

ГАЗОФАЗНОЕ СОЛЬВАТО-СТИМУЛИРОВАННОЕ АДСОРБЦИОННОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ НАНОКРЕМНЕЗЕМА ВАЗЕЛИНОВЫМ МАСЛОМ

Л.В. Носач

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, nosachlv@ukr.net*

Путиём газофазного сольвато-стимулированного адсорбционного модифицирования на поверхности наноразмерного кремнезёма получено монослойное покрытие из неполярного вещества – вазелинового масла. В перспективе такое модифицирование позволит регулировать фармакологические свойства энтеросорбентов на основе нанокремнезёма. Показано, что из двух факторов, способствующих процессу адсорбционного модифицирования вазелиновым маслом, – нагревания и сольватации – второй является более эффективным. Установлено, что в ИК-спектре нанокремнезёма полоса поглощения с максимумом 3750 см^{-1} , характеризующая поверхностные свободные силанольные группы, вследствие их дисперсионных взаимодействий с молекулами вазелинового масла смещается на 55 см^{-1} к значению 3695 см^{-1} .

Вступление

Наноразмерный кремнезём является исходным веществом для получения энтеросорбента "Силикс" и других препаратов сорбционно-детоксикационного действия [1]. При использовании энтеросорбентов в лечебной практике одним из отрицательных побочных эффектов является возникновение запоров. В случае "Силикса" такое явление наблюдается лишь в одиночных случаях [2], однако желательно вообще его отсутствие.

Вазелиновое масло допущено Министерством здравоохранения для наружного и внутреннего применения. При приёме внутрь вазелиновое масло оказывает мягкое слабительное действие. Кроме того, его используют при отравлениях жирорастворимыми ядами, например, бензином, керосином, бензолом, четырёххлористым углеродом и др. Наружно его применяют для новорожденных, для наружного применения в косметологии, а также как основу для жидких мазей [3].

Адсорбционное модифицирование сорбента вазелиновым маслом может позволить полностью исключить закрепляющее свойство препарата "Силикс", повысить его биосовместимость, улучшить характеристики нанокремнезёма как наполнителя мазей, а также, при необходимости, придать нанокремнезёму необходимую степень гидрофобности. Поскольку и нанокремнезем, и вазелиновое масло сорбируют различные по природе токсические вещества, то путем их соединения можно также создавать комбинированные препараты комплексного действия для использования в патогенетической и симптоматической терапиях.

Поэтому целью исследования было проведение адсорбционного модифицирования нанокремнезёма вазелиновым маслом в условиях газовой дисперсионной среды.

Объекты и методы исследования

В качестве сорбента использовался нанокремнезём марки Асил-300 с величиной удельной поверхности $230\text{ м}^2/\text{г}$ и концентрацией свободных силанольных групп ($\alpha_{\text{ОН}}$) $0,62 \pm 0,02\text{ ммоль}/\text{г}$ производства Калушского ОЭЗ (Украина). Такой кремнезём состоит

из частиц сферической формы диаметром 9 – 10 нм. Модификатором служило вазелиновое медицинское масло ГОСТ 3164-78 (ЗАО "Медхим", Самара, Россия).

Нанесение монослойного покрытия вазелинового масла на поверхность нанокремнезёма осуществлялось описанным в [4] способом газофазного сольватостимулированного адсорбционного модифицирования (ГССАМ) с применением реактора интенсивного перемешивания (РИП). Для этого в РИП, который представляет собой стеклянную колбу, снабжённую лопастной мешалкой, загружали расчётные количества ингредиентов (200 мг вазелинового масла на 1 г нанокремнезёма, что примерно соответствует количеству, необходимому для создания монослойного покрытия из высокомолекулярных веществ [5]), затем включали мешалку. При достижении оборотов мешалки 400–500 мин⁻¹ смесь переходила в псевдооживленное состояние. При необходимости проводили нагрев РИП до 95 °С.

