Спектральное исследование структурной воды на поверхности кремнезема* / В.А. Тертых, А.А. Чуйко, В.А. Соболев, А.И. Бобрышев // *Укр. хим. журнал.* – 1971. – **37**, № 12. – С. 1242–1246.
31. *Кузема П.О.* Синтез, спектральне дослідження і комп'ютерне моделювання структури кластерів на поверхні кремнезему // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* – К.: Вид. дім «КМ «Академія». – 2003. – Вып. 9. – С. 18–25.
32. *Effect of Surface Hydride, Vinyl, and Methyl Groups on Thermal Stability of Modified Silica-Divinylbenzene-Di(Methacryloyloxymethyl)Naphthalene Composites* / Y.M. Bolbukh, P.O. Kuzema, V.A. Tertykh, B. Gawdzik // *Int. J. Polym. Mat.* – 2007. – **56**, N 8. – P. 803–823.
33. *Silylation and surface properties of chemically grafted hydrophobic silica* / M.C. Capel-Sanchez, L. Barrio, J.M. Campos-Martin, J.L.G. Fierro // *J. Colloid Interface Sci.* – 2004. – **277**. – P. 146–153.
34. *Modification of nano-fibriform silica by dimethyl-dichlorosilane* / Wang L., Lu A., Xiao Z. et al. // *Appl. Surf. Sci.* – 2009. – **255**. – P. 7542–7546.
35. *Кузема П.О.* Змочування кремнеземів різної гідрофобності водою та деканом // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* – 2010. – **1**, № 2. – С. 200–208.
36. *Котова О.Б., Вайон Й., Понарядов А.В.* Наноструктурная минеральная поверхность: сорбционные свойства // *Вестник Ин-та геологии Коми науч. центра Урал. отд. РАН.* – 2010. – № 10. – С. 8–10.
37. *Калинкин А.М.* О взаимосвязи механически индуцированного поглощения диоксида углерода силикатными минералами и растворении CO₂ в силикатных расплавах // *Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов.* М-лы Всерос. науч. конф. – Апатиты: Изд-во Кольск. научн. центра РАН, 2008. – Ч. 1. – 287 с.
38. *Кузема П.А., Покровский В.А.* Масс-спектрометрическое исследование термостимулированных химических реакций на поверхности высокодисперсных кремнеземов регулируемой гидрофобности // *Масс-спектрометрия.* – 2005. – **2**, № 4. – С. 305–316.
39. *Influence of organic solvents on interfacial water at surfaces of silica gel and partially silylated fumed silica* / Turov V.V., Gun'ko V.M., Tsapko M.D. et al. // *Appl. Surf. Sci.* – 2004. – **229**. – P. 197–213.
40. *Кузема П.О., Ботьбух Ю.М.* Високодисперсні кремнеземи з метильними та гідридними поверхневими групами як наповнювачі полімерів // *Сб. м-лов XIII междунар. науч.-практ. конф. «Технологии XXI века».* – Алушта, 2006. – С. 98–102.
41. *Белякова Л.А., Бесараб Л.Н.* Влияние строения поверхности функциональных органокремнеземов на адсорбцию холевой кислоты // *Журн. физ. химии.* – 2008. – **82**, № 5. – С. 940–944.
42. *Тертых В.А., Бурушкина Т.Н., Чуйко А.А.* Модификация свойств полимеров и полимерных материалов. – К.: Наукова думка, 1965. – 85 с.
43. *Чуйко А.А., Тертых В.А., Павлик Г.Е.* Аминокремнеземы как химически активные сорбенты и наполнители полимерных материалов // *Коллоидный журнал.* – 1965. – **27**, № 6. – С. 903–907.
44. *Тертых В.А., Чуйко А.А., Неймарк И.Е.* Исследование взаимодействия у аминпропил и β-цианэтилтриэтоксисиланов с поверхностью аэросилол методом ИК-спектроскопии // *Теор. и эксперим. химия.* – 1965. – № 3. – С. 400–405.