Когда ингредиенты переходили в псевдооживленное состояние, в РИП добавляли гексан путём прикапывания, со скоростью 1–2 капли в секунду, и выдерживали при перемешивании в течение 5 ч. Количество гексана составляло 500 мг на 1 г нанокремнезёма, который при этом оставался сыпучим вследствие своей высокой маслоёмкости. Время модифицирования варьировалось от 4 до 10 ч. Для исследования зависимости степени модифицирования нанокремнезёма от времени и условий проведения процесса эксперимента, каждый час отбирали пробы образца. После окончания модифицирования мешалку останавливали, образец выгружали и выдерживали на воздухе при 80 °С для удаления паров гексана.

ИК-спектры полученных образцов записывали с помощью спектрофотометра с фурье-преобразованием "Термо-Николет" (США). Исследуемые образцы прессовали в пластинки размером 8×28 мм и массой 20±0,5 мг в специальной пресс-форме.

Поскольку главные сорбционные центры нанокремнезёма – свободные силанольные группы – статистически равномерно размещены на поверхности первичных частичек и проявляются в ИК-спектрах в виде узкой интенсивной полосы 3750 см⁻¹, то степень их возмущения вследствие взаимодействия с адсорбированными молекулами соответствует степени покрытия поверхности Θ . Ее рассчитывали из соотношений оптических плотностей полосы свободных силанольных групп 3750 см⁻¹ до и после модифицирования вазелиновым маслом (соответственно D_0 и D) по формуле

$$\Theta = 1 - D/D_0.$$

Энергию взаимодействия молекул модификатора со свободными силанольными группами поверхности нанокремнезёма оценивали из ИК-спектральных данных по сдвигу полосы поглощения 3750 см⁻¹ по формуле

$$-\Delta H = 1,906 \cdot (\Delta\nu)^{1/2} + K, \quad (1)$$

где ΔH – энтальпия взаимодействия в кДж/моль, $\Delta\nu$ – сдвиг частоты поглощения в см⁻¹, K – коэффициент, который равен 9,6 кДж/моль для молекул с sp²- и sp³-гибридизацией электронных пар атомов, участвующих в образовании водородной связи с силанольными группами [6].

Результаты и их обсуждение

Уже через 1 ч модифицирования в РИП в ИК-спектре нанокремнезёма наблюдается снижение интенсивности полосы поглощения свободных силанольных групп 3750 см⁻¹ и появление достаточно узких полос с максимумами у 1382, 1461, 2853, 2928 и 3695 см⁻¹ (рис.1). На основании литературных данных [7] первые две полосы можно интерпретировать как проявление соответственно симметричных $\delta(\text{CH}_3)$ и антисимметричных $\delta(\text{CH}_2)$ и $\delta(\text{CH}_3)$ деформационных колебаний групп –CH₂ и –CH₃, а две следующие – как валентные колебания $\nu(\text{C}-\text{H})$ этих же групп. Наиболее интересно появление в ИК-спектре достаточно узкой полосы 3695 см⁻¹. По данным

А.В. Киселёва [8] указанная полоса является результатом смещения поглощения 3750 см^{-1} вследствие взаимодействия свободных силанольных групп с адсорбированными молекулами вазелинового масла, которое по химическому составу представляет собой смесь предельных углеводородов $\text{C}_{10} - \text{C}_{15}$ [9].

По классификации Киселева [10] нанокремнезём относится в сорбентам второго типа. Это специфические сорбенты, содержащие на поверхности электроноакцепторные центры, например, гидроксильированные кремнеземы, алюмосиликаты и т.п. По той же классификации вазелиновое масло является представителем адсорбтивов группы А. В нее входят инертные газы и неполярные молекулы насыщенных углеводородов. Поскольку нанокремнезём относится в сорбентам второго типа, а насыщенные углеводороды – к молекулам группы А, то согласно [8, 10] между ними возникает только неспецифическое взаимодействие, которое включает дисперсионное и электростатическое индукционное. Такое слабое взаимодействие и обуславливает незначительный сдвиг полосы свободных силанольных групп всего на 55 см^{-1} , что хорошо согласуется с литературными данными. Например, для случая адсорбции на поверхности полностью дегидратированного в вакууме аэросила близкой по строению молекулы гексана приводится [8] значение $\Delta\nu$, равное 40 см^{-1} .

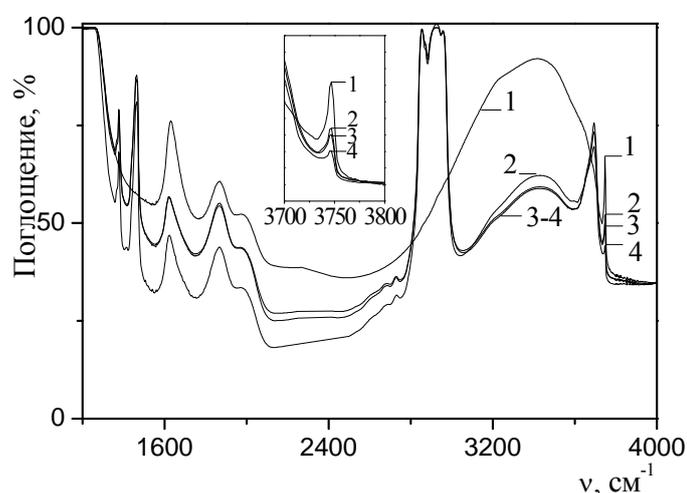


Рис. 1. ИК-спектры нанокремнезема: исходного (1) и после модифицирования вазелиновым маслом в воздушной газовой среде в течение: 1 (2) и 5 ч (3) при комнатной температуре и 5 ч при $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ (4).

Рассчитанная из ИК-спектра для образца после 1 ч модифицирования при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ степень покрытия поверхности составила 0,55 и далее оставалась практически без изменений (табл.1). Повышение температуры в реакторе до $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ привело к повышению степени покрытия поверхности нанокремнезёма вазелиновым маслом лишь до 0,75.

Таблица 1. Зависимость степени покрытия поверхности нанокремнезёма вазелиновым маслом от времени модифицирования при разных температурах

$t, ^{\circ}\text{C}$	20					95				
$\tau, \text{ч}$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Θ	0,55	0,55	0,55	0,60	0,56	0,62	0,65	0,65	0,74	0,75

Модифицирование нанокремнезема вазелиновым маслом в атмосфере гексана происходит значительно эффективнее (рис.2).

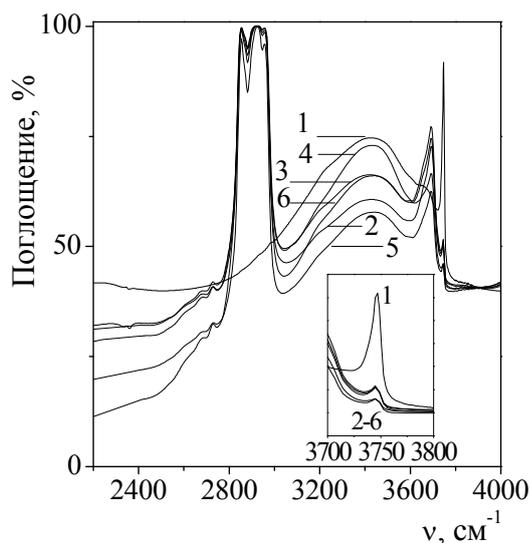


Рис. 2. ИК-спектры нанокремнезема: исходного (1) и после модифицирования вазелиновым маслом в воздушно-гексановой газовой среде в течение 1–5 ч (2–6).

При комнатной температуре уже через 1 ч значение θ составило 0,9, а через четыре часа достигло значения 0,95 (табл. 2), т.е. поверхность нанокремнезёма является практически полностью покрытой вазелиновым маслом.

Таблица 2. Зависимость степени покрытия поверхности нанокремнезёма вазелиновым маслом в атмосфере гексана от времени модифицирования при 20 °С

τ , ч	1	2	3	4
Θ	0,91	0,90	0,95	0,95

Движущей силой процесса ГССАМ выступают два явления – ослабление взаимодействия между молекулами модификатора, находящимися в конденсированном состоянии, в результате их сольватации и действие адсорбционного потенциала поверхности [4]. По формуле (1) была рассчитана энергия взаимодействия вазелинового масла с поверхностью нанокремнезема, которая составила 23,7 кДж/моль, что превышает среднюю энергию дисперсионного взаимодействия между молекулами предельных углеводородов, которая обычно составляет 10–15 кДж/моль [11]). В случае высокомолекулярных соединений – олигомеров и полимеров – сольватация приводит к набуханию макромолекул, сегменты которой приобретают подвижность и начинают мигрировать по поверхности нанокремнезёма [12].