45. *Холин Ю.В., Зайцев В.Н.* Функционализированные материалы. – Т. 3: Комплексы на поверхности химически

- модифицированных кремнезёмов. – Харьков: Фолио, 1997. – 136 с.
46. *Supramolecular structures on silica surfaces and their adsorptive properties* / Belyakov V.N., Belyakova L.A., Varvarin A.M. et al. // *J. Colloid Interface Sci.* – 2005. – **285**, N 1. – P. 18–26.
47. *Комплексообразование меди(II) с алифатическими аминами, ковалентно закрепленными на поверхности кремнезёма* / Ю.В. Холин, В.Н. Зайцев, С.А. Мерный, О.А. Варзацкий // *Журн. неорг. химии.* – 1995. – **40**, № 8. – С. 1325–1330.
48. *Structural characterization of (3-aminopropyl) triethoxysilane modified silicas by silicon-29 and carbon-13 nuclear magnetic resonance* / G.S. Caravajal, D.E. Leyden, G.R. Quinting, G.E. Maciel // *Anal. Chem.* – 1988. – **60**. – P. 1776–1786.
49. *Холин Ю.В.* Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнезёмов: содержательные модели, математические методы и их приложения. – Харьков: Фолио, 2000. – 288 с.
50. *Тертых В.А., Агзамходжаев А.А., Чуйко А.А.* Синтез и исследование поверхности аминоорганокремнезёмов // *Известия АН СССР: Серия хим.* – 1968. – № 8. – С. 1739–1743.
51. *Тертых В.А., Белякова Л.А.* Химические реакции с участием поверхности кремнезёма. – К.: Наукова думка, 1991. – 264 с.
52. *IR Spectroscopic Study of the Basicity of Aminated Silica Gels* / V.N. Panchenko, V.A. Pozimenko, E.A. Paukshtis, V.A. Zakharov // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2009. – **54**, N 11. – P. 1798–1803.
53. *Спектроскопия атомов и молекул* / Г.Е. Павлик, А.А. Чуйко, В.А. Храновский, И.Е. Неймарк. – К.: Наукова думка, 1968. – 401 с.
54. *Kulkarni S.A., Ogale S.B., Vijayamohan K.P.* Tuning the hydrophobic properties of silica particles by surface silanization using mixed self-assembled monolayers // *J. Colloid Interface Sci.* – 2008. – **318**. – P. 372–379.
55. *Jal P.K., Patel S., Mishra B.K.* Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions // *Talanta.* – 2004. – **62**. – P. 1005–1028.
56. *Long D.A.* Infrared and Raman characteristic group frequencies. Tables and charts George Socrates. – John Wiley and Sons, Ltd, Chichester, Third Edition, 2001. – 366 p.
57. *Saleh K., Lazghab M., Guigon P.* Chemical hydrophobisation of silica-based porous particles with n-Octadecyltrichlorosilane (ODTCS) by a solventless process in a fluidised-bed reactor // *Powder Technol.* – 2009. – **190**. – P. 192–199.
58. *Fumed silica/polymer hybrid nanoparticles prepared by redox-initiated graft polymerization in emulsions* / Peng M., Liao Z., Zhu Z. et al. // *J. Mater. Sci.* – 2009. – **44**, N 23. – P. 6286–6293.
59. *Тертых В.А., Павлов В.В., Чуйко А.А.* Изолированные аминогруппы на поверхности дисперсных кремнезёмов // *Ж. физ. химии.* – 1977. – **51**, № 3. – С. 651–655.
60. *Assessing site-isolation of amine groups on aminopropyl-functionalized SBA-15 silica materials via spectroscopic and reactivity probes* / J.C. Hicks, R. Dabestani, A.C. Buchanan, C.W. Jones // *Inorg. Chim. Acta.* – 2008. – **361**. – P. 3024–3032.