На подвижность молекул может также влиять температура. Из приведённых данных можно заключить, что из двух факторов (нагревание и сольватация), которые существенно влияют на адсорбционное модифицирование нанокремнезёма, второй оказался намного эффективнее. Возможной причиной более низкой эффективности действия температуры на процесс модифицирования может быть то обстоятельство, нагревание, как правило, приводит к снижению адсорбции [13], поэтому влияние этого фактора неоднозначно.

Из ИК-спектров для образца с максимальной степенью покрытия поверхности (0,95) был рассчитан параметр p , который представляет собой отношение числа звеньев макромолекул, непосредственно участвующих во взаимодействии с активными центрами поверхности, к общему содержанию звеньев в слое модификатора [14]. Расчёт проводился следующим образом. Исходя из того, что одна $-\text{CH}_2$ -группа модификатора взаимодействует с одной свободной силанольной группой

($\alpha_{\text{ОН}}=0,62$ ммоль/г) их общее число равно: $0,62 \text{ ммоль/г} \times 0,95 = 0,59$ ммоль на 1 г сорбента или на 200 мг масла. Поскольку масса 1 ммоль $-\text{CH}_2-$ групп равна 14 мг, то 200 мг содержат 14,3 ммоль. Отсюда $p = 0,59 : 14,3 = 0,04$. Это означает, что с поверхностью взаимодействует лишь 4 звена $-\text{CH}_2-$ из 100 или каждое 25-е звено. Отметим, что при монослойном покрытии параметр p составил 0,36 для ПВП и 0,14 для ПОЭ [15, 16].

Если принять, что в среднем молекулярная масса молекул вазелинового масла составляет 175 ± 30 Да, то она содержит примерно 13 звеньев. Отсюда можно заключить, что в полученных образцах на одну свободную силанольную группу приходится две молекулы вазелинового масла.

Выводы

1. На примере вазелинового масла показано, что газофазное сольватостимулированное адсорбционное модифицирование является эффективным способом создания на поверхности нанокремнезёма монослойного покрытия из неполярных веществ. В перспективе это позволит регулировать его фармакологические свойства.

2. Из двух факторов, способствующих протеканию процесса адсорбционного модифицирования вазелиновым маслом, – нагревания и сольватации – второй оказался значительно эффективнее.

3. Возмущённые в результате взаимодействия с молекулами предельных углеводов вазелинового масла поверхностные силанольные группы проявляются в ИК-спектре в виде интенсивной узкой полосы поглощения с максимумом 3695 см^{-1} .

Литература

1. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния / Под ред. А.А. Чуйко. – К.: Наук. думка, 2003. – 416 с.
2. Силікс – сучасний препарат еферентної терапії / О.О. Чуйко, К.В. Куришук, О.О. Пентюк, М.Б. Луцюк, О.І. Бондарчук. – К.: ЗАТ "Біофарма", 2005. – 40 с.
3. Лекарственные средства. В 2 т. / Сост.: Машковский М.Д. – 13-е изд. – Харьков: Торсинг, 1997. – 1152 с.
4. Воронин Е.Ф., Носач Л.В., Гунько В.М. Газофазное сольватостимулированное адсорбционное модифицирование наноразмерного кремнезёма нелетучими органическими соединениями. – Поверхность, 2010. – №2 (17). – С. 221-243.
5. Носач Л.В. Особливості взаємодії деяких біологічно активних сполук та полімерів з поверхнею високодисперсного кремнезему: Автореф. дис. ... канд. хім. наук: 01.04.18 / Ін-т. хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України. – К., 2007. – 20 с.
6. Hair M.L. Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry. – N.Y., Marcell Dekker, 1967. – 258 p.
7. Бранд Дж., Эглинтон Г. Применение спектроскопии в органической химии. – М.: Мир, 1967. – 280 с.
8. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений. – М.: Наука, 1972. – 459 с.
9. Термины в фармакологии и медицине. Словарь. / И.С.Чекман, В.А.Туманов, Н.А.Горчакова, О.К.Усатенко. – К.: Вищ. шк., 1989. – 208 с.
10. Киселёв А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. – М.: Высш. шк., 1986. – 360 с.
11. Тагер А.А. Физикохимия полимеров, – М.: Химия, 1968. – 545 с.
12. Gun'ko V.M., Voronin E.F., Nosach L.V., Pakhlov E.M., Guzenko N.V., Leboda R., Skubiszewska-Zięba J. Adsorption and migration of poly(vinyl pyrrolidone) at a surface of fumed silica. – Adsorption Science & Technology, 2006. – V. 24, N 2. – P. 143-157.

13. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. (Поверхностные явления и дисперсные системы): Учебник для вузов. – М.: Химия, 1982. – 400 с.
14. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел: Пер.с англ. / Под ред. Г.Парфита, К.Рочестера. – М.: Мир, 1986. – 488 с.
15. Gun'ko V.M., Voronin E.F., Zarko V.I., Goncharuk E.V., Turov V.V., Pakhovchishyn S.V., Pakhlov E.M., Guzenko N.V., Leboda R., Skubiszewska-Zięba J., Janusz W., Chibowski S., Chibowski E., Chuiko A.A. Interaction of poly(vinylpyrrolidone) with fumed silica in dry and wet powders and aqueous suspensions. – Colloids & Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2004. – V. 233. – P.63-78.
16. Voronin E.F., Gun'ko V.M., Guzenko N.V., Pakhlov E.M., Nosach L.V., Leboda R., Skubiszewska-Zięba J., Malysheva M.L., Borysenko M.V., Chuiko A.A. Interaction of poly(ethylene oxide) with fumed silica. – Journal of Colloid and Interface Science. – 2004. – V. 279. – P. 326-340.

ГАЗОФАЗНЕ СОЛЬВАТО-СТИМУЛЬОВАНЕ АДСОРБЦІЙНЕ МОДИФІКУВАННЯ НАНОКРЕМНЕЗЕМУ ВАЗЕЛІНОВИМ МАСЛОМ

Л.В. Носач

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, nosachlv@ukr.net*

Шляхом газофазного сольвато-стимульованого адсорбційного модифікування на поверхні нанорозмірного кремнезему одержано моношарове покриття із неполярної речовини – вазелінового масла. У майбутньому таке модифікування дозволить регулювати фармакологічні властивості ентеросорбентів на основі нанокремнезему. Показано, що із двох чинників, які сприяють процесу адсорбційного модифікування вазеліновим маслом, – нагрівання та сольватація – другий є значно ефективнішим. Встановлено, що в ІЧ-спектрі нанокремнезему смуга поглинання з максимумом 3750 см^{-1} , яка характеризує поверхневі вільні силанольні групи, внаслідок їх дисперсійних взаємодій з молекулами вазелінового масла зміщується на 55 см^{-1} до значення 3695 см^{-1} .

GAS-PHASE SOLVATE-STIMULATED ADSORPTION MODIFYING OF NANOSILICA WITH LIQUID PARAFFIN

L.V. Nosach

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,
17 General Naumov Str. Kyiv, 03164, Ukraine, nosachlv@ukr.net*

By gas-phase solvate-stimulated adsorption modifying, a monolayer coating with non-polar substances - liquid paraffin has been obtained on nanosilica surface. In the future, this modification let it possible to regulate the pharmacological properties of enterosorbents based on nanosilica. It has been shown that among two factors promoting the process of adsorption modifying with liquid paraffin (heating and solvation) - the latter is much more effective. The band with a maximum absorption at 3750 cm^{-1} , in the IR spectra of nanosilica which characterizes surface free silanol groups, due to their dispersive interactions with molecules of liquid paraffin has been found to be shifted by 55 cm^{-1} to a value of 3695 cm^{-1} .