61. *Аминоорганокремнезёмы как химически активные сорбенты и наполнители полимерных материалов* / В.А. Тертых, Е.А. Чуйко, А.А. Чуйко, И.Е. Неймарк // *Коллоидный журнал.* – 1966. – **28**, № 2. – С. 278–282.
62. *Pesek J.J., Matyska M.T.* Methods for the Modification and Characterization of Oxide Surfaces // *Interface Sci.* – 1997. – **5**, N 103. – P. 103–117.
63. *Tertykh V.A., Yanishpolskii V.V., Bolbukh Yu.N.* Synthesis and characterization of functional chemically modified silica fillers // *Macromol. Symp.* – 2003. – **194**. – P. 141–146.
64. *Tertykh V.A., Belyakova L.A.* Solid-phase hydrosilylation reactions with participation of modified silica surface // Chapter 1.6 in «Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents», A. Dabrowski and V.A. Tertykh (Eds.). – Elsevier: Amsterdam, 1996. – P. 147–189.
65. *Большух Ю.Н., Янишпольский В.В., Тертых В.А.* Гидридсодержащие кремнезёмы в процессах гидросилилирования олефиновых мономеров // *Журнал прикладной химии.* – 2004. – **77**, № 11. – С. 1826–1832.
66. *Большух Ю.М.* Кремнійгідридни групи поверхні кремнезему в реакціях гідросилілювання та полімеризації олефінів: Автореф. дис. ... канд. хім. наук: 01.04.18 / Ін-т хімії поверхні НАН України. – К., 2004. – 20 с.
67. *Нанодисперсний кремнезём з прищепленими аминогруппами як наповнювач епоксидного полімеру* / І.В. Малахова, Ю.М. Большух, В.А. Тьортих, О.В. Шийчук // *Полімерний журнал.* – 2007. – **29**, № 2. – С. 149–153.
68. *Большух Ю.М.* Хімічно активні кремнезёмні наповнювачі полімерних систем // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* – 2009. – № 15. – С. 55–68.
69. *Kim C.Y., Yi S.-C.* Synthesis and characterization of silver-silica heterogeneous nanocomposite particles by an alcohol reducing method // *J. Cer. Process. Res.* – 2009. – **10**, N 4. – P. 462–468.
70. *Gold nanoparticles on silica monospheres modified by amino groups* / Penkova A., Blanes J.M., Cruz S.A. et al. // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2009. – **117**. – P. 530–534.
71. *Katok K.V., Bol'bukh Yu.N., Tertykh V.A.* Chemical modification of silica surface by immobilization of amino groups for synthesis of silver nanoparticles // *NATO Science Series II. Mathematics, Physics and Chemistry «Water Treatment Technologies for the Removal of High-Toxicity Pollutants»*, M. Vaclavikova, K. Vitale,

- G. Gallios, L. Ivanicova (Eds.), Springer. – 2009. – P. 283–287.
72. *Наночастицы золота в поверхностном слое кремнеземных матриц* / К.В. Каток, В.В. Янишпольский, В.А. Тертых, Е.И. Оранская // *Наноструктурное материаловедение*. – 2008. – № 1. – С. 20–26.
73. *Controlled reduction of palladium nanoparticles on surface of chemically modified silicas* / Ivashchenko N.A., Ter-tykh V.A., Yanishpolskii V.V. et al. // *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, Special Issue: Nanoscience and Nanotechnology: Materials*. – 2011. – 42, N 1. – P. 64–69.
74. *Application of silane-modified silicas for regulation of palladiumnanoparticles sizes* / Ivashchenko N.A., Ter-tykh V.A., Yanishpolskii V.V. et al. // 33rd Int. Conf. on Vacuum Microbalance and Thermoanalytical Techniques (ICVMTT33) and 3-rd Composition Conf. «Hybrid Nanocomposites and Their Applications» (June 26–30, 2011, Zamosc, Poland). – Zamosc, 2011. – P. 95